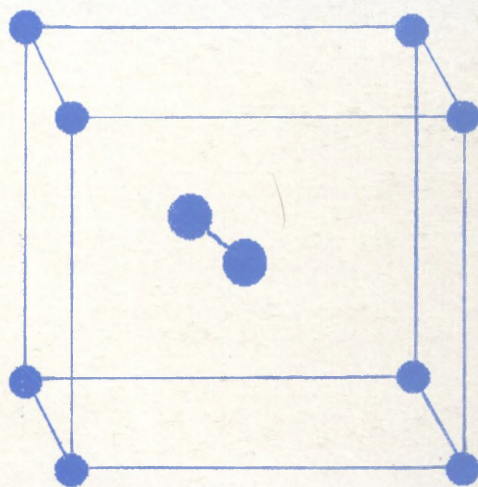


**Czesław Kajtoch**

**Badania własności  
elektrycznych i termicznych  
polikrystalicznego  
 $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$**





**BADANIA WŁASNOŚCI  
ELEKTRYCZNYCH I TERMICZNYCH  
POLIKRYSTALICZNEGO  
 $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$**

**Wyższa Szkoła Pedagogiczna  
im. Komisji Edukacji Narodowej  
w Krakowie**

**Prace Monograficzne nr 201**

**CZESŁAW KAJTOCH**

**BADANIA WŁASNOŚCI  
ELEKTRYCZNYCH I TERMICZNYCH  
POLIKRYSTALICZNEGO  
 $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$**

**KRAKÓW 1995**

**Wydawnictwo Naukowe WSP**

## Recenzenci

Dr hab. Ryszard Poprawski  
Prof. dr hab. inż. Józef Żmija

© Copyright by Wydawnictwo Naukowe WSP, Kraków 1995

ISBN 83-86841-10-9  
ISSN 0239-6025

Wydawnictwo Naukowe WSP. Kraków, ul. Karmelicka 41  
Zam. 39/95

## Spis treści

1. Przesłanki doświadczalne z obszaru przejściowego fazy paraelektrycznej rzutujące na obraz ferroelektrycznych przejść fazowych w materiałach o strukturze perowskitu	7
2. Cel pracy i wybór materiału badawczego	12
3. Metodyka badań	15
3.1. Badania dylatometryczne	16
3.2. Badania kalorymetryczne	17
3.3. Badania mikrostrukturalne	17
3.4. Badania elektryczne	17
4. Wyniki badań polikrystalicznego $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$	19
4.1. Ogólna charakterystyka badanego materiału	21
4.2. Wnioski dotyczące obszaru przejściowego fazy paraelektrycznej i powstającej w nim polaryzacji dipolowej	28
4.3. Wpływ technik pomiarowych na uzyskiwane obserwacje doświadczalne w obszarach przejść fazowych	34
4.4. Wpływ podstawień Sn w podsieci B na polaryzację i inne wielkości fizyczne oraz na charakter paraferroelektrycznego przejścia fazowego	43
4.5. Zanik procesu kooperatywnego, dalekozasięgowego oddziaływania dipoli elektrycznych na rzecz zachowań szklistych	51
4.6. Badania częstotliwościowe przenikalności elektrycznej	60
4.7. Przewodnictwo elektryczne i efekt PTC	63
4.8. Wprowadzenie parametru przejścia fazowego na bazie polaryzacji dipolowej	69

5. Wnioski końcowe . . . . .	74
5.1. Polaryzacja dipolowa w obszarze przejściowym fazy paraelektrycznej . . . . .	76
5.2. Obszar para-ferroelektrycznego przejścia fazowego	
5.3. Niskotemperaturowe przejścia fazowe . . . . .	78
5.4. Klasyfikacja przejść fazowych ze względu na stopień uporządkowania polaryzacji dipolowej . . . . .	79
5.5. Propozycje dalszych badań . . . . .	80
6. Streszczenie . . . . .	83
7. Literatura . . . . .	85



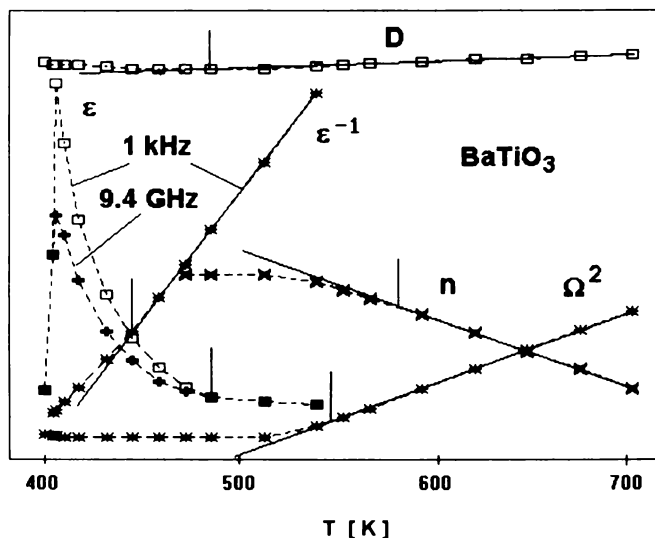
## **1. Przesłanki doświadczalne z obszaru przejściowego fazy paraelektrycznej rzutujące na obraz ferroelektrycznych przejść fazowych w materiałach o strukturze perowskitu**

Szybko rozwijająca się dziedzina fizyki, a ściślej fizyki fazy skondensowanej, do której należy fizyka ferroelektryków, i jej lawinowo rosnące, współczesne zastosowania techniczne (elektronika, lasery, nadprzewodniki, informatyka, technika kosmiczna) zmuszają do dalszych badań podstawowych tych materiałów. Celem bliższym tych badań jest pełniejsze poznanie istoty zjawisk fizycznych rządzących procesami obserwowanymi w tych materiałach. Ich efektem ma być dążenie do celu dalszego, jakim jest wykorzystanie uzyskanych w ten sposób wniosków w inżynierii materiałowej tych substancji. Zadaniem tej ostatniej jest projektowanie materiałów o zadanych własnościach fizycznych i opracowanie technologii ich uzyskiwania. Do materiałów ferroelektrycznych posiadających bardzo atrakcyjne możliwości aplikacyjne należą związki o strukturze perowskitu. Materiały te charakteryzują się dużymi wartościami odpowiednich parametrów (np. względnej przenikalności elektrycznej i współczynników elektromechanicznych) oraz możliwościami modyfikacji ich wartości. Możliwości te związane są z odstępstwami od stechiometrii składu, z występującymi defektami sieci krystalicznej oraz z uzyskiwaniem ich roztworów stałych. Roztwory te uzyskiwane są w szerokim zakresie składów, zarówno w układach ferroelektryk-ferroelektryk jak i w układach ferroelektryk-nieferroelektryk. Realizacja pierwszego z wyżej wymienionych celów jest najbardziej efektywna w przypadku materiałów o stosunkowo dobrze poznanych własnościach

fizycznych. Z tego powodu często wykorzystywanym materiałem wyjściowym jest tytanian baru  $\text{BaTiO}_3$  (BT) – modelowy ferroelektryk o strukturze perowskitu. Jego wieloletnie badania ograniczały się głównie do wąskiego przedziału temperatur w pobliżu temperatury para-ferroelektrycznego przejścia fazowego.

Uzyskiwane początkowo wyniki sugerowały występowanie w tym materiale para-ferroelektrycznego przejścia fazowego typu przemieszczenia. Powstanie stanu ferroelektrycznego wiązano głównie z przesunięciem ferroaktywnego jonu Ti, który zajmuje centralne położenie w komórce elementarnej perowskitu. Prowadzone w ostatnich latach badania rentgenowskie [1, 2], neutronograficzne [3], dylatometryczne [4], optyczne [5, 6], ramanowskie [7] i dielektryczne [8] tytanianu baru w temperaturach dużo wyższych od temperatury para-ferroelektrycznego przejścia fazowego zasugerowały konieczność zmiany poglądów dotyczących charakteru przejścia fazowego w BT. Przedstawione na rysunkach 1 i 2 wyniki powyższych badań (odchylenia od liniowości obserwowane w temperaturowych zależnościach: kwadratu częstości –  $\Omega^2$  i tłumienia miękkiej mody ferroelektrycznej – D, względnej rozszerzalności liniowej –  $\Delta l/l_0$ , współczynnika załamania – n oraz pojawienie się dyspersji częstotliwościowej względnej przenikalności elektrycznej –  $\epsilon$ ) zasugerowały przyjęcie w BT oraz w innych materiałach o strukturze perowskitu obszaru przejściowego fazy paraelektrycznej (tzw. obszaru „cross-over” [7]). Obszar ten charakteryzuje się zmianą zachowania materiału od typowego dla materiałów z przemianą typu przemieszczenia, z występującymi przesunięciami jonów centralnych (Ti), do typowego dla materiałów, w których zachodzi przemiana typu porządek-nieporządek. Powyższa zmiana została powiązana z tworzeniem się w tym przedziale (poniżej 620 K) dipoli elektrycznych (ewentualnie obszarów polarnych), ich wzrostem, a następnie z ich porządkowaniem w obszarze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego. Przedstawione wnioski wiążą się ze zmianą interpretacji przejścia fazowego w BT. Obecnie przyjmuje się, że jest to przejście typu porządek-nieporządek z dodatkowym, wtórnym wkładem typu przemieszczenia. Świadczą o tym takie fakty, jak: obserwowane w badaniach rentgenowskich względne przesunięcia jonów Ti oraz O i Ba powyżej

$T_C$ , a także obserwowany w materiałach polikrystalicznych skok rozmiarów liniowych próbki w obszarze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego.



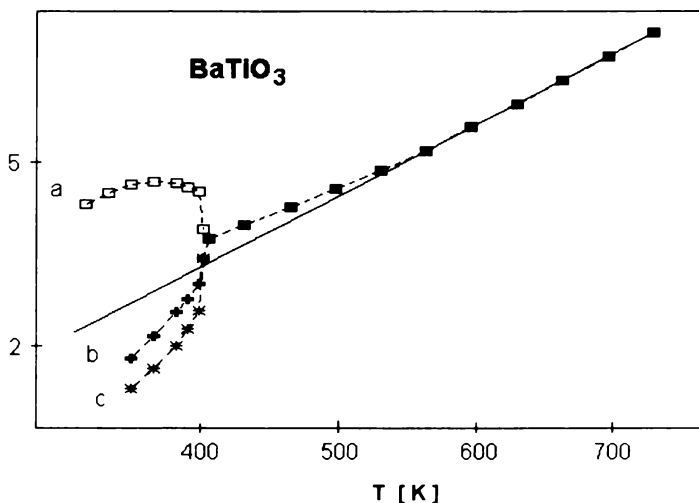
**Rys. 1.** Odchylenia od wysokotemperaturowych, prostoliniowych zależności: kwadratu częstości miękkiej tryby –  $\Omega^2$  [3], tłumienia tej tryby –  $\Delta$  [9], współczynnika załamania światła –  $n$  [5, 6] i odwrotności względnej przenikalności elektrycznej –  $\epsilon^{-1}$  [8], oraz zanik dyspersji częstotliwościowej w pomiarach  $\epsilon$  [10] w obszarze przejściowym fazy paraelektrycznej czystego tytanianu baru

**Fig. 1.** Deviation of linear dependencies of frequency-squared of soft-mode –  $\Omega^2$  [3], damping of this mode –  $D$  [9], index of refraction –  $n$  [5,6] and inverse of relative electric permittivity –  $\epsilon^{-1}$  [8], from the high-temperature course and the decay of frequency-dispersion in  $\epsilon$  – measurements [10] in the cross-over region of barium titanate

Przedstawione wyżej fakty mają istotny wpływ na analizę zjawisk zachodzących w obszarach para-ferroelektrycznego i ferro-ferroelektrycznych przejść fazowych. Doprowadziło to do zaproponowania przez Comesa i Lamberta [1] modelu, według którego w obszarze przejściowym fazy paraelektrycznej powstają dipole elektryczne wskutek przesunięcia jonów centralnych Ti w kierunkach  $\langle 111 \rangle$ . Dynamiczny charakter tych dipoli oraz duża ruchli-

wość jonów sieci krystalicznej w wysokich temperaturach związane są z silnymi, lokalnymi polami elektrycznymi i naprężeniami mechanicznymi, które uniemożliwiają orientację tych dipoli w zewnętrznym polu elektrycznym. Wyniki badań monokryształu BT w zewnętrznym polu elektrycznym i przy naprężeniu mechanicznym [11] przedstawia rys.2 .

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



**Rys. 2.** Termiczna rozszerzalność tytanianu baru podczas chłodzenia dla: próbki swobodnej – a, próbki z przyłożonym w kierunku pomiarowym naprężeniem  $p = 1$  MPa – b, próbki z wyżej wymienionym naprężeniem i prostopadłym polem elektrycznym o natężeniu  $E = 2 \cdot 10^5$  V/m – c [4]

**Fig. 2.** 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  $E = 2 \cdot 10^5$  V/m perpendicular to the stress direction [4]

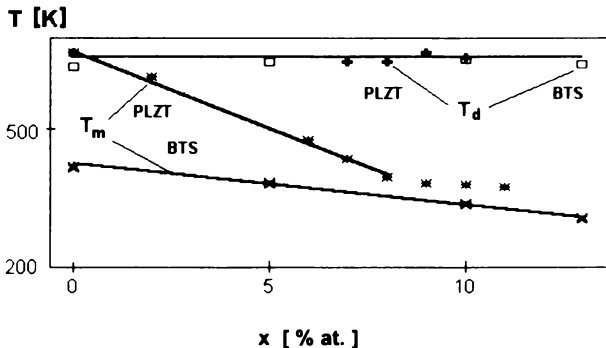
Wynika z niego, że omawiany wyżej obszar przejściowy fazy paraelektrycznej nie jest podatny na działanie powyższych czynników zewnętrznych. Powstaje pytanie czy obszar ten jest równie niewrażliwy na inne czynniki, np. strukturalne. W tym celu autor przeprowadził bardzo obszerne badania dylatometryczne, kalory-

metryczne, rentgenowskie, dielektryczne i elektryczne oraz obserwacje mikrostruktury próbek  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  (w skrócie BTS-x), których wyniki zostaną przedstawione w niniejszej pracy.

Najbardziej istotną jest jednak 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. Istotnym jest też udzielenie odpowiedzi na pytanie o możliwości modyfikacji tych własności, jak również próba wprowadzenia prostego kryterium klasyfikacji materiałów ferroelektrycznych.

## 2. Cel pracy i wybór materiału badawczego

Przeprowadzone przez autora obszerne badania dylatometryczne, będące jednymi z podstawowych badań służących do oceny materiału badawczego, potwierdziły istnienie, w obszarze przejściowym fazy paraelektrycznej, dynamicznych obszarów polarnych w kilku materiałach ferroelektrycznych o strukturze perowskitu (BT, BTS-x, PCN, PCT, PZT). We wszystkich tych materiałach początek obszaru przejściowego fazy paraelektrycznej przypadał na temperaturę ok. 620 K. Badania wykazały niezależność tego obszaru od koncentracji nieferroaktywnych podstawień Sn w podsieci B w polikrystalicznym BTS. Podobne wnioski uzyskane z pomiarów współczynnika załamania światła zostały przedstawione w literaturze [12] dla PLZT. Analogicznie jak w badanym przez autora BTS, obserwowano tam temperaturę  $T_d$



**Rys. 3.** Zależności temperatur:  $T_d$  i  $T_m$  od koncentracji La dla x/65/35 PLZT [12] oraz od koncentracji Sn dla  $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$  (w skrócie BTS) [4]

**Fig. 3.** The dependencies of temperatures  $T_d$  and  $T_m$  on concentration of La for x/65/35 PLZT [12] and on concentration Sn for  $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$  (BTS) [4]

równą ok. 620 K, w której rozpoczynał się proces powstawania polaryzacji szklistej  $P_d$ . Temperatura  $T_d$  była niezależna od stopnia koncentracji La w podsieci A (rys.3). Podobną wartość  $T_d$  obserwował autor przy pomiarach dylatometrycznych kilku innych materiałów ferroelektrycznych o strukturze perowskitu. Można więc przyjąć z dużą dozą prawdopodobieństwa, że obszar przejściowy fazy paraelektrycznej jest względnie niezależny od koncentracji izomorficznych (lub prawie izomorficznych), ferroaktywnych i nieferroaktywnych podstawień zarówno w podsieci A jak i w podsieci B materiałów ferroelektrycznych o strukturze perowskitu. Dopiero badania para-ferroelektrycznego przejścia fazowego zarówno w BTS jak i w PLZT wykazały silny wpływ podstawień Sn w BTS i La w PLZT (dla koncentracji do kilku procent molowych) na liniowe obniżenie średniej temperatury tego przejścia fazowego  $T_m$ . Wszystko to świadczy o różnicach w charakterze zjawisk występujących w obszarze przejściowym fazy paraelektrycznej i obszarach ferroelektrycznych przejść fazowych w tych materiałach.

Powstają następujące pytania:

- jakiego charakteru są różnice wpływu wyżej wymienionych podstawień na własności fizyczne materiałów ferroelektrycznych w fazach: paraelektrycznej i ferroelektrycznej oraz w obszarach przejść fazowych,

- w jakim stopniu obszar przejściowy fazy paraelektrycznej wpływa na charakter para-ferroelektrycznego przejścia fazowego,

- jakie parametry można wykorzystać do oceny i ewentualnej klasyfikacji charakteru przejść fazowych w tych materiałach,

- jakie możliwości aplikacyjne wynikają z rozwiązania przedstawionej wyżej problematyki,

Ze względu na bardzo obszerny zakres postawionych wyżej problemów ograniczono tematykę niniejszej pracy do następujących głównych celów:

- 1) ocena materiału badawczego przez określenie wpływu nieferroaktywnych podstawień Sn w podsieci B na własności fizyczne obserwowane w fazie paraelektrycznej i ferroelektrycznej ferroelektryka BTS,

- 2) zbadanie wpływu koncentracji Sn na własności dielektryczne BTS w obszarze przejściowym fazy paraelektrycznej (przez

analizę polaryzacji dipolowej i przewodnictwa elektrycznego) oraz w obszarach para-ferroelektrycznych przejść fazowych i w fazach ferroelektrycznych (przez analizę polaryzacji pozostałej i przewodnictwa elektrycznego z efektem PTC włącznie),

3) wybór wielkości fizycznej, która byłaby parametrem charakteryzującym przemianę fazową oraz umożliwiłaby charakterystykę przejścia fazowego (w pracy wybrano polaryzację dipolową i stopień jej uporządkowania do zdefiniowania polaryzacyjnego parametru przejścia fazowego).

Dla tak sprecyzowanej tematyki badawczej wybrano tytanian baru z podstawieniami cyny w podsieci B. BTS-x jest znakomitym materiałem do tego typu analizy. W zależności od koncentracji cyny wykazuje on przejścia fazowe od ostrych (czysty BT), przez rozmyte ( $0 < x < 0.15$ ) aż do zachowania szklistego ( $x > 0.15$ ). Jako uzupełniające zostaną też przedstawione niektóre wyniki badań materiałów z typowym zachowaniem szklistym jak np.  $\text{Pb}(\text{Cd}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PCN). Badane materiały zostały uzyskane przez autora w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach (PCN) oraz w Instytucie Fizyki i Informatyki WSP w Krakowie oraz w Zakładach Ceramicznych – Hermsdorf – Niemcy (BTS).



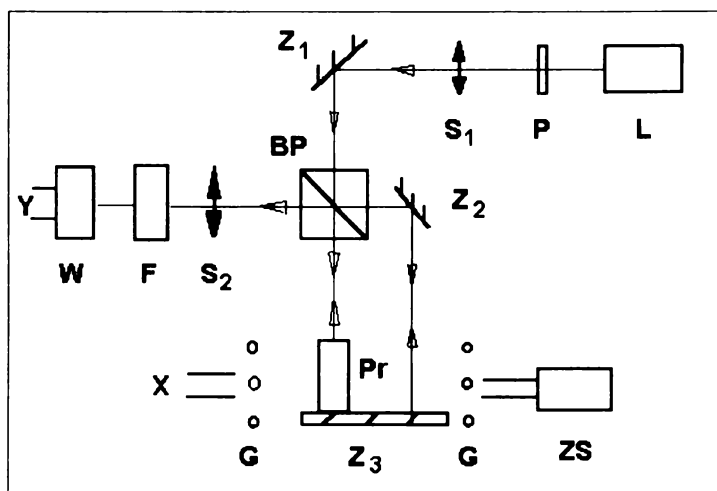
### 3. Metodyka badań

W celu realizacji zadań postawionych w poprzednim rozdziale postanowiono wykorzystać różnego rodzaju metody, które umożliwiłyby jak najbardziej wszechstronną analizę zjawisk występujących w badanych materiałach. Jak wykazały wcześniejsze badania autora materiały ferroelektryczne są bardzo podatne na działanie czynników zewnętrznych (pole elektryczne, naprężenia mechaniczne) w fazach ferroelektrycznych i w obszarach przejść fazowych [4]. Dlatego też metody te zostały podzielone na dwie grupy. Pierwszą z nich nazwano umownie metodami próbki quasi-swoobodnej i należą do niej metody, w których nie stosuje się zewnętrznego pola elektrycznego i naprężeń mechanicznych (pomiarów dylatometrycznych i kalorymetrycznych) lub wartości natężenia przykładowego pola elektrycznego są bardzo małe (dynamiczne i statyczne pomiarów względnej przenikalności elektrycznej oraz pomiarów przewodnictwa elektrycznego). Drugą grupę stanowią metody silnie ingerujące elektrycznie i mechanicznie w strukturę próbki (pomiarów polaryzacji indukowanej i pozostałej oraz pomiarów dylatometrycznych deformacji indukowanej). Do grupy tej zaliczono również pomiarów prądu piroelektrycznego ze względu na proces polaryzowania próbki przed pomiarem. Proces ten może w istotny sposób zmienić stan badanego materiału.

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 substancjach. Poniżej zostaną w skrócie przedstawione niektóre informacje o zastosowanych tu metodach badawczych.

### 3.1. Badania dylatometryczne

Termiczne pomiary rozszerzalności liniowej [13] wykonano przy pomocy automatycznie sterowanego stanowiska wykorzystując metodę interferometryczną. Metoda ta umożliwia badanie próbek o długościach od  $10^{-3}$  m do  $10^{-2}$  m z dokładnością bezwzględną rzędu  $10^{-8}$  m. Pomiary prowadzono w zakresie temperatur od ok. 100K do ok. 850K. Stanowisko, którego schemat ideowy przedstawia rysunek 4, umożliwiało 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 [14].



**Rys. 4.** Schemat interferencyjnego dylatometru (laser – L, polaryzator – P, soczewki –  $S_1$  do  $S_2$ , zwierciadła –  $Z_1$  do  $Z_3$ , bipryzmat – BP, fotopowielacz – F, wzmacniacz – W, próbka – Pr, grzałka – G, sterowany komputerem zasilacz sieciowy – ZS, wyjścia na rejestrator – X, Y) [4]

**Fig. 4.** Interference dilatometer scheme (L – laser, P – polarimeter,  $S_1, S_2$  – lenses,  $Z_1 - Z_3$  – mirrors, BP – biprism, F – fotomultiplier, W – amplifier, Pr – sample, G – heater, ZS – power supply, XY – recorder outputs [4])

### **3.2. Badania kalorymetryczne**

Pomiary kalorymetryczne polikrystalicznego BTS w zakresie od ok. 280K do 720K przeprowadzono metodą DSC w MLU Halle-Wittenberg wykorzystując automatyczne stanowisko firmy Helwet-Packard. Przeprowadzono też analizę DTA [15] obszaru przejściowego fazy paraelektrycznej polikrystalicznych próbek BTS otrzymanych półceramiczną metodą [16]. Dla tych ostatnich powtórzono pomiary wykorzystując kalorymetr skaningowy Unipan typ 606. Próbkę o masach  $1.5 \cdot 10^{-4}$  kg –  $2 \cdot 10^{-4}$ kg ogrzewano z prędkością 2 K/min.

### **3.3. Badania mikrostrukturalne**

W ramach tych badań 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 stopni do 80 stopni z odstępem 0.1 stopnia. Następnie do analizy składu fazowego i analizy zmian parametrów komórki elementarnej wybrano linie (200) oraz (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.

### **3.4. Badania elektryczne**

Wstępnie przeprowadzono w temperaturze pokojowej obserwacje struktury domenowej wytrawionych próbek polikrystalicznych BTS. Do pomiarów względnej przenikalności elektrycznej wykorzystano automatyczny mostek pojemności HP 4270A w zakresie częstotliwości od 1 kHz do 1MHz 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 –

stratności –  $\text{tg}\delta$ , rezystancja –  $R$ , impedancja –  $Z$  i dobroć układu –  $Q$ . Powyższe pomiary wykonywano z szybkością zmian temperatury (podczas grzania lub chłodzenia) nie przekraczającą  $3\text{K}/\text{min}$  co gwarantowało utrzymanie gradientu temperatury w próbce nie przekraczającego  $1\text{K}$ . Pomiary przewodnictwa elektrycznego przeprowadzono za pomocą, skonstruowanego we własnym zakresie, automatycznego stanowiska pomiarowego przykładając pola rzędu  $100\text{V}/\text{m}$ .

W drugiej grupie pomiarowej stosowano metody powiązane z przykładaniem do próbki pól elektrycznych o wartości natężenia rzędu ( $10^5 - 10^6$ )  $\text{V}/\text{m}$ . Przy pomiarach prądu piroelektrycznego stosowano szybkości grzania przekraczające wartości  $10\text{K}/\text{min}$ . Podobne wartości natężenia zewnętrznego pola elektrycznego stosowano przy zdejmowaniu pętli histerezy dielektrycznej i przy badaniu deformacji indukowanej (w układzie E-P-s).

Pomiary czasowe wykonywano dla (uprzednio wygrzanych w temperaturze  $720\text{K}$ ) próbek schładzanych do temperatury pomiarowej i utrzymywanych w niej za pomocą automatycznego układu stabilizującego temperaturę próbki z dokładnością do  $0.03\text{K}$ . Uzyskane wyniki przedstawiano w skali logarytmicznej co umożliwiło wyznaczenie przedziałów o określonych wartościach stałych czasowych.

#### 4. Wyniki badań polikrystalicznego $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$

W rozdziale tym zostaną przedstawione wyniki badań polikrystalicznego  $\text{BTS-x}$  ( $x=0, \dots, 0.30$ ). Badania te wykonano różnymi metodami pomiarowymi mającymi na celu uzyskanie odpowiedzi na postawione w rozdziale 2 pytania i osiągnięcie założonych tam celów prezentowanej pracy.

Powstawanie polaryzacji dipolowej ma podstawowe znaczenie dla analizy własności dielektrycznych  $\text{BTS}$ . Wiąże się ono ściśle z obszarem przejściowym fazy paraelektrycznej. Zamrażanie tej polaryzacji uzależnione jest od stopnia nieferroaktywnych podstawień  $\text{Sn}$  w miejsce jonów  $\text{Ti}$  w polikrystalicznym  $\text{BTS}$ . Rosnącej koncentracji  $\text{Sn}$  towarzyszy obniżanie temperatury przejścia do fazy ferroelektrycznej. Dlatego badania i analizę zachowania się materiału rozpoczęto od pomiarów wysokotemperaturowych. Pod pojęciem tym należy tu rozumieć pomiary wykonywane od temperatur znacznie przekraczających temperaturę para-ferroelektrycznego przejścia fazowego oraz leżących powyżej obszaru przejściowego fazy paraelektrycznej (praktycznie powyżej  $700\text{K}$ ). Ze względu na słabą reakcję  $\text{BTS}$  (dynamicznych obszarów polarnych) na czynniki zewnętrzne w tym obszarze przedstawiono głównie wyniki badań dylatometrycznych i kalorymetrycznych, które ze względu na swą czułość i uniwersalność (metody nie ingerujące w strukturę próbki) dają najlepszy obraz badanego materiału i gwarantują „czystość” odpowiedzi próbki. Dla obszaru przejściowego fazy paraelektrycznej przedstawiono też wyniki badań przewodnictwa elektrycznego, które nie powinno w istotny sposób zależeć od koncentracji nieferroaktywnych podstawień. Jony  $\text{Sn}$  powinny jednak nieznacznie wpływać na wartość energii aktywacji w tym

obszarze. Pomiary te przeprowadzono też ze względu na występowanie w BTS efektu PTC.

W rozdziale tym zostanie również przedstawiony wpływ technik pomiarowych i historii próbki na uzyskiwane wyniki eksperymentalne. Na przykładzie BTS-0.05 omówiony będzie wpływ silnego pola elektrycznego na rozdział ferroelektrycznych faz R, O i T oraz indukowanie nim dodatkowego przejścia fazowego niewidocznego przy badaniach metodami nieingerującymi. Dodatkowo przedstawione zostaną wyniki temperaturowych badań względnej przenikalności elektrycznej dla próbek „starych” i odmładzanych przez wygrzewanie w temperaturach leżących powyżej obszaru przejściowego fazy paraelektrycznej (ok. 620 K), a więc gwarantujących umiejscowienie początku procesu w obszarze pozbawionym obszarów polarnych. Zostanie też przedstawione dopasowanie otrzymanych wyników do prawa Curie-Weissa i do postaci wykładniczej charakteryzującej materiał o rozmytym przejściu fazowym [17].

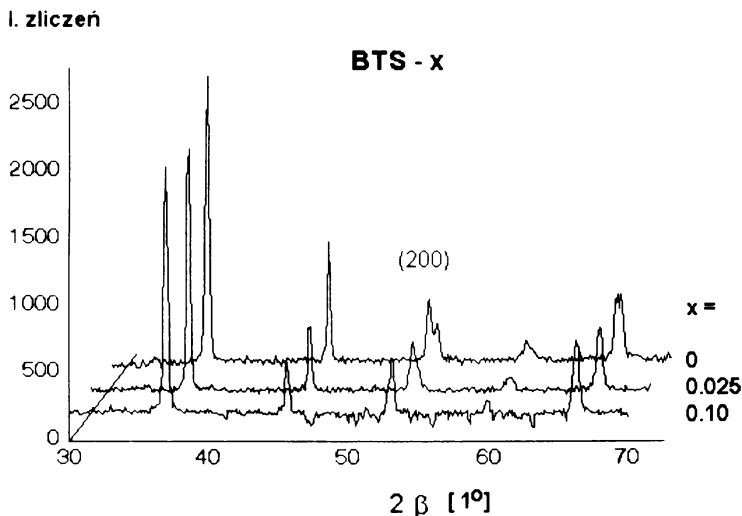
Uzyskane wnioski z badań w obszarze przejściowym fazy paraelektrycznej pozwolą na wyznaczenie powstającej w nim polaryzacji dipolowej i określenie jej związku z pojawiającymi się efektami szklistymi przy wzroście koncentracji nieferroaktywnych podstawień Sn (hipoteza szkła dipolowego). Wnioski te staną się bazą dla analizy zachowań polikrystalicznego BTS w obszarze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego. W obszarze tym zostały wykonane badania metodami nie ingerującymi: dylatometryczne, kalorymetryczne i pomiary przewodnictwa elektrycznego oraz silnie wpływającymi na zachowanie próbki: badania polaryzacji pozostałej i pętli histerezy elektrycznej.

Następnie zostaną przedstawione wyniki badań zmiennoprądowego przewodnictwa elektrycznego jako baza do określenia możliwości stymulowania własności elektrycznych i półprzewodnikowych oraz efektu PTC w materiale ferroelektrycznym z nieferroaktywnymi podstawieniami w podsieci B.

Rozdział kończą rozważania dotyczące wprowadzenia parametru przejścia fazowego jako stopnia uporządkowania polaryzacji dipolowej poniżej temperatury para-ferroelektrycznego przejścia fazowego.

## 4.1. Ogólna charakterystyka badanego materiału

Synteza polikrystalicznych próbek BTS odbywała się w temperaturze ok. 1200 K, a 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%.



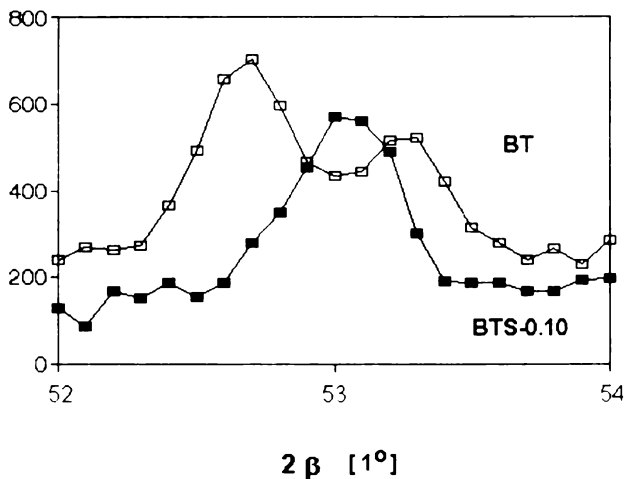
**Rys. 5.** Dyfraktogramy polikrystalicznych próbek: BT, BTS-0.025 i BTS-0.10 w temperaturze pokojowej ( $\beta$  – kąt Bragga)

**Fig. 5.** Diffraction patterns for polycrystalline samples: BT, BTS-0.025 and BTS-0.10 in room temperature ( $\beta$  – Bragg angle)

Następnie przeprowadzono badania rentgenowskie w temperaturze pokojowej, które potwierdziły dobrą czystość uzyskanych materiałów. Rysunek 5 przedstawia uzyskane dyfraktogramy rentgenowskie dla polikrystalicznych próbek BTS-x ( $x=0, 0.025, 0.10$ ). Uzyskane dla „czystego” BT wyniki są zgodne z danymi literaturowymi [18, 19].

W celu przeanalizowania składu fazowego wybrano dobrze wykształconą linię (200). Jej profil w temperaturze pokojowej dla BT i BTS-0.10 przedstawia rys. 6. Widać na nim wyraźnie rozszczepienie tej linii w czystym BT, co jest charakterystyczne dla fazy tetragonalnej (wartości zgodne z [19]). Profil tej linii dla BTS-0.10 wskazuje na występowanie fazy romboedrycznej.

#### I. zliczeń



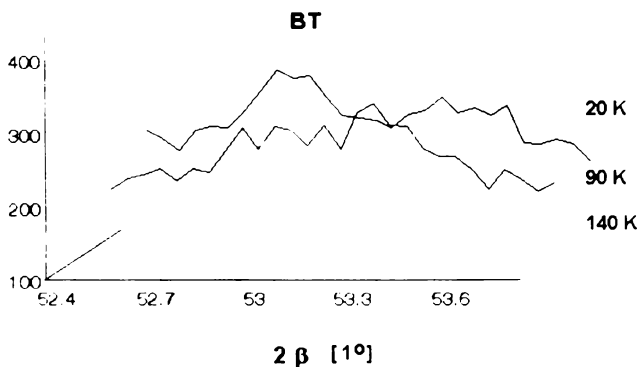
Rys. 6. Profil linii (200) dla BT i BTS-0.10 w temperaturze pokojowej

Fig. 6. Line-shape (200) for barium titanate (BT) and BTS-0.10 in room temperature

Analiza profili linii (200) dla BT (rys. 7), BTS-0.05 (rys. 8) i innych składów uzyskanych w fazach ferroelektrycznych i paraelektrycznej oraz w obszarach para-ferroelektrycznych przejść fazowych potwierdza przedstawiony w literaturze [20, 4] diagram fazowy dla BTS-x. Z obu rysunków wynika, że w obszarze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego współistnieją fazy: ferroelektryczna i paraelektryczna. Silne rozmycie i podział tej linii w BTS-0.10 poniżej temperatury para-ferroelektrycznego przejścia fazowego sugeruje również współistnienie fazy paraelektrycznej C z pozostałymi fazami ferroelektrycznymi T, O, R w temperaturze 333 K.



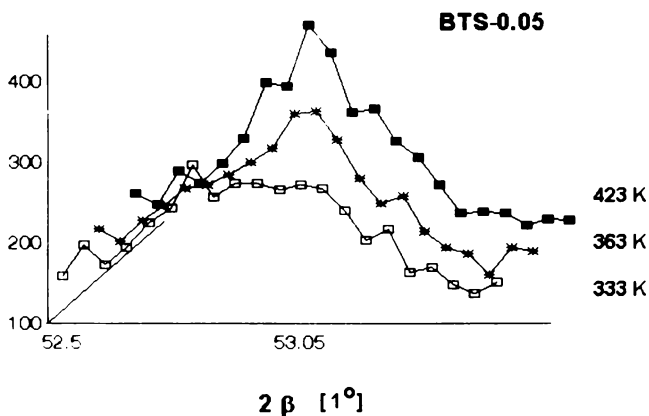
I. zliczeń



**Rys.7.** Profil linii (200) tytanianu baru (BT) w fazach: ortorombowej (295 K), tetragonalnej (363 K) i kubicznej (140 K).

**Fig.7.** Line-shape (200) for barium titanate (BT) in orthorhombic phase (295K), tetragonal phase (363K) and cubic phase (140K)

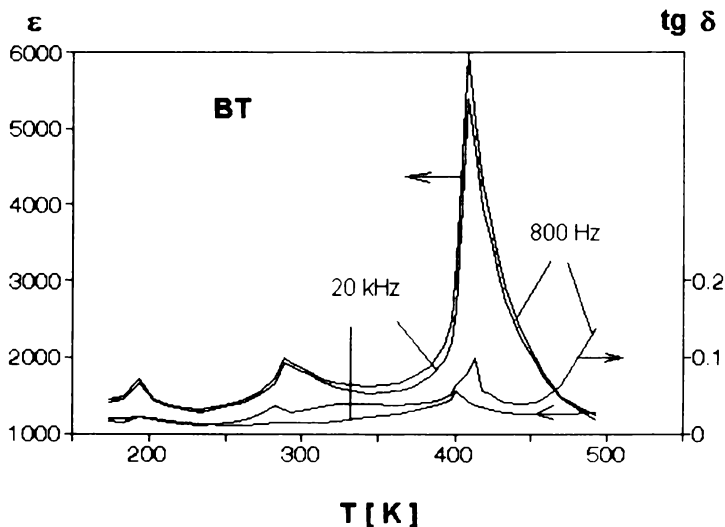
I. zliczeń



**Rys. 8.** Profil linii (200) dla BTS-0.05 w fazie paraelektrycznej (423 K) i w fazie ferroelektrycznej (363 K i 333 K)

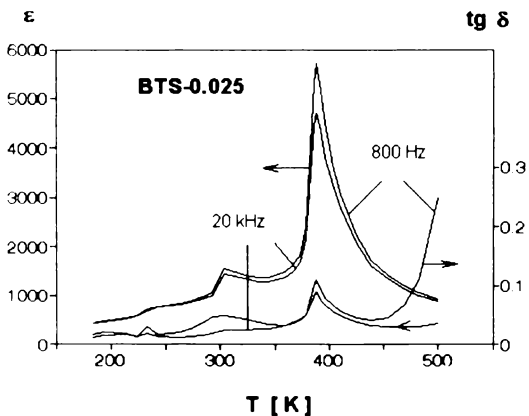
**Fig. 8.** Line-shape (200) for BTS-0.05 in paraelectric phase (423K) and in ferroelectric phase (363K and 333K)

Poniżej zostaną przedstawione wyniki temperaturowych pomiarów względnej przenikalności elektrycznej  $\epsilon$  i  $\text{tg}\delta$  przeprowadzonych podczas chłodzenia polikrystalicznych próbek BTS-x ( $x=0$  – rys. 9,  $x=0.025$  – rys. 10,  $x=0.05$  – rys. 11,  $x=0.10$  – rys. 12,  $x=0.20$  – rys. 13,  $x=0.30$  – rys. 14) przy częstotliwościach pola pomiarowego 800 Hz i 20 kHz .



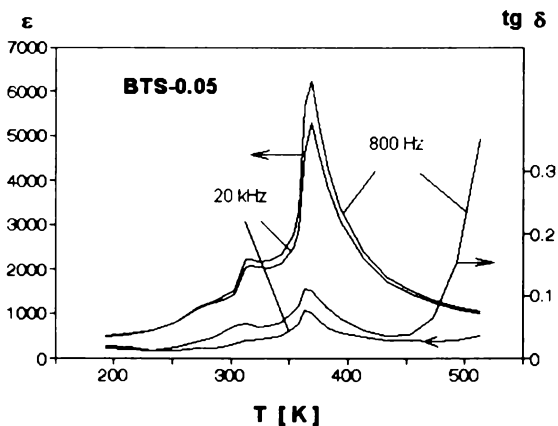
**Rys. 9.** Temperaturowa zależność względnej przenikalności elektrycznej –  $\epsilon$  i tangensa kąta stratności –  $\text{tg}\delta$  przy częstotliwościach pola pomiarowego 800 Hz i 20 kHz podczas chłodzenia próbki polikrystalicznego BT

**Fig. 9.** 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



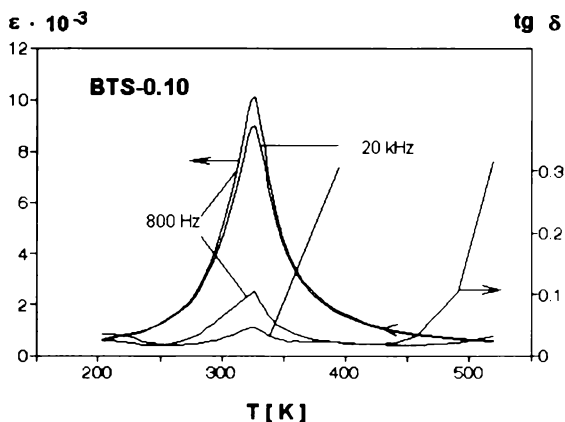
**Rys. 10.** Temperaturowa zależność względnej przenikalności elektrycznej –  $\epsilon$  i tangensa kąta stratności –  $\text{tg}\delta$  przy częstotliwościach pola pomiarowego 800 Hz i 20 kHz podczas chłodzenia próbki polikrystalicznego BTS-0.025

**Fig. 10.** 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 BTS-0.025 sample



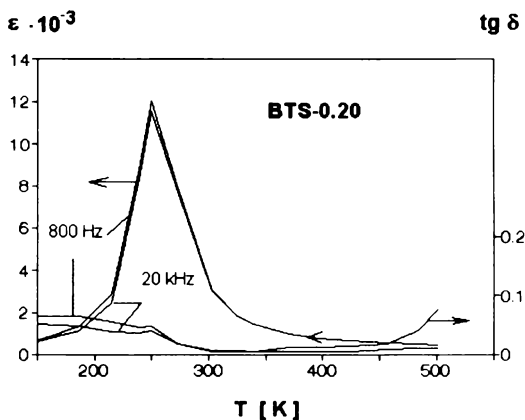
**Rys. 11.** Temperaturowa zależność względnej przenikalności elektrycznej –  $\epsilon$  i tangensa kąta stratności –  $\text{tg}\delta$  przy częstotliwościach pola pomiarowego 800 Hz i 20 kHz podczas chłodzenia próbki polikrystalicznego BTS-0.05

**Fig. 11.** 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 BTS-0.05 sample



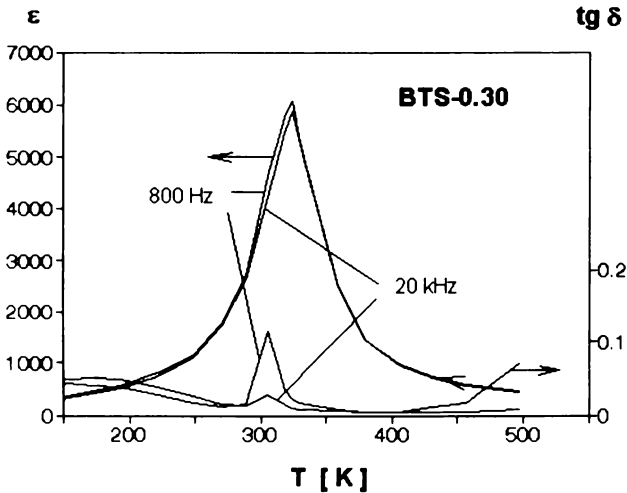
**Rys. 12.** Temperaturowa zależność względnej przenikalności elektrycznej –  $\epsilon$  i tangensa kąta stratności –  $\text{tg} \delta$  przy częstotliwościach pola pomiarowego 800 Hz i 20 kHz podczas chłodzenia próbki polikrystalicznego BTS-0.10

**Fig. 12.** 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 BTS-0.10 sample



**Rys. 13.** 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-0.20

**Fig. 13.** 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 BTS-0.20 sample

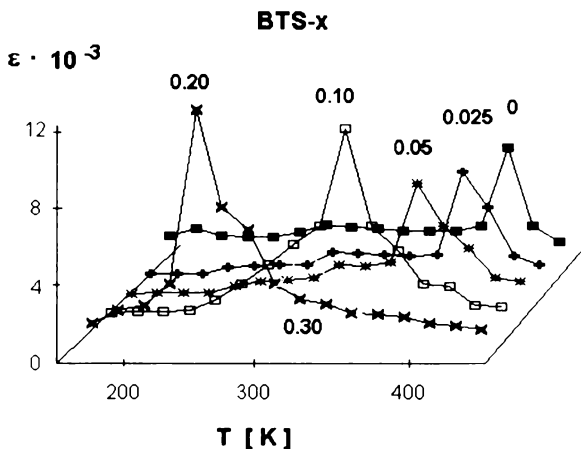


**Rys. 14.** Temperaturowa zależność względnej przenikalności elektrycznej –  $\epsilon$  i tangensa kąta stratności –  $\text{tg} \delta$  przy częstotliwościach pola pomiarowego 800 Hz i 20 kHz podczas chłodzenia próbki polikrystalicznego BTS-0.30

**Fig. 14.** 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 BTS-0.30 sample

Z przedstawionych wykresów wynika, że wzrost koncentracji cyny prowadzi w BTS do:

- przesunięcia temperatury para-ferroelektrycznego przejścia fazowego C-T w stronę temperatur niższych, a temperatur przejść T-O i O-R w stronę temperatur wyższych do wartości  $x=0.05$ ,
- zlewania się wszystkich trzech przejść fazowych C-T-O-R od wartości  $x=0.10$  w jedno para-ferroelektryczne przejście fazowe, dla którego  $T_m$  początkowo maleje do ok. 250 K przy ( $x=0.20$ ), a następnie wzrasta do wartości ok. 325 K ( $x=0.30$ ),
- rosnącego rozmycia para-ferroelektrycznego przejścia fazowego,
- wzrostu maksymalnej wartości względnej przenikalności elektrycznej do  $x=0.20$ , a następnie jej gwałtownego spadku (rys. 15).



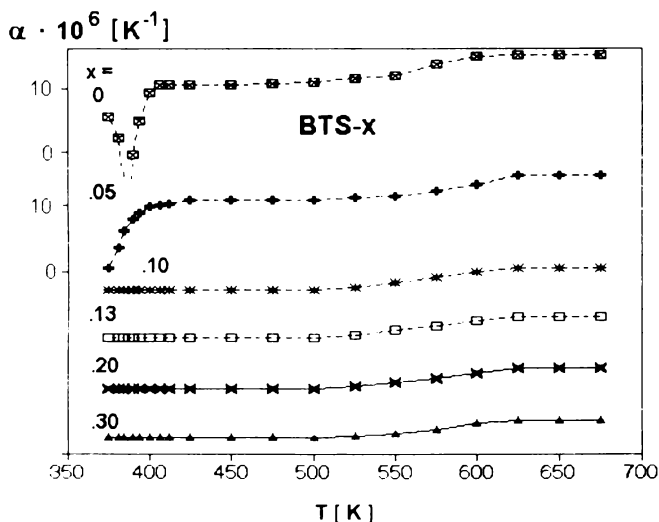
**Rys. 15.** Zbiorcze wyniki pomiarów względnej przenikalności elektrycznej dla BTS- $x$  ( $x=0, 0.025, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30$ ) przy częstotliwości pola 800 Hz.

**Fig. 15.** Cumulative results of measurements of relative permittivity for BTS- $x$  ( $x = 0, 0.025, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30$ ) at field-frequency equal to 800 Hz

Obserwacje te są zgodne z danymi literaturowymi [8, 20] z wyjątkiem wniosku dotyczącego wzrostu wartości  $T_m$  dla  $x=0.30$ . Ich prawdziwość (z BTS-0.30 włącznie) potwierdzają wyniki badań dylatometrycznych (rys. 32). Przedstawione wyżej wyniki potwierdzają też odpowiednią jakość uzyskanych materiałów i dobrą zgodność z literaturowymi danymi dotyczącymi pomiarów własności dielektrycznych polikrystalicznego BTS.

#### 4.2. Wnioski dotyczące obszaru przejściowego fazy paraelektrycznej i powstającej w nim polaryzacji dipolowej

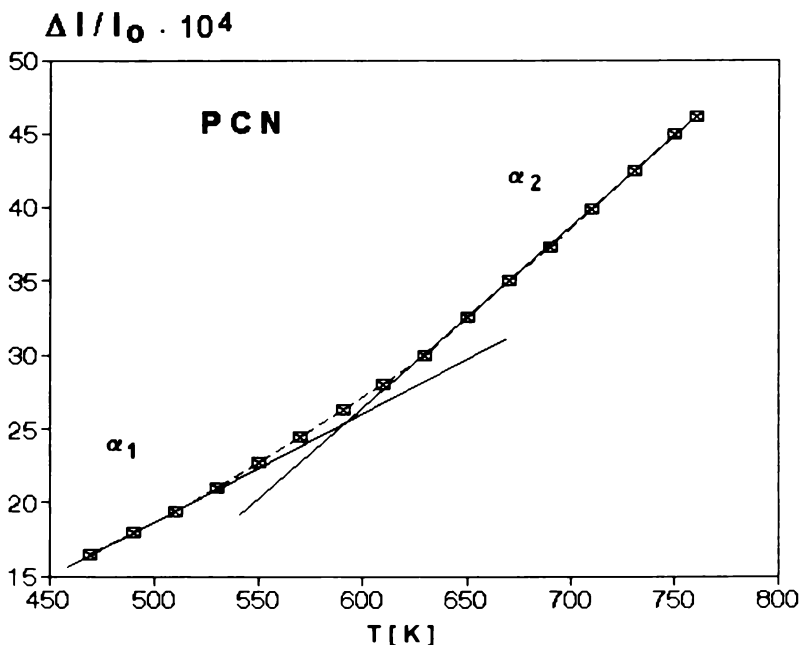
Poniżej zostaną przedstawione wyniki badań dylatometrycznych, kalorymetrycznych i elektrycznych polikrystalicznych próbek BTS i porównawczo PCN. Posłużą one do scharakteryzowania obszaru przejściowego fazy paraelektrycznej (obszaru „cross-over” – [7]) i powstającej w nim polaryzacji dipolowej.



**Rys. 16.** Temperaturowa zależność współczynnika termicznej rozszerzalności liniowej  $\alpha$  dla polikrystalicznego BTS-x [4]

**Fig. 16.** Temperature dependence of the coefficient of thermal linear expansion  $\alpha$  for polycrystalline BTS-x [4]

Rysunek 16 przedstawia wyniki badań dylatometrycznych polikrystalicznego BTS w przedziale temperatur od ok. 370K do ok. 680K. Dla wszystkich składów obserwuje się łagodny skok wartości współczynnika termicznej rozszerzalności liniowej w przedziale temperatur od ok. 620K do ok. 470K. Jest to początek obszaru przejściowego fazy paraelektrycznej, charakteryzujący się zachowaniem typu przemieszczenia. W obszarze tym powstają dynamiczne obszary polarne [4]. Obszary te ze względu na silne wewnętrzne pola elektryczne i naprężenia mechaniczne są niewrażliwe na działania typowych czynników zewnętrznych stosowanych w badaniach laboratoryjnych. Fakt ten potwierdza rys. 2 przedstawiony w rozdziale 1. Temperaturowa zależność współczynnika termicznej rozszerzalności liniowej  $\alpha$  w obszarze przejściowym fazy paraelektrycznej jest typowa dla zachowania szklistego materiałów polikrystalicznych. Z tego powodu można już w tych temperaturach traktować układ obszar paraelektryczny + dynamiczne obszary polarne jako pewnego rodzaju szkło dipolowe.



**Rys. 17.** Temperaturowa zależność termicznej rozszerzalności liniowej polikrystalicznego  $\text{Pb}(\text{Cd}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  – PCN ( $\alpha_1=8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ,  $\alpha_2=14 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) [21]

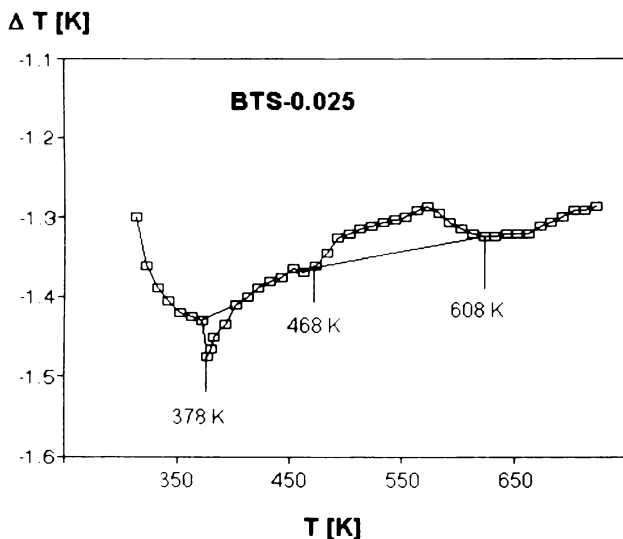
**Fig. 17.** Temperature dependence of the coefficient of thermal linear expansion  $\alpha$  for polycrystalline  $\text{Pb}(\text{Cd}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  – PCN ( $\alpha_1=8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ,  $\alpha_2=14 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) [21]

Również typową, dla zachowania szklistego, temperaturową zależność współczynnika termicznej rozszerzalności liniowej  $\alpha$  obserwował autor dla ceramiek PCN (rys.17). Jednak w tym przypadku zachowanie to było ściśle związane z obszarem paraferroelektrycznego przejścia fazowego.

Rysunek 18 przedstawia przykładowy przebieg zależności  $\Delta T$  (T) uzyskanej w pierwszym pomiarze DTA polikrystalicznej próbki BTS-0.025. Widać na nim wyraźne maksimum w zakresie temperatur ok. 470K – 610K co odpowiada obszarowi przejściowemu fazy paraelektrycznej. Podobne anomalie obserwowano w tym obszarze dla składów:  $x= 0, 0.05, 0.10$ . 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. Warto zauważyć, że anomalia w obszarze przejściowym fazy paraelektrycznej jest skierowana ku wyższym wartościom  $\Delta T$ , w przeciwieństwie do anomalii obserwowanej w obszarze paraferroelektrycznego przejścia fazowego.



**Rys. 18.** Zależność  $\Delta T$  (T) uzyskana w pomiarach DTA dla polikrystalicznego BTS-0.025.

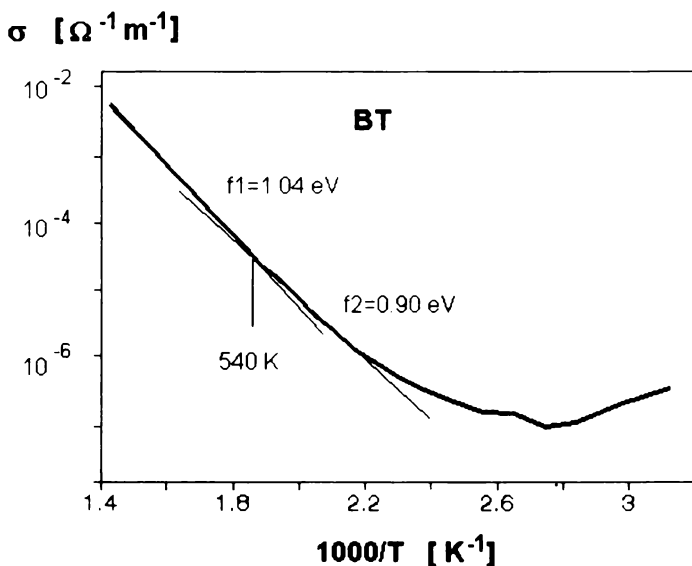
**Fig. 18.**  $\Delta T(T)$  – dependence obtained in DTA – measurements for polycrystalline BTS-0.025

Przedstawione wyżej wyniki potwierdzają sugestię Comesa i Lamberta [1] występowania obszarów polarnych w fazie paraelektrycznej w BT, a także w BTS-x. Ich tworzenie, jak wskazują wyniki badań dylatometrycznych, jest niezależne od stopnia koncentracji nieferroaktywnych jonów Sn w układzie ferroelektryk-nieferroelektryk. Dane literaturowe (rozdział 1) sugerują, że jest to być mo-

że ogólna własność tworzących się obszarów polarnych w materiałach o strukturze perowskitu. Z powyższych badań wynika też, że przejście fazowe w BT traktowane dotychczas jako przejście typu przemieszczenia powinno być klasyfikowane jako przejście typu porządek-nieporządek z wtórnym efektem typu przemieszczenia.

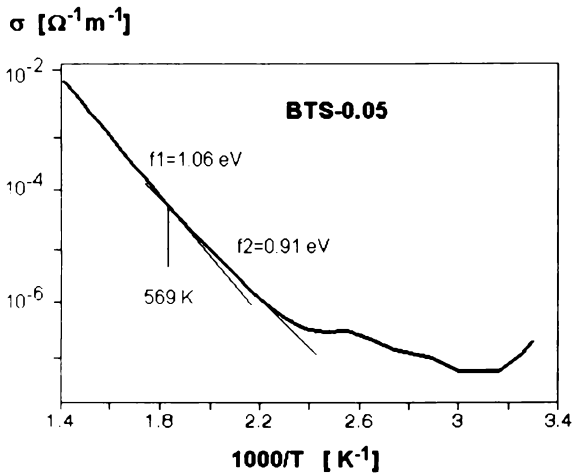
Istnienie powyżej  $T_c$  w BT obszarów polarnych pociąga za sobą konieczność wprowadzenia do rozważań dotyczących własności i charakteru przejść fazowych polaryzacji dipolowej  $P_d$ . Jej występowanie w obszarze przejściowym fazy paraelektrycznej wpływa w istotny sposób na rozumienie procesów zachodzących w obszarze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego.

Dla określenia wpływu koncentracji cyny na własności elektryczne BTS przeprowadzono też (nieingerujące) pomiary stałoprądowego przewodnictwa elektrycznego. Uzyskane w nich wyniki przedstawiają rys. 19–21.



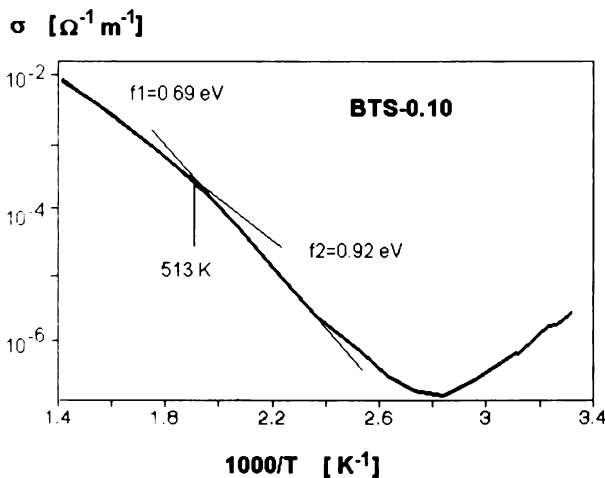
**Rys. 19.** Temperaturowa zależność stałoprądowego przewodnictwa elektrycznego podczas chłodzenia próbki polikrystalicznego BT

**Fig. 19.** Temperature dependence of d.c. conductivity at cooling of BT – polycrystalline sample



**Rys. 20.** Temperaturowa zależność stałoprądowego przewodnictwa elektrycznego podczas chłodzenia próbki polikrystalicznego BTS-0.05

**Fig. 20.** Temperature dependence of d.c. conductivity at cooling of BTS-0.05 -polycrystalline sample



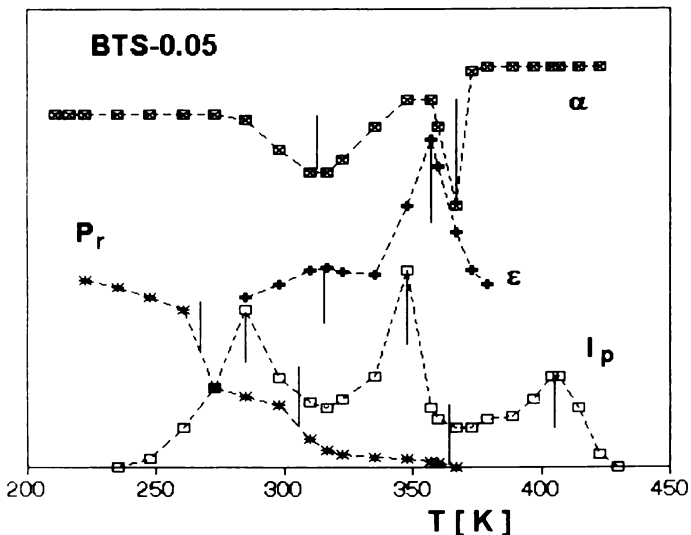
**Rys. 21.** Temperaturowa zależność stałoprądowego przewodnictwa elektrycznego podczas chłodzenia próbki polikrystalicznego BTS-0.10

**Fig. 21.** Temperature dependence of d.c. conductivity at cooling of BTS-0.10 -polycrystalline sample

Przedstawione wyżej wyniki informują o braku wpływu koncentracji Sn na własności elektryczne polikrystalicznego BTS w dolnej części obszaru przejściowego fazy paraelektrycznej o czym świadczą niewielki wzrost energii aktywacji  $f_2$ . W górnej części tego obszaru widać, że wzrost koncentracji Sn do wartości 10% powoduje gwałtowny spadek energii aktywacji  $f_1$ , co ma prawdopodobnie związek z destruktywnym wpływem jonów Sn na przewodnictwo jonowe występujące w wyższych temperaturach.

### **4.3. Wpływ technik pomiarowych na uzyskiwane obserwacje w obszarach przejść fazowych**

Poniżej zostaną przedstawione wyniki pomiarów temperaturowych zmian wielkości mechanicznych, kalorymetrycznych i dielektrycznych polikrystalicznego BTS. W przypadku materiałów z rozmytym przejściem fazowym lub wykazujących własności materiałów szklistych dają one niejednokrotnie mało spójne wyniki mogące budzić pewne kontrowersje. Rysunek 22 przedstawia wyniki tych badań dla polikrystalicznego BTS-0.05 w przedziale temperatur od 210K do ok. 430K, a więc obejmującym temperatury występowania wszystkich trzech przejść fazowych (R-O-T-C) w czystym BT. Uzyskane wyniki korespondują ze sobą tylko w obrębie metod tego samego rodzaju. I tak w metodach nie ingerujących w próbkę (pomiar współczynnika termicznej rozszerzalności liniowej i względnej przenikalności elektrycznej) uwidaczniają się tylko dwa minima lub maksima. Pierwsze z nich obejmuje najprawdopodobniej, występujące w czystym BT, dwa przejścia fazowe R-O i O-T tworząc jedno silnie rozmyte przejście R-T. Druga z nich jest bardziej wyraźna i odpowiada para-ferroelektrycznemu przejściu fazowemu w BT. Druga grupa metod to metody silnie ingerujące w próbkę, np. przez przyłożenie silnego zewnętrznego pola elektrycznego przed pomiarami właściwymi. Do metod tych zaliczono pomiary prądu piroelektrycznego i pomiary polaryzacji pozostałej. W obu tych metodach próbka jest wstępnie polaryzowana w polu elektrycznym o natężeniu rzędu  $10^5$  V/m. Efektem tych pomiarów jest obserwacja trzech wyraźnych anomalii odpowiadających trzem przejściami R-O, O-T, T-C [22].

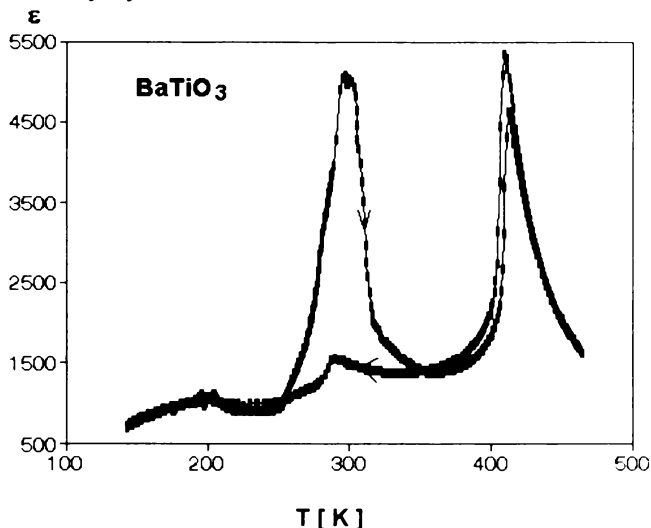


**Rys. 22.** Temperaturowe zależności współczynnika termicznej rozszerzalności liniowej- $\alpha$ , przenikalności elektrycznej –  $\epsilon$ , piroprądu –  $I_p$  oraz polaryzacji pozostałej  $P_r$  polikrystalicznego BTS-0.05

**Fig. 22.** Temperature dependence of the coefficient of thermal linear expansion- $\alpha$ , relative permittivity –  $\epsilon$ , pyrocurrent –  $I_p$  and remanent polarization  $P_r$  for polycrystalline BTS-0.05

Obserwowane różnice można tłumaczyć wpływem nieferroaktywnych podstawień Sn na zamrażanie, a właściwie na przegrzewanie (stabilizację na jonach Sn) stanu polarnego z fazy romboedrycznej przy przechodzeniu do fazy ortorombowej. Zjawisko to jak się później okaże występuje również przy chłodzeniu materiału prowadząc do zamrażania polaryzacji dipolowej powstającej w fazie paraelektrycznej przy przechodzeniu do fazy ferroelektrycznej. Wiąże się ono również z obniżeniem stanu uporządkowania ferroelektrycznego i z rozbiem (zmniejszeniem) obszarów polarnych. Przyłożenie do próbki silnego pola elektrycznego podnosi w niej stan lokalnego uporządkowania, jak również może doprowadzić do indukowania fazy ferroelektrycznej w „przechłodzonych” obszarach fazy paraelektrycznej. Przejawia się to w konsekwencji upodob-

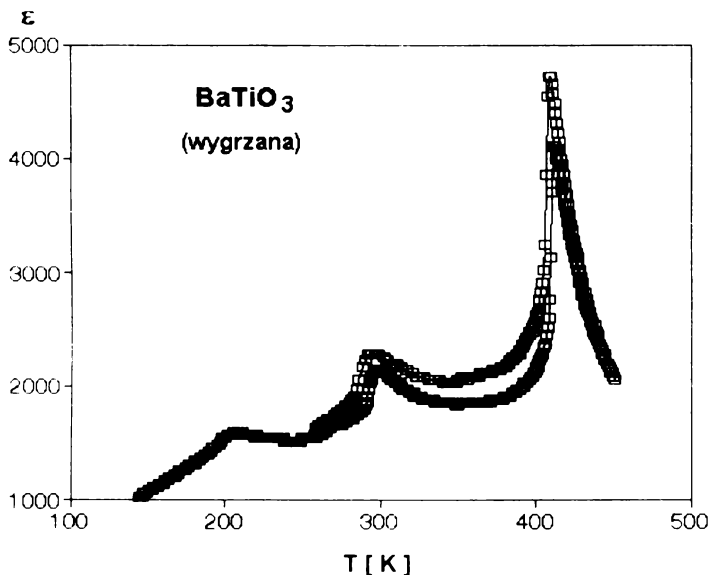
nieniem dalszych niskotemperaturowych przejść fazowych do przejść obserwowanych w czystym BT. Stosowane zewnętrzne pole elektryczne jest tu odpowiednikiem wewnętrznego pola elektrycznego powstającego równoległe z „zaciśnięciem ferroelektrycznym” w czystym BT.



**Rys. 23.** Temperaturowa zależność względnej przenikalności elektrycznej podczas grzania i chłodzenia próbki polikrystalicznego  $BaTiO_3$  (pierwszy pomiar)

**Fig. 23.** Temperature dependence of the relative permittivity –  $\epsilon$  at heating and cooling of polycrystalline sample of  $BaTiO_3$  (the first measurement)

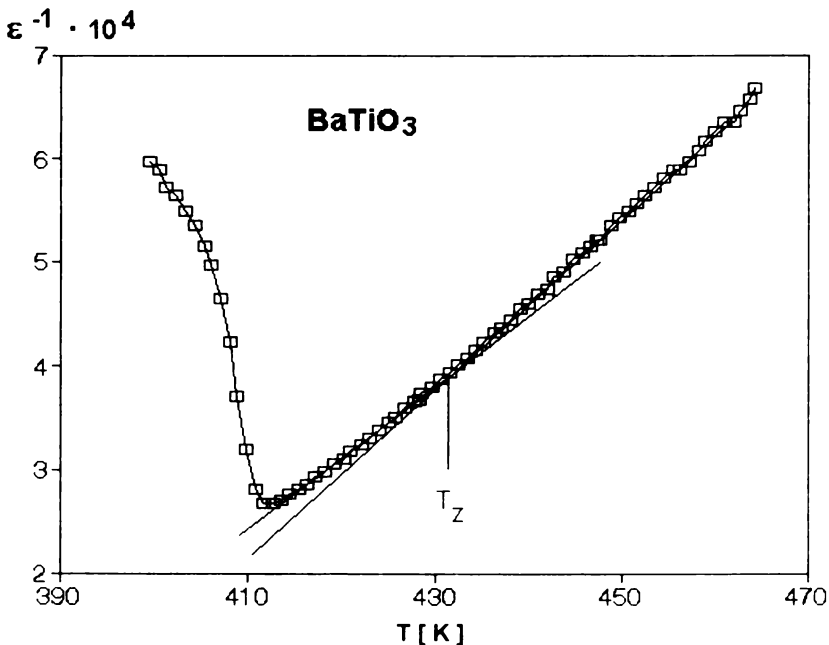
Okazuje się, że efekty podobne do obserwowanych wyżej występują również w polikrystalicznym BT o silnie zdefektowanej strukturze. Dotyczy to głównie przejścia fazowego O-T i jest związane z efektami starzenia tego materiału. Rysunek 23 przedstawia temperaturową zależność względnej przenikalności elektrycznej próbki polikrystalicznego BT w pierwszym pomiarze. Widać na nim duży pik w obszarze przejścia fazowego O-T podczas grzania. Pik ten zmniejsza się do typowej wartości w procesie chłodzenia. Powtórzenie tego cyklu w krótkim okresie czasu nie daje już anomalnie dużego maksimum przy przejściu O-T podczas grzania i chłodzenia próbki (rys. 24).



**Rys. 24.** Temperaturowa zależność względnej przenikalności elektrycznej wygrzanej, polikrystalicznej próbki BaTiO<sub>3</sub> podczas grzania i chłodzenia

**Fig. 24.** Temperature dependence of the relative permittivity –  $\epsilon$  of annealed, polycrystalline BaTiO<sub>3</sub> – sample at heating and cooling

Obserwowane różnice można tłumaczyć szczególnie dużym wpływem zaburzeń sieci krystalicznej (defektów, niekontrolowanych w pełni domieszek lub niestechiometrii składu) na stan ferroelektrycznego zaciśnięcia w fazie ortorombowej. W fazie tej statyczne przesunięcie jonu Ti jest skierowane w kierunku krawędzi komórki elementarnej. Kierunek ten wydaje się być nietrwałym w stosunku do innych i wymaga dla swej stabilizacji silnego pola elektrycznego lub dłuższego okresu czasu potrzebnego na pokonanie zakłóceń i wzmocnienie ferroelektrycznego uporządkowania. Ogrzewanie próbki po dłuższym czasie wyzwała skumulowany efekt ferroelektryczny (silny wzrost anomalii przenikalności elektrycznej) i prowadzi do przesunięcia równowagi w stronę destruktywnego działania zaburzeń sieci krystalicznej. Ponowne wygrzewanie próbki w krótkim okresie czasu nie może więc dać dużego maksimum  $\epsilon$  przy przejściu O-T.

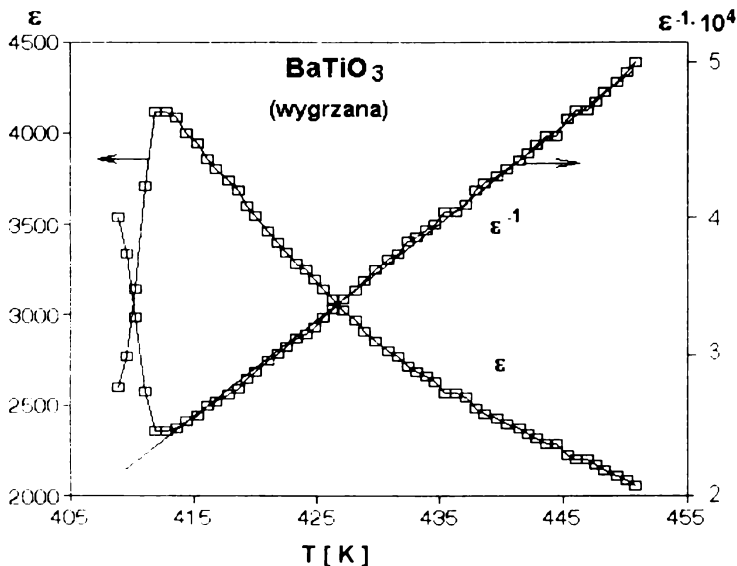


**Rys. 25.** Temperaturowa zależność odwrotności względnej przenikalności elektrycznej dla polikrystalicznej próbki BaTiO<sub>3</sub> podczas grzania (pierwszy pomiar)

**Fig. 25.** Temperature dependence of the reverse relative permittivity  $\epsilon^{-1}$  for polycrystalline BaTiO<sub>3</sub> – sample at heating (the first measurement)

Przeprowadzono również analizę wpływu wygrzewania na zachowanie się próbek BTS w obszarze przejściowym fazy paraelektrycznej zaczynając od czystego BT. Temperaturowe zależności odwrotności względnej przenikalności elektrycznej powyżej temperatury para-ferroelektrycznego przejścia fazowego dla polikrystalicznej próbki BT podczas pierwszego pomiaru przedstawia rysunek 25. Wynika z niego odstępstwo od prawa Curie-Weissa w temperaturze  $T_z = 432$  K, co koresponduje z temperaturą zaniku dyspersji częstotliwościowej rejestrowanej w pomiarach dielektrycznych [10].





**Rys. 26.** Temperaturowa zależność względnej przenikalności elektrycznej i jej odwrotności dla wygrzanej próbki polikrystalicznego BaTiO<sub>3</sub> podczas grzania

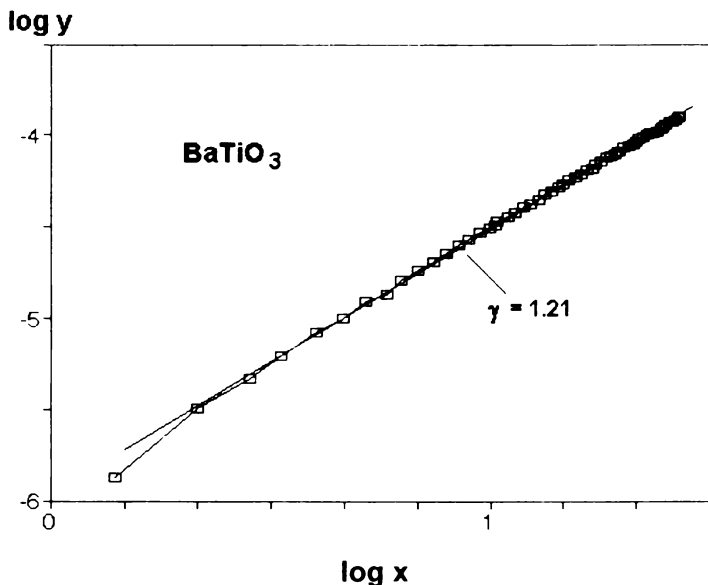
**Fig. 26.** Temperature dependence of the relative permittivity and its reverse for the annealed, polycrystalline BaTiO<sub>3</sub> – sample at heating

Analogiczną temperaturową zależność  $\varepsilon^{-1}(T)$  dla wygrzanej próbki polikrystalicznego BT przedstawia rys. 26. Widać na nim dobre dopasowanie tej zależności do prawa Curie-Weissa w obszarze od temperatury przejścia fazowego do ponad 450 K. Wynika stąd, że wygrzewanie próbki w temperaturach leżących powyżej obszaru przejściowego fazy paraelektrycznej prowadzi do jej „odmłodzenia”. Powoduje także, powstający w wysokich temperaturach, równomierny rozkład defektów ewentualnie dodatkowe defekty w postaci niedoboru tlenu i wiąże się z rozszerzeniem obszaru stosowalności prawa Curie-Weissa.

Przeprowadzono również odpowiednie obliczenia dla sprawdzenia dopasowania uzyskanych wyników do poniższej zależności, charakteryzującej materiał z rozmytym przejściem fazowym [23].

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

Uzyskane wyniki przedstawiono w postaci logarytmicznej co umożliwiło ocenę wartości parametru  $\gamma$  i odpowiadającego mu obszaru temperaturowego (rys. 27).



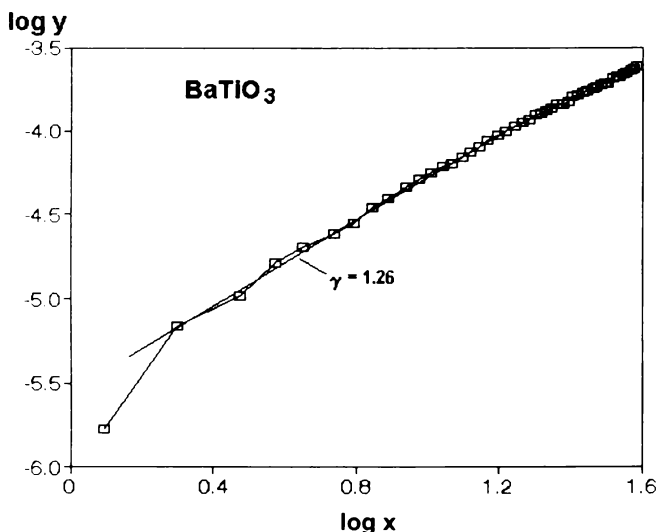
**Rys. 27.** Zależność  $\log y(\log x)$  w pierwszym pomiarze dla polikrystalicznej próbki  $\text{BaTiO}_3$  ( $y = \epsilon^{-1} - \epsilon_m^{-1}$ ,  $x = T - T_m$ )

**Fig. 27.** Dependence of  $\log y(\log x)$  in the first measurement for polycrystalline  $\text{BaTiO}_3$  – sample ( $y = \epsilon^{-1} - \epsilon_m^{-1}$ ,  $x = T - T_m$ )

Z rysunku tego wynika, że w pierwszym pomiarze próbki BT można w całym wykorzystywanym przedziale temperatur (do 450 K) uzyskać stałą wartość współczynnika  $\gamma$  równą 1.21. Wartość ta jest zgodna z danymi literaturowymi [17]. Analogiczna wartość dla wygrzanej próbki jest niewiele większa i wynosi 1.26 (rys. 28).

Z uzyskanych zależności  $\epsilon(T)$  i  $\log y(\log x)$  wynika, że w przedziale kilkudziesięciu Kelwinów, powyżej temperatury para-ferroelektrycznego przejścia fazowego w BT otrzymuje się lepsze dopasowanie do prawa Curie-Weissa dla próbki wygrzanej, a do po-

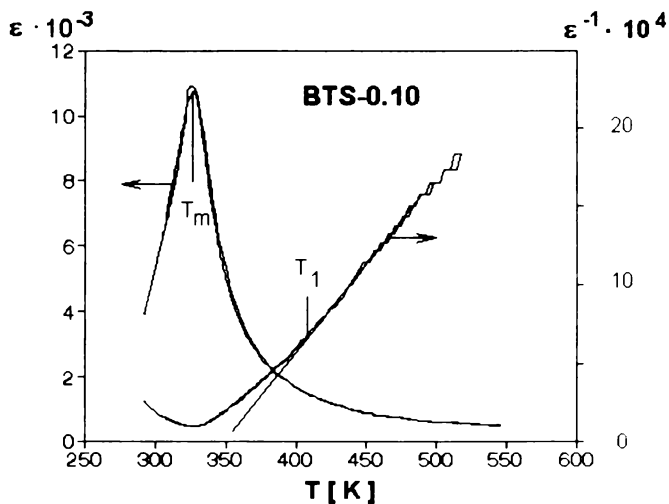
staci wykładniczej (wzór 1) w jej pierwszym pomiarze. Uzyskiwana przy tym wartość parametru  $\gamma$  zależy od historii próbki, w tym głównie od jej wygrzania w temperaturach leżących powyżej obszaru przejściowego fazy paraelektrycznej.



**Rys. 28.** Zależność  $\log y(\log x)$  dla wygrzanej próbki polikrystalicznego BaTiO<sub>3</sub> ( $y = \varepsilon^{-1} - \varepsilon_m^{-1}$ ,  $x = T - T_m$ )

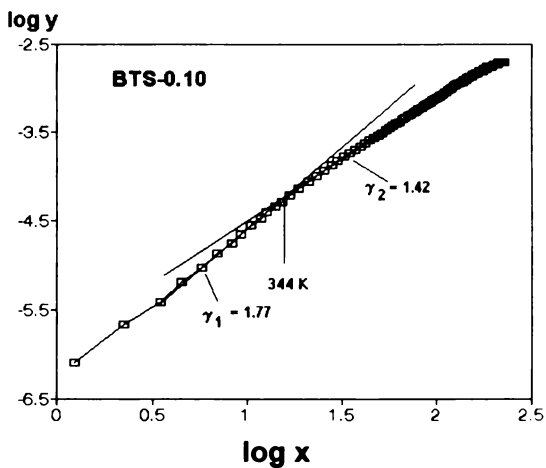
**Fig. 28.** Dependence of  $\log y(\log x)$  for annealed polycrystalline BaTiO<sub>3</sub> ( $y = \varepsilon^{-1} - \varepsilon_m^{-1}$ ,  $x = T - T_m$ )

Analogiczne obliczenia i dopasowania przeprowadzono dla pozostałych składów BTS-x. Wraz ze wzrostem x zwiększała się różnica między temperaturami  $T_m$  i  $T_1$  ( $T_m$  – temperatura odpowiadająca maksymalnej wartości względnej przenikalności elektrycznej,  $T_1$  – temperatura odstępstwa od liniowej zależności  $\varepsilon^{-1}(T)$ ). Różnica ta wynosi np. dla BTS-0.10 ok. 80 K (rys. 29). Przy tak dużej koncentracji nieferroaktywnych jonów Sn nie obserwuje się też istotnych różnic w temperaturowych zależnościach względnej przenikalności elektrycznej podczas grzania i chłodzenia zarówno dla próbki wygrzanej jak i w pierwszym jej pomiarze. Wiąże się to prawdopodobnie z dużymi wartościami odpowiadających za te efekty stałych czasowych.



**Rys. 29.** Temperaturowe zależności  $\epsilon$  i  $\epsilon^{-1}$  dla polikrystalicznej próbki BTS-0.10

**Fig. 29.** Temperature dependencies  $\epsilon$  and  $\epsilon^{-1}$  for polycrystalline BTS-0.10 – sample



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

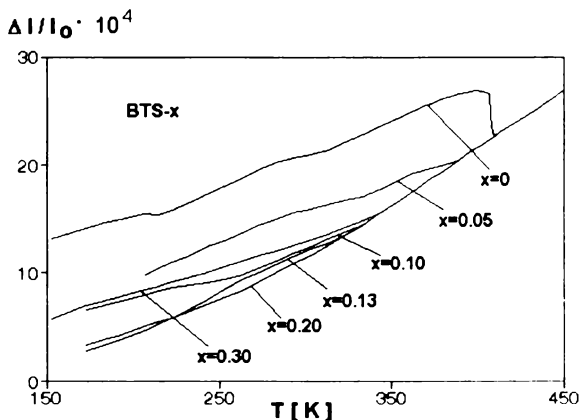
**Fig. 30.** Dependence of  $\log y(\log x)$  for polycrystalline BTS-0.10 ( $x = T - T_m$ ,  $y = \epsilon^{-1} - \epsilon_m^{-1}$ )

Dopasowanie uzyskanych dla tej próbki wyników do postaci wykładniczej prowadzi do uzyskania przynajmniej dwóch wartości parametru  $\gamma$  (rys. 30). W temperaturze 344 K zmienia się jego wartość od 1.77 do 1.42. Temperatura tej zmiany jest o ok. 20 K wyższa od temperatury para-ferroelektrycznego przejścia fazowego.

#### **4.4. Wpływ podstawień Sn w podsioci B na polaryzację i inne wielkości fizyczne oraz na charakter para-ferroelektrycznego przejścia fazowego**

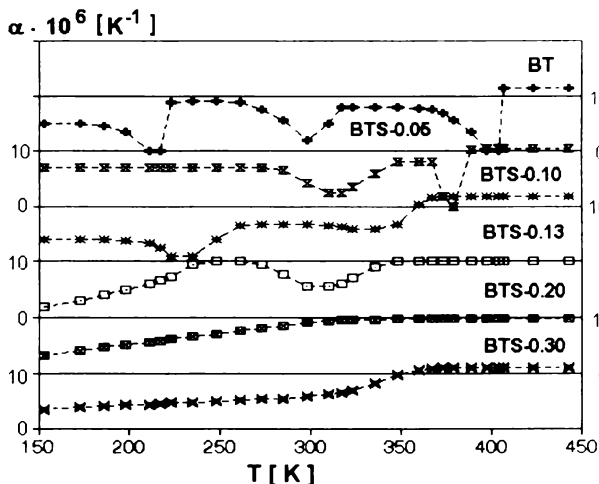
Przedstawione w literaturze wyniki temperaturowych badań względnej przenikalności elektrycznej i badań rentgenowskich [20, 24] ujawniły silny wpływ nieferroaktywnych podstawień Sn w podsioci B tytanianu baru na temperaturę i charakter para-ferroelektrycznego przejścia fazowego w BTS. W pomiarach tych obserwowano przesunięcie temperatury tego przejścia w stronę temperatur niższych oraz wzrost jego rozmycia wraz ze wzrostem zawartości cyny. Dla weryfikacji przedstawionych tam wyników autor przeprowadził dodatkowe badania metodami nie ingerującymi w strukturę próbki, a mianowicie badania dylatometryczne i kalorymetryczne.

Rysunek 31 przedstawia temperaturową zależność względnej rozszerzalności liniowej dla polikrystalicznych próbek BTS- $x$  ( $x=0, 0.05, 0.10, 0.13, 0.20, 0.30$ ). Otrzymałą stąd temperaturową zależność współczynnika rozszerzalności liniowej dla tych próbek przedstawia rys. 32. Z zależności  $\alpha(T)$  wyznaczono rozmycie para-ferroelektrycznego przejścia fazowego  $\Delta T$  jako szerokość połówkową piku  $\alpha$  uzyskanego w obszarze tego przejścia. Rozmycie to wykazywało liniową zależność dla wartości  $x$  od 0 do 0.13. Wykazano (z nachylenia prostej), 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  $x$ . Wzrost koncentracji cyny o 1% powoduje w tym przypadku obniżenie tej temperatury o ok. 8 K.



**Rys. 31.** Temperaturowa zależność względnej rozszerzalności liniowej polikrystalicznych próbek BTS-x ( $x=0\dots 0.30$ ) [25]

**Fig. 31.** Temperature dependence of the relative linear expansion of polycrystalline samples of BTS-x ( $x = 0, \dots 0.30$ ) [25]



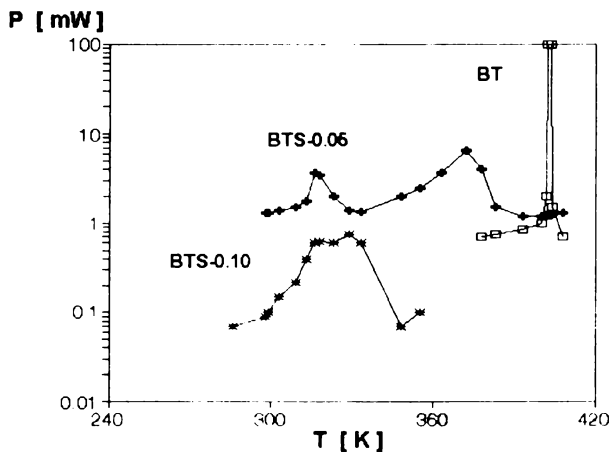
**Rys. 32.** Temperaturowa zależność współczynnika termicznej rozszerzalności liniowej  $\alpha$  dla BTS-x (oś z lewej strony dla  $x = 0.05, 0.13, 0.30$ ; oś z prawej strony dla  $x = 0, 0.10, 0.20$ ) [13]

**Fig. 32.** Temperature dependence of the coefficient of thermal linear expansion  $\alpha$  for BTS-x (the left axis – for  $x = 0.05, 0.13, 0.30$ ; the right axis – for  $x = 0, 0.10, 0.20$ ) [13]

Z temperaturowych zależności współczynnika termicznej rozszerzalności liniowej  $\alpha$  wynikają również pewne wnioski związane ze zmianami niskotemperaturowych przejść fazowych. Już dla  $x=0.05$  obserwuje się zlanie dwóch niskotemperaturowych przejść fazowych R-O i O-T w jedno R-T. Przy  $x=0.13$  obserwuje się już tylko jedną anomalię dylatometryczną w badanym przedziale temperatur. Od  $x=0.20$  uwidacznia się zależność  $\alpha$  (T) typowa dla zachowania szklistego występującego w miejscu odpowiadającym para-ferroelektrycznej przemianie R-T. Widać stąd wyraźnie, że wzrost koncentracji cyny powyżej  $x=0.13$  prowadzi do zmiany jakościowej charakteru para-ferroelektrycznego przejścia fazowego w kierunku przemiany szklistej.

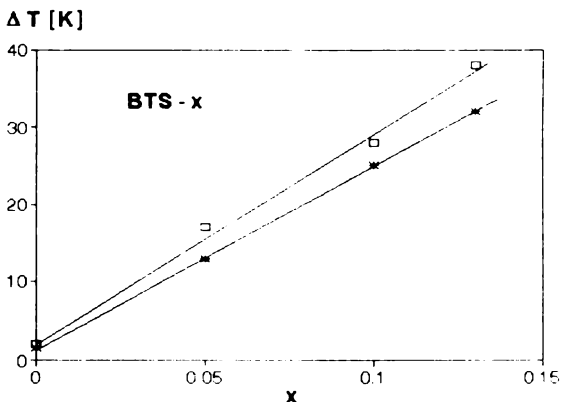
Dla polikrystalicznego BTS ( $x=0, 0.05, 0.10, 0.13$ ) przeprowadzono również pomiary kalorymetryczne. Uzyskane metodą DSC wyniki przedstawia rys. 33. Na podstawie tego rysunku można wyciągnąć podobne wnioski jak z pomiarów dylatometrycznych. Wzrostowi rozmycia para-ferroelektrycznego przejścia fazowego odpowiada gradient 2.5 K na 1% koncentracji Sn oraz obniżenie 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. Zestawienie zależności rozmycia para-ferroelektrycznego przejścia fazowego od koncentracji cyny  $x$  przedstawia rys. 34. Przedstawione wyżej wyniki badań dylatometrycznych ujawniają również zmianę charakteru przejścia fazowego i zlewanie się trzech przejść w jedno para-ferroelektryczne przejście fazowe R-C powyżej  $x=0.10$ .

Pamiętając o wpływie technik pomiarowych (rozdział 4.2.) na uzyskiwane wyniki doświadczalne w obszarach przejść fazowych wykonane zostały również pomiary temperaturowe polaryzacji pozostałej  $P_r$  i polaryzacji rejestrowanej z przyłożonym do próbki zewnętrznym polem elektrycznym. Pomiary polaryzacji pozostałej wykonano dla polikrystalicznych próbek BTS- $x$  ( $x=0, 0.05, 0.10, 0.13, 0.20, 0.30$ ), które każdorazowo polaryzowano w fazie romboedrycznej i zwierano krótko przed pomiarem. Uzyskane wyniki przedstawia rys. 35.



**Rys. 33.** Wyniki pomiarów kalorymetrycznych uzyskanych metodą DSC dla polikrystalicznych próbek BTS-x

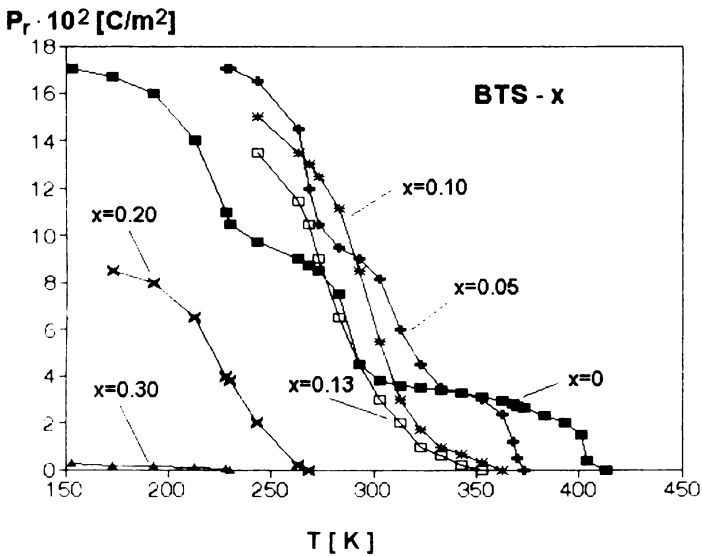
**Fig. 33.** The temperature changes of power signal for polycrystalline samples of BTS-x (DSC – method)



**Rys. 34.** 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. 34.** The dependence of the diffuseness  $\Delta T$  (half-width of the  $\alpha$  – peak) of para-ferroelectric phase transition on the  $x$  – concentration obtained from the dilatometric (the upper line) and the calorimetric (the lower line) measurements for polycrystalline BTS-x





**Rys. 35.** Temperaturowa zależność polaryzacji pozostałej  $P_r$  dla polikrystalicznych próbek BTS – x [26]

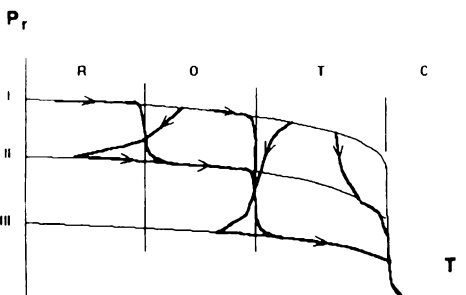
**Fig. 35.** Temperature dependence of the remanent polarization  $P_r$  for polycrystalline samples of BTS-x [26]

Uzyskane wyniki potwierdzają wcześniejsze wnioski dotyczące wzrostu rozmycia para-ferroelektrycznego przejścia fazowego, obniżenia jego średniej temperatury i zlewania się trzech przejść fazowych w jedno ze wzrostem koncentracji cyny. Potwierdza się też omówione w rozdziale 4.2. zjawisko indukowania (stabilizacji) trzeciej fazy po umieszczeniu próbki w silnym, zewnętrznym polu elektrycznym. Potwierdzeniem tego faktu jest obserwowanie trzech anomalii dla składu BTS-0.05. Z rys. 35 wynika również wzrost wartości obserwowanej polaryzacji pozostałej w temperaturach od 250K do ok. 320K dla rosnących koncentracji x. Od x=0.20 uwidacznia się z kolei gwałtowny spadek wartości polaryzacji pozostałej, co wiąże się ściśle ze zmianą charakteru przejścia fazowego w kierunku przemiany szklistej i „przechładzaniem” fazy paraelektrycznej oraz wiążącym się z tym załamaniem procesu tworzenia ferroelektrycznego, dalekozasięgowego, wzajemnego oddziaływania.

Przeprowadzona analiza wybranych pętli histerezy elektrycznej uzyskanych dla wygrzanych wstępnie, polikrystalicznych próbek BTS przy częstotliwości pola pomiarowego 0.1 Hz prowadzi do wniosku, że wzrost koncentracji cyny zwiększa w niewielkim stopniu obserwowane wartości polaryzacji do  $x = 0.20$ . Zgadza się to z wynikami uzyskanymi w pomiarach temperaturowych polaryzacji pozostałej. Obserwacja zmian temperaturowych pętli histerezy elektrycznej dla próbek umieszczonych w zewnętrznym polu elektrycznym pozwala zaobserwować istotne zmiany wartości polaryzacji  $P_r$  przy przechodzeniu przez temperatury kolejnych przejść fazowych. Chłodzenie próbki prowadzi do: wzrostu polaryzacji, (w obszarze przejścia fazowego) następuje zmniejszenie jej wartości, a potem dalszy wzrost przy zbliżaniu się do temperatury kolejnego przejścia fazowego. Uzyskane z pętli histerezy temperaturowe zależności polaryzacji pozostałej zgadzają się z przedstawionymi na rys. 35.

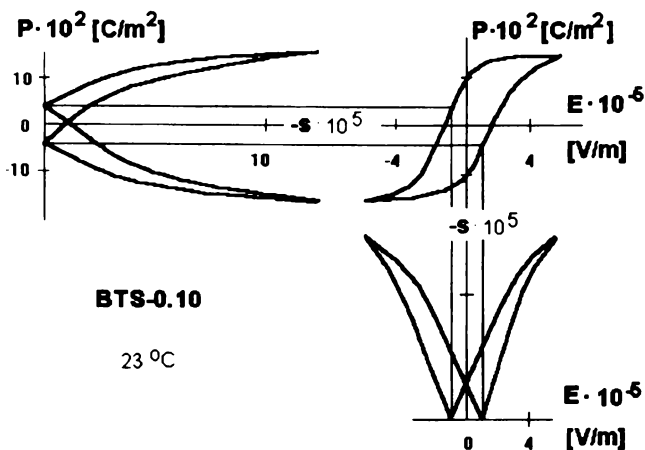
Na rysunku 36 przedstawiono schematycznie temperaturowe zależności polaryzacji pozostałej dla polikrystalicznych próbek BT i BTS-0.05 uzyskane podczas grzania i chłodzenia po ich uprzednim spolaryzowaniu w fazach R, O i T. Wynika z niego również, że przechodzenie przez temperaturę dowolnego przejścia fazowego prowadzi zarówno podczas grzania jak i chłodzenia do skokowego obniżenia wartości polaryzacji pozostałej. Fakt ten można tłumaczyć zmniejszeniem dopuszczalnej w danej fazie liczby dozwolonych, wyróżnionych kierunków przesunięć jonu Ti w stosunku do pola polaryzującego podczas chłodzenia lub rozproszeniem kierunków polarnych na nowo powstające w procesie grzania. Przykładowo po spolaryzowaniu próbki w fazie O wyróżnionym przez zewnętrzne pole elektryczne jest jeden z kierunków poprowadzonych od środka komórki do środka odpowiedniej krawędzi. Odpowiada to dwóm dipolom z przesunięciami jonu Ti w kierunkach najbliższych naroży sześciangu. Oziębienie wyróżniać będzie jeden z tych kierunków  $\langle 111 \rangle$  (do naroża sześciangu), a to z kolei zmniejsza prawdopodobieństwo występowania drugiego przesunięcia w pierwotnym kierunku. Ogrzewanie z kolei prowadzi do powstawania dodatkowych wyróżnionych kierunków  $\langle 111 \rangle$ , co w powyższym przykładzie daje w fazie T 4 kierunki przesunięcia jonu Ti do

naroży jednej ze ścian, której normalna jest najbardziej zbliżona do kierunku pola polaryzującego w fazie O. Prowadzi to do obsadzenia nowych kierunków i zmniejszenia wypadkowej polaryzacji pozostałej w kierunku pierwotnego pola polaryzującego w fazie O.



**Rys. 36.** 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 [26]

**Fig. 36.** 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 [26]



**Rys. 37.** Pętla histerezy dielektrycznej w układzie P-s-E dla polikrystalicznej próbki BTS-0.10

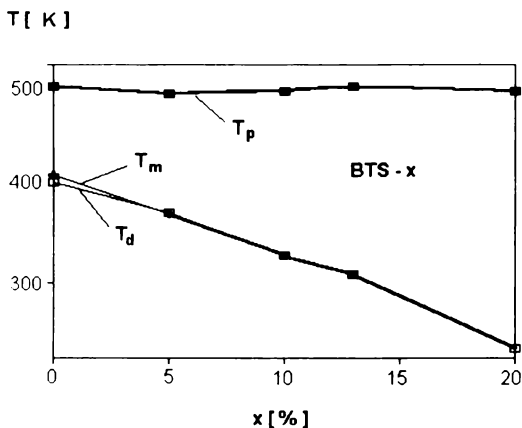
**Fig. 37.** Dependence of  $s(P)$ ,  $s(E)$  and  $P(E)$  for polycrystalline sample BTS-0.10

Wyżej przedstawiono przykładową analizę dla pojedynczych dipoli. Uśrednienie tych wartości dla domen ferroelektrycznych prowadzi do podobnych wniosków, przy czym należy uwzględnić częściowe możliwości reorientacji domen w materiale polikrystalicznym.

Przeprowadzono również pomiary deformacji indukowanej s zewnętrznym polem elektrycznym ( $E_{\max}=6 \cdot 10^5 \text{V/m}$ ). Przykładowe wyniki dla polikrystalicznego BTS-0.10 w układzie polaryzacja-deformacja-natężenie pola elektrycznego (P-s-E) przedstawia rys. 37. Analiza uzyskanych w ten sposób wyników prowadzi do podobnych wniosków, jak w przypadku pomiarów polaryzacji indukowanej. Obserwuje się tu również wzrost maksymalnych wartości deformacji s na krzywych s(E) i s(P) wraz ze wzrostem koncentracji cyny do wartości  $x=0.10$ .

Ze względu na interesujące własności polikrystalicznego BTS i występowanie w nim efektu PTC przeprowadzono też pomiary stałoprądowego i zmiennoprądowego (rozdział 4.7) przewodnictwa elektrycznego. Z pomiarów tych wyznaczono niskotemperaturowe granice przebiegów prostoliniowych  $\ln \sigma (1000/T) - T_p$  oraz temperatur  $T_m$  odpowiadających maksymalnym wartościom  $\sigma$  (efekt PTC). Rys. 38 przedstawia zmiany tych temperatur i uzyskanej z badań dylatometrycznych temperatury para-ferroelektrycznego przejścia fazowego –  $T_d$  w zależności od koncentracji cyny –  $x$ .

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  $T_p$  prostoliniowej części wykresu  $\ln \sigma (1000/T)$  od koncentracji cyny w obszarze przejściowym fazy paraelektrycznej.



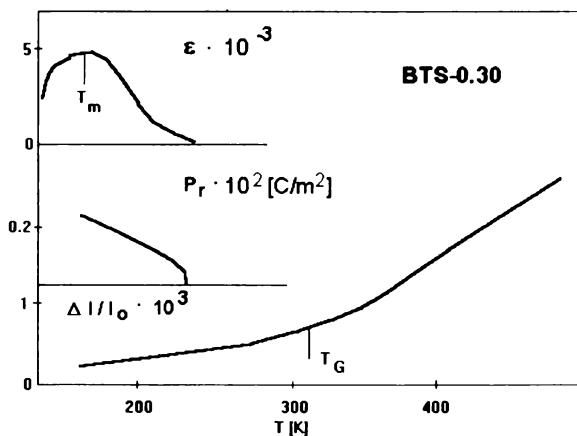
**Rys. 38.** Zmiany temperatur:  $T_p$  (dolna granica przebiegu prostoliniowej zależności  $\ln\sigma$  ( $1000/T$ )),  $T_m$  (temperatura maksimum efektu PTC) i  $T_d$  (temperatura minimum współczynnika termicznej rozszerzalności liniowej) w zależności od koncentracji Sn [27]

**Fig. 38.** 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

#### 4.5. Zanik procesu powstawania dalekozasięgowego, kooperatywnego oddziaływania dipoli elektrycznych na rzecz zachowań szklistych

W poprzednim rozdziale wykazano, że silny wpływ na zmiany charakteru para-ferroelektrycznego przejścia fazowego tytanianu baru mają nieferroaktywne podstawienia Sn w podsieci B. Wpływ ten uwidacznia się bardzo wyraźnie w pomiarach dielektrycznych (rys. 24, 29 i 35), dylatometrycznych (rys. 31 i 32) i kalorymetrycznych (rys. 33). Wynika z nich liniowy wzrost rozmycia tego przejścia fazowego i zlewanie się trzech przejść fazowych w jedno R-C dla składu  $x=0.10$ . Po przekroczeniu tej wartości koncentracji następuje zmiana charakteru para-ferroelektrycznego przejścia fazowego w kierunku przemiany szklistej. Wzrostowi rozmycia tego przejścia fazowego towarzyszy wzrost szerokości połówkowej

maksimum  $\epsilon$  i minimum  $\alpha$  oraz rozszerzenie przedziału temperaturowego, w którym zanika polaryzacja pozostała. Obserwuje się też wzrost maksymalnych wartości  $\epsilon$  i  $P_r$  przy niezmienniej średniej temperaturze tego przejścia. Zmiana jego charakteru wiąże się jednak z zanikiem zgodności tych temperatur, gwałtownym spadkiem wartości obserwowanych wielkości fizycznych oraz zmianą charakteru zależności  $\Delta l / l_0 (T)$  w kierunku zależności typowej dla przemiany szklistej. Przykładem materiału z zachowaniem szklistym jest BTS-0.30. Zmiany względnej rozszerzalności liniowej pozwalają obliczyć temperaturę przemiany szklistej  $T_G$  z warunku zerowania się drugiej pochodnej względnej rozszerzalności liniowej  $\Delta l / l_0 (T)$  po temperaturze lub z warunku  $d\alpha/dT = 0$ . W BTS-0.30 różnica temperatur:  $T_m$  – odpowiadającej maksimum  $\epsilon$  i  $T_G$  – będąca temperaturą przemiany szklistej przekracza 100 K (rys. 39). Dla próbki tej obserwuje się też obniżenie wartości polaryzacji pozostałej o 2 rzędy wielkości w porównaniu z próbkami o koncentracji Sn do 0.10.



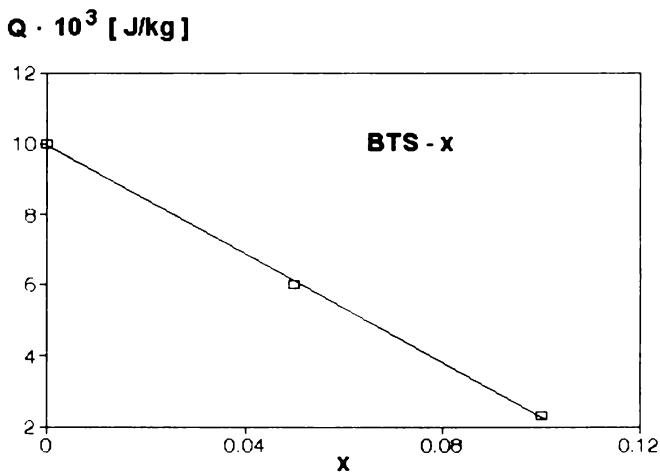
**Rys. 39.** Temperaturowe zależności: względnej przenikalności elektrycznej  $\epsilon$  [8], polaryzacji pozostałej  $P$  i względnej rozszerzalności liniowej  $\Delta l / l_0$  [28] dla polikrystalicznego  $\text{Ba}_{0.70}\text{Ti}_{0.30}\text{SnO}_3$  (BTS-0.30)

**Fig. 39.** Temperature dependencies of: the relative permittivity  $\epsilon$  [8], the remanent polarization  $P_r$  and the relative linear expansion  $\Delta l / l_0$  [28] for polycrystalline  $\text{BaTi}_{0.70}\text{Sn}_{0.30}\text{O}_3$  (BTS-0.30)

Przedstawione wyżej zjawiska dotyczące ferroelektryków z rozmytym przejściem fazowym i ferroelektryków relaksacyjnych [29] próbowano wiązać ze stopniem zamrożenia obszarów polarnych powstałych w fazie paraelektrycznej przy obniżaniu temperatury próbek i przechodzeniu do faz niskotemperaturowych [30]. Sugestia ta wydaje się o tyle nieścista, że dla całej objętości materiału obserwuje się zmiany strukturalne związane z makroskopową zmianą symetrii materiału (o czym świadczą wyniki badań rentgenowskich). Wydaje się, że zamrożenie to może dotyczyć tylko obszarów polarnych związanych z występowaniem lokalnych elektrycznych momentów dipolowych. Momenty te, jak napisano w rozdziale 1, są dynamiczne w fazie paraelektrycznej i statyczne w fazie ferroelektrycznej. Ich występowanie niekoniecznie musi się wiązać z obserwacją makroskopowych zmian struktury sieci krystalicznej [1, 2].

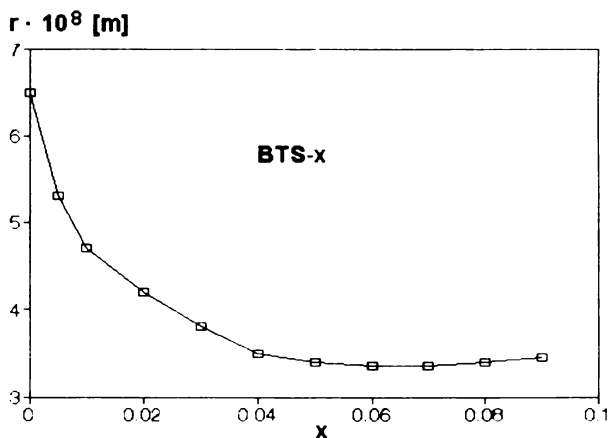
Badania za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego [31] potwierdziły istnienie „mikrodomen” tuż poniżej temperatury Curie i mieszany charakter (typu porządek-nieporządek i typu przemieszczenia) para-ferroelektrycznego przejścia fazowego w BT.

Uwzględniając powyższe wnioski autor wysunął hipotezę wiążącą stopień rozmycia para-ferroelektrycznego przejścia fazowego, a następnie zmiany jego charakteru w kierunku przemiany szklistej, ze stopniem zamrożenia obszarów polarnych i towarzyszącej im polaryzacji dipolowej (omówienie w dalszej części tego rozdziału). Wzrost koncentracji cyny powinien prowadzić do zmniejszenia rozmiarów obszarów polarnych, które tworzą się w obszarze przejściowym fazy paraelektrycznej. W tym celu przeprowadzono symulację komputerową mającą za zadanie oszacowanie rozmiarów obszarów polarnych tworzących się w fazie paraelektrycznej w pobliżu temperatur para-ferroelektrycznych przejść fazowych BTS-x [32]. W obliczeniach tych wykorzystano liniowe zmiany średnich temperatur  $T_m$  i rozmycia przejść fazowych  $\Delta T$  ( $\Delta T$  – szerokość połówkowa minimum  $\alpha(T)$ ) oraz liniowe zmiany wartości ciepła przemiany fazowej  $Q$  (uzyskane z pomiarów DSC) w funkcji koncentracji cyny (rys. 40).



**Rys. 40.** Zależność ciepła przemiany fazowej od koncentracji cyny x dla polikrystalicznego BTS-x

**Fig. 40.** The dependence of heat of phase transition versus Sn – concentration x for polycrystalline BTS-x



**Rys. 41.** Zależność promienia obszaru polarnego r w fazie paraelektrycznej od koncentracji cyny x w pobliżu temperatury przejścia fazowego wyznaczona dla polikrystalicznego BTS-x z pomiarów dylatometrycznych i kalorymetrycznych [32]

**Fig. 41.** 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 [32]



Z danych tych wyznaczono objętość obszaru polarnego przy wykorzystaniu wzoru [33]:

$$V = k T_m^2 / (Q_w \cdot \Delta T) \quad (2)$$

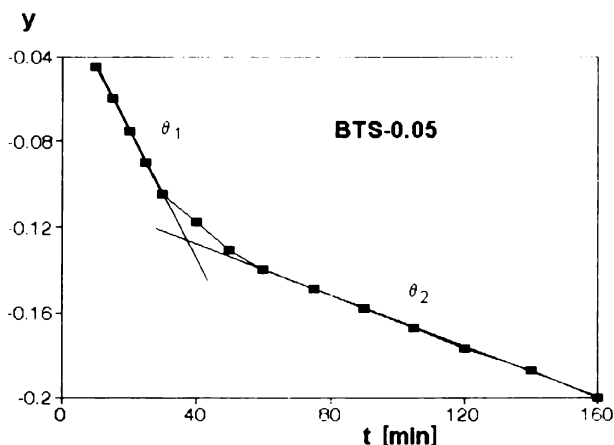
gdzie:  $Q_w$  – ciepło przemiany przypadające na jednostkę objętości. Zakładając kulisty kształt takiego obszaru wyznaczono z obliczonych wartości  $V$  promienie tych obszarów  $r$ . Uzyskaną zależność promienia obszaru polarnego (odpowiednik odległości korelacyjnej dla obszarów polarnych) przedstawia rys. 41. Uzyskane w ten sposób wartości zgadzają się z wartościami odległości korelacyjnej oszacowanej dla BT [34] na kilkadziesiąt nm. Z zależności  $r(x)$  wynika silne zmniejszenie rozmiaru obszaru polarnego dla  $x$  rosnących do wartości ok. 0.02. Dalszy wzrost wartości  $x$  prowadzi do wolniejszych zmian 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 (zlewanie się przejść fazowych obserwowane w pomiarach dylatometrycznych, rentgenowskich i dielektrycznych).

Skutkiem przyjętej wyżej hipotezy o zamrażaniu obszarów polarnych i traktowaniu materiału jak szkła dipolowego powinno być obserwowanie zachowań szklistych i towarzyszących im silnych efektów czasowych. W celu potwierdzenia tej tezy przeprowadzono pomiary czasowe przenikalności elektrycznej w temperaturach leżących w obszarach para-ferroelektrycznych przejść fazowych polikrystalicznego BTS- $x$ . Uzyskane wyniki świadczą o braku tych efektów w czystym tytanianie baru (brak zmian czasowych) w obszarze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego. Znacznie ciekawsze i zgodne z oczekiwaniami wyniki uzyskano dla polikrystalicznego BTS-0.05 [35]. Wpływ defektów i niestechiometrii składu na zmiany czasowe przenikalności elektrycznej można przedstawić w postaci eksponencjalnej. Do opracowania i analizy wyników wykorzystano wzór:

$$y(t) = \ln [ (\varepsilon_t - \varepsilon_n) / (\varepsilon_0 - \varepsilon_n) ] = -t / Q \quad (3)$$

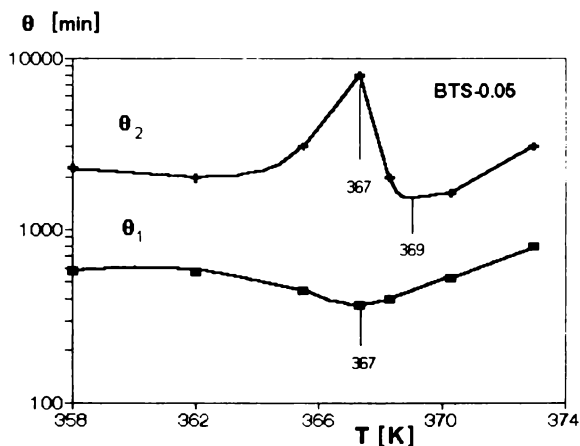
gdzie:  $\varepsilon_t$  – przenikalność elektryczna po czasie  $t$  od uzyskania stałej temperatury pomiaru,  $\varepsilon_0$  – początkowa wartość względnej prze-

nikalność elektrycznej w tej temperaturze,  $\epsilon_n$  – przenikalność elektryczna dla stanu równowagi (  $t$  zmierza do nieskończoności).



**Rys. 42.** Zależność  $y(t)$  dla polikrystalicznej próbki BTS-0.05 w temperaturze 368.3 K [35]

**Fig. 42.** Dependence  $y(t)$  for polycrystalline BTS-0.05 – sample in the temperature of 368.3 K [35]

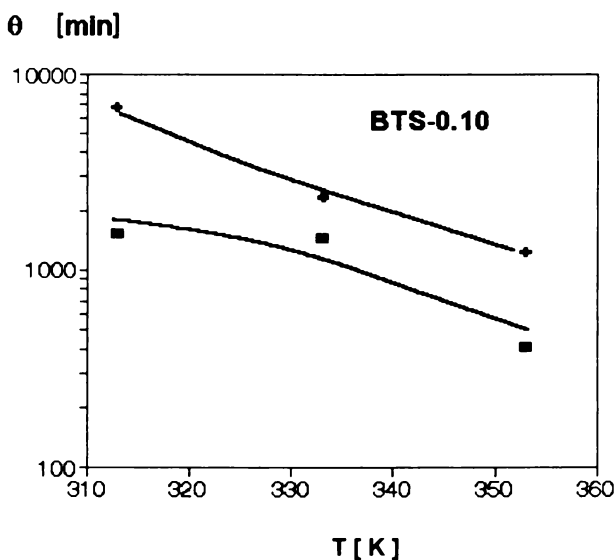


**Rys. 43.** Temperaturowe zależności stałych czasowych  $\theta_1$  i  $\theta_2$  dla polikrystalicznego BTS-0.05 [35]

**Fig. 43.** Temperature dependencies of time – constants  $\theta_1$  and  $\theta_2$  for polycrystalline BTS-0.05 [35]

Na uzyskanej zależności  $y(t)$  można wyróżnić dwa obszary prostoliniowe (rys. 42), którym odpowiadają stałe czasowe  $\theta_1$  (do ok. 30 min) i  $\theta_2$  (od 60 min do ok. 160 min). Otrzymane wartości tych dwóch stałych czasowych w funkcji temperatury, w której prowadzono pomiar przedstawia dla BTS-0.05 rys. 43.

Uzyskane zależności temperaturowe stałych czasowych  $\theta_1$  i  $\theta_2$  wykazują ekstremalne wartości w temperaturze odpowiadającej para-ferroelektrycznemu przejściu fazowemu w tym materiale. Pierwsza stała czasowa uzyskuje w tej temperaturze wartość minimalną, druga zaś wartość maksymalną. Ciekawym jest, że maksimum  $\theta_2$  pojawia się na tle tendencji, która na podstawie przebiegów wartości  $\theta$  dla temperatur odleglejszych od temperatury przejścia fazowego powinna dać w tej temperaturze również wartości minimalne. Ekstremalne wartości obu stałych czasowych występują w tej samej temperaturze 367 K, która odpowiada temperaturze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego.



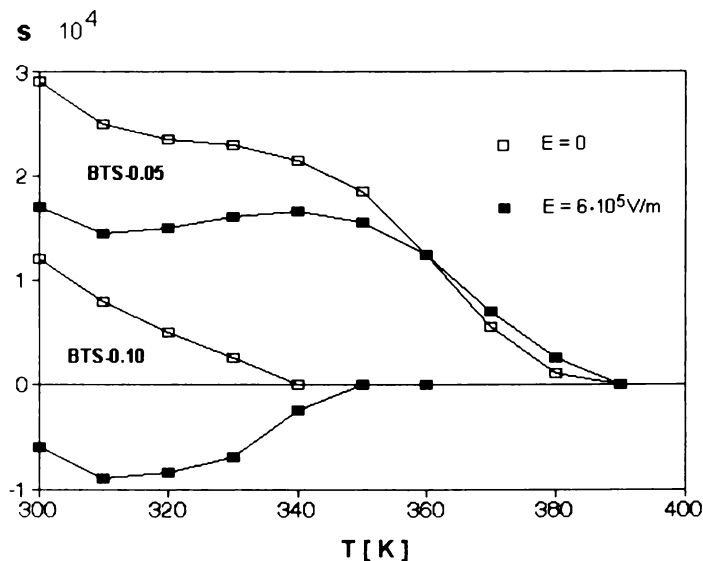
**Rys. 44.** Zmiany temperaturowe stałych czasowych  $\theta_1$  i  $\theta_2$  dla polikrystalicznych próbek BTS-0.10

**Fig. 44.** Temperature changes of time – constants  $\theta_1$  and  $\theta_2$  for polycrystalline BTS-0.10 sample

Rysunek 44 przedstawia wyniki analogicznych pomiarów dla polikrystalicznych próbek BTS-0.10. Uzyskane wyniki świadczą o malejących wartościach obu stałych czasowych ze wzrostem temperatury. Wiąże się to prawdopodobnie z przekraczaniem krytycznej wartości koncentracji cyny, co prowadzi do zmian w charakterze zachowania się próbek. Traktując ją jak szkło dipolowe możemy oczekiwać monotonicznego zmniejszania się wartości stałych czasowych ze wzrostem temperatury, co wiąże się ze zmniejszaniem się obszarów polarnych i ich przechodzeniem od charakteru statycznego w fazie ferroelektrycznej (zamrożone obszary polarne) do charakteru dynamicznego w fazie paraelektrycznej. Wiąże się to też z szybszym dochodzeniem do stanu równowagi w wyższych temperaturach.

Wpływ jonów Sn na tworzenie się fazy szklistej (szkła dipolowego) w BTS powinien doprowadzić również do istotnych zmian przy obserwacji rozszerzalności liniowej próbek swobodnych i w obecności zewnętrznego pola elektrycznego. W czystym tytanianie baru nie obserwuje się żadnych zmian w obu przypadkach w fazie paraelektrycznej. Spowodowane to jest występowaniem silnych pól elektrycznych i naprężeń mechanicznych w otoczeniu dynamicznych obszarów polarnych. Podobnie w fazie ferroelektrycznej niewidoczne są różnice przy zastosowaniu zewnętrznego pola elektrycznego ( $E=6 \cdot 10^5 \text{V/m}$ ) do temperatur niższych o ok. 40K od temperatury para-ferroelektrycznego przejścia fazowego. Niewielki efekt (różnica zależności względnej rozszerzalności liniowej w obecności zewnętrznego pola elektrycznego i bez tego pola) pojawia się dopiero w niższych temperaturach. Inaczej sytuacja wygląda przy podstawieniach jonów Sn w miejsce jonów Ti. Przy 5% koncentracji cyny widoczne różnice zaczynają się już w obszarze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego (rys. 45). Obniżanie temperatury prowadzi do malejącej deformacji w kierunku prostopadłym 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 silnego wpływu na temperaturową zależność względnej 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 współistnienia faz ferroelektrycznej i paraelektrycznej. Obserwowana różnica 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 i konsolidacja obszarów polarnych (domen ferroelektrycznych z wtrąceniami fazy paraelektrycznej) zostaje zatrzymana przez nieferroaktywne jony Sn i zamrożoną fazę paraelektryczną.



**Rys. 45.** 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 [32]

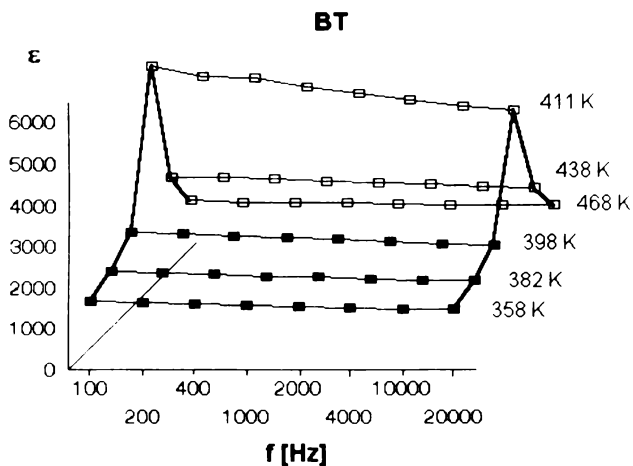
**Fig. 45.** Temperature dependencies of spontaneous deformation (empty rectangles) and induced by the external electric field  $E = 6 \cdot 10^5$  V/m (filled rectangles) for polycrystalline samples: BTS-0.05 and BTS-0.10 [32]

#### 4.6. Badania częstotliwościowe przenikalności elektrycznej

Sugestia istnienia obszarów polarnych w fazie paraelektrycznej [1] przedstawiona w rozdziale 1 została potwierdzona w badaniach rentgenowskich [2], dylatometrycznych i kalorymetrycznych (rozdział 4.2). Rosnąca koncentracja Sn prowadzi w BTS do zamrażania obszarów polarnych z fazy paraelektrycznej przy ochładzaniu materiału poniżej średniej temperatury para-ferroelektrycznego przejścia fazowego. Istnienie takich obszarów w pobliżu tej temperatury powinno wiązać się z występowaniem dyspersji częstotliwościowej w pomiarach dielektrycznych BTS. Dlatego przeprowadzono pomiary względnej przenikalności elektrycznej polikrystalicznych próbek BTS-x przy częstotliwościach pola pomiarowego  $f = 100\text{Hz}, 200\text{ Hz}, 400\text{ Hz}, 1\text{ kHz}, 2\text{ kHz}, 4\text{ kHz}, 10\text{ kHz}$  i  $20\text{ kHz}$ . Wybrane wyniki dla polikrystalicznego BTS-x przedstawiają poniższe rysunki ( $x=0$  – rys. 46,  $x=0.10$  – rys. 47,  $x=0.20$  – rys. 48).

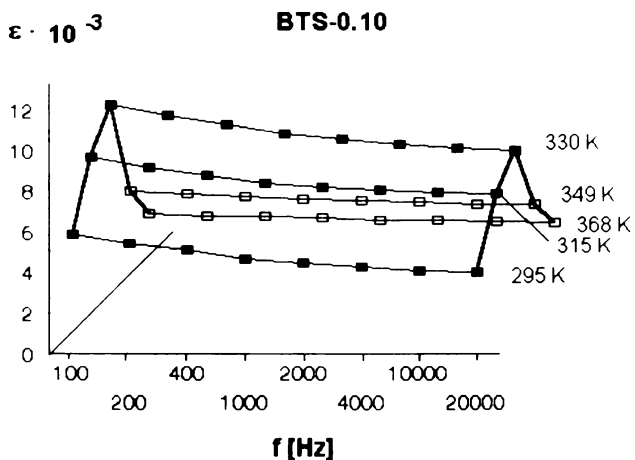
Z zależności  $\varepsilon(\ln f)$  wynika, że istotne zmiany względnej przenikalności elektrycznej obserwowane są do koncentracji  $x=0.10$ . Powyżej tej koncentracji (rys. 48) obserwuje się nieznaczne zmniejszanie się wartości  $\varepsilon$  wraz ze wzrostem częstotliwości  $f$  w obszarze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego ( $T=250\text{ K}$ ). Dla czystego BT (rys. 46) obserwuje się istotne, liniowe zmniejszenie wartości  $\varepsilon$  w fazach: paraelektrycznej (puste prostokąty) i ferroelektrycznej (pełne prostokąty). Dla  $x=0.10$  rejestrowano liniową zależność  $\varepsilon(\ln f)$  o większym nachyleniu w fazie ferroelektrycznej i mniejszym w fazie paraelektrycznej. Występująca w większości przypadków liniowa zależność  $\varepsilon$  od  $\ln f$  (na rysunkach wprowadzono logarytmiczną skalę na osi częstotliwości) może być zapisana w postaci:

$$\varepsilon = a \ln f + b, \quad \text{gdzie } a < 0. \quad (4)$$



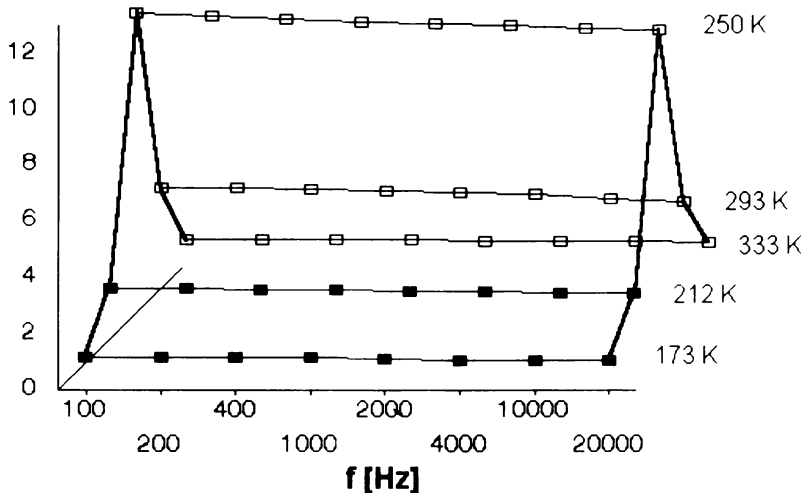
**Rys. 46.** Zmiany względnej przenikalności elektrycznej w funkcji częstotliwości dla polikrystalicznego tytanianu baru – BT

**Fig. 46.** Changes of the relative permittivity versus frequency for polycrystalline barium titanate – BT



**Rys. 47.** Zmiany względnej przenikalności elektrycznej w funkcji częstotliwości dla polikrystalicznego – BTS-0.10

**Fig. 47.** Changes of the relative permittivity versus frequency for polycrystalline BTS-0.10

$\epsilon \cdot 10^{-3}$ **BTS-0.20**

**Rys. 48.** Zmiany względnej przenikalności elektrycznej w funkcji częstotliwości dla polikrystalicznego – BTS-0.20

**Fig. 48.** Changes of the relative permittivity versus frequency for polycrystalline BTS-0.20

Zakres wykorzystanych częstotliwości nie pozwolił niestety na wyznaczenie obszaru, w którym powinno obserwować się istotną zmianę wartości względnej przenikalności elektrycznej związanej z występowaniem obszarów polarnych o określonych rozmiarach. Badania rozproszenia neutronów i fononów optycznych oraz analiza bariery potencjału dla BT [36] prowadzi jednak do wniosku, że rozpraszanie typu rezonansowego nie może być obserwowane w tym materiale. W badaniach tych rejestrowano tłumienie 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 dodatkowym wkładem typu przemieszczenia.

Przeprowadzone w temperaturze pokojowej: badania własności dielektrycznych [37, 38] i ramanowskie [39] oraz w temperatu-



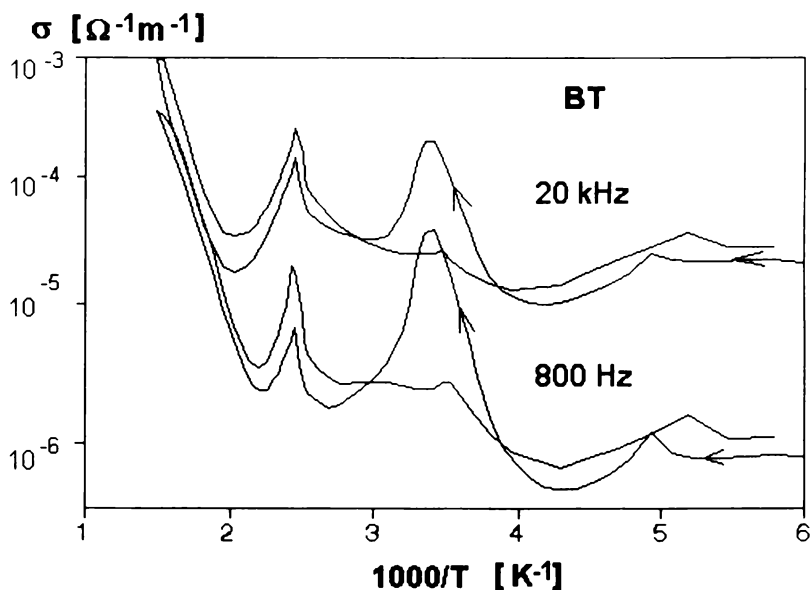
rze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego: badania EPR [40, 41, 42], NMR [43] i badania własności dielektrycznych [44] dały wielkość relaksacji ( $10^9 - 10^{10}$ )  $s^{-1}$ . W pomiarach BT domieszko- wanych żelazem [44, 45] zarejestrowano ostry skok relaksacyjny  $\varepsilon$  przy częstotliwościach pola pomiarowego powyżej  $10^8$  Hz. Jako ciekawą informację z badań częstotliwościowych  $\varepsilon$  w BT [46] można podać oczekiwany skok  $\varepsilon$  w zakresie ( $10^2 - 10^5$ ) Hz wystę- pujący powyżej obszaru przejściowego fazy paraelektrycznej (680 K – 850 K).

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki, choć nie dały pełnej informacji, umożliwiły jednak postawienie hipotezy, że największy wpływ obszarów polarnych na obniżenie wartości  $\varepsilon$  (w badanym zakresie częstotliwości) występuje dla BTS-0.10, a więc materiału o składzie, który leży na granicy między rozmytą przemianą fazową ( $0 < x < 0.10$ ) a zachowaniem szklistym ( $x > 0.10$ ).

#### **4.7. Przewodnictwo elektryczne i efekt PTC**

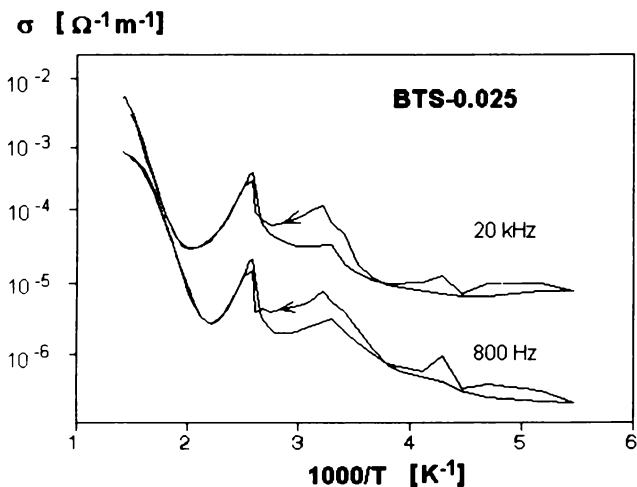
Przedstawione w poprzednich rozdziałach wyniki badań po- zwoliły na wzbogacenie wiedzy dotyczącej wpływu nieferroaktyw- nych podstawień Sn na własności dielektryczne (głównie polaryza- cję) w polikrystalicznym BTS. Zmiana koncentracji cyny wpływa na różnicę własności fizycznych polikrystalicznych próbek BTS. O ile własności te w czystym BT były dość powszechnie zbadane i pre- zentowane w literaturze, to w przypadku BTS występuje brak odpowiednich danych. Jedną z ważniejszych właściwości BT i BTS jest występowanie efektu PTC (dodatni współczynnik temperatu- rowy przewodnictwa elektrycznego) w obszarach przejść fazowych i możliwość modyfikacji parametrów elektrycznych (przewodnictwo elektryczne, energia aktywacji) przez zmianę koncentracji cyny. Z tego powodu przeprowadzono stałoprądowe i zmiennoprądowe pomiary przewodnictwa elektrycznego. W rozdziale 4.4 przedsta- wiono wyniki badań stałoprądowych, które ze względów aparatu- rowych i silnego wpływu stałego, zewnętrznego pola elektrycznego w obszarach przejść fazowych zostały ograniczone do obszaru przejściowego fazy paraelektrycznej. Poniżej zostaną przedstawi-

ne wyniki pomiarów zmiennoprądowego przewodnictwa elektrycznego (konduktancji) podczas grzania i chłodzenia polikrystalicznych próbek BTS przy częstotliwościach pola pomiarowego 800Hz i 20 kHz. Na wszystkich przedstawionych wykresach widać prostoliniowy fragment zależności  $\ln\sigma(1000/T)$  w fazie paraelektrycznej (na osi  $\sigma$  skala logarytmiczna), wzrost przewodnictwa elektrycznego ze wzrostem częstotliwości pola, a także efekt PTC występujący w temperaturach przejść fazowych. Efekt ten obserwowano nie tylko w obszarze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego, ale także w niskich temperaturach odpowiadających przejściom fazowym R-O i O-T. Obserwowano po trzy takie efekty dla polikrystalicznych próbek: BT (rys. 49), BTS-0.025 (rys. 50) i BTS-0.05 (rys. 51).



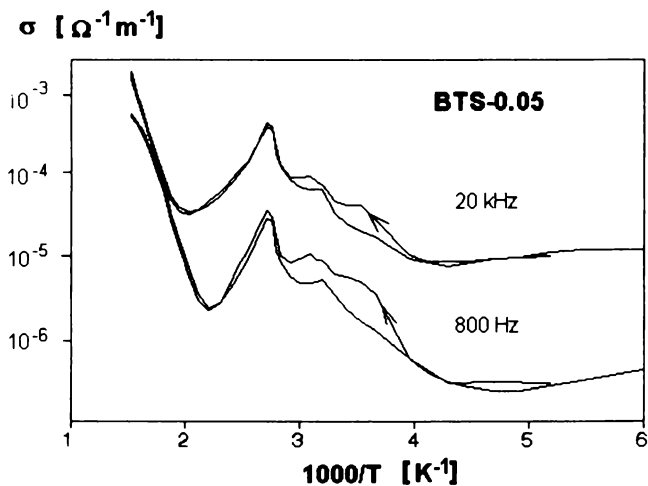
**Rys. 49.** Temperaturowa zależność zmiennoprądowego przewodnictwa elektrycznego  $\sigma(1000/T)$  polikrystalicznego BT

**Fig. 49.** Temperature dependence of a.c. conductivity  $\sigma$  ( $1000/T$ ) for polycrystalline BT



**Rys. 50.** Temperaturowa zależność zmiennoprądowego przewodnictwa elektrycznego  $\sigma$  ( $1000/T$ ) polikrystalicznego BTS-0.025

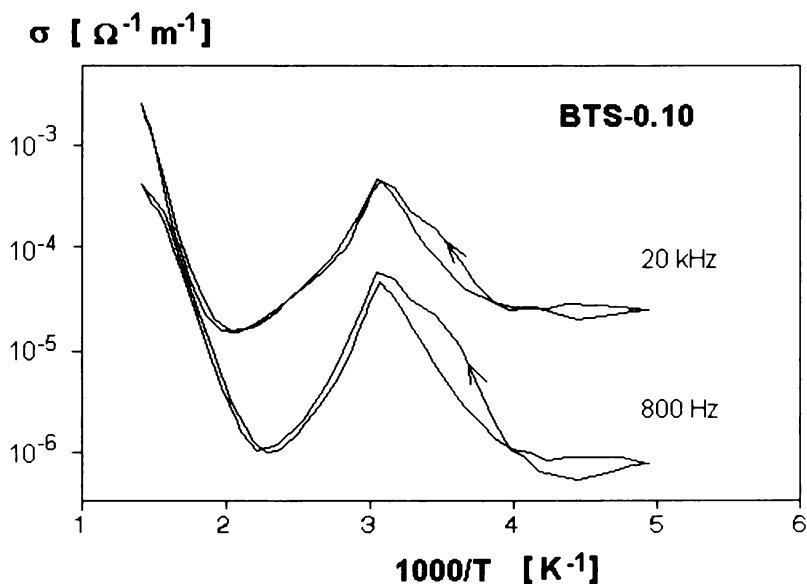
**Fig. 50.** Temperature dependence of a.c. conductivity  $\sigma$  ( $1000/T$ ) for polycrystalline BTS-0.025



**Rys. 51.** Temperaturowa zależność zmiennoprądowego przewodnictwa elektrycznego  $\sigma$  ( $1000/T$ ) polikrystalicznego BTS-0.05

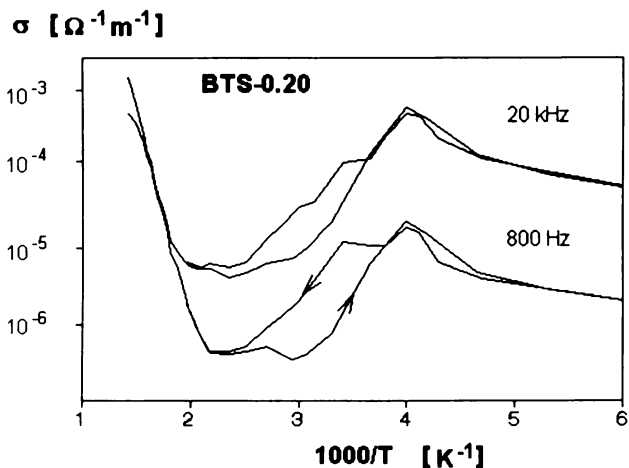
**Fig. 51.** Temperature dependence of a.c. conductivity  $\sigma$  ( $1000/T$ ) for polycrystalline BTS-0.05

Występowanie trzech lokalnych maksimum zależności  $\sigma(1000/T)$  dla  $x=0.05$  potwierdza obserwacje uzyskane z badań kalorymetrycznych i z pomiarów prądu piroelektrycznego [22]. Na rysunkach 52-54 widać pojedyncze maksima odpowiadające para-ferroelektrycznemu przejściu fazowemu. Ich temperatury maleją ze wzrostem koncentracji cyny (do  $x=0.20$ ). Przy  $x=0.30$  następuje jednak gwałtowny wzrost temperatury, w której występuje lokalne maksimum przewodnictwa elektrycznego. Fakt ten potwierdza wnioski autora z badań dylatometrycznych i dielektrycznych dotyczących tego składu (w przeciwieństwie do niektórych danych literaturowych [8, 20]).



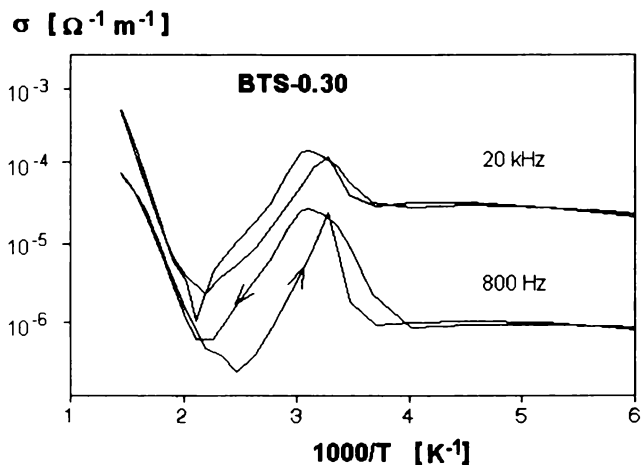
**Rys. 52.** Temperaturowa zależność zmiennoprądowego przewodnictwa elektrycznego  $\sigma(1000/T)$  polikrystalicznego BTS-0.10

**Fig. 52.** Temperature dependence of a.c. conductivity  $\sigma(1000/T)$  for polycrystalline BTS-0.10



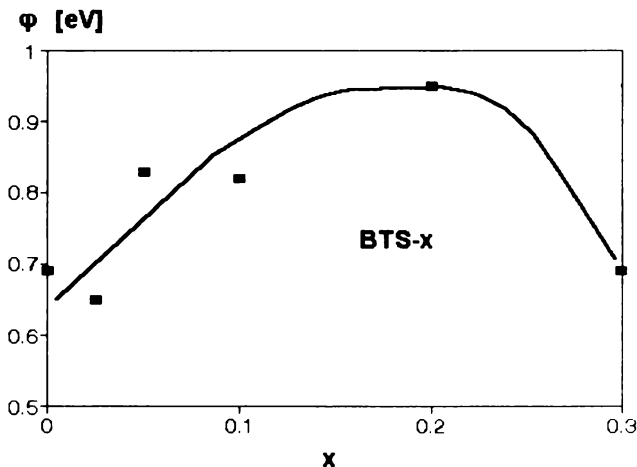
**Rys. 53.** Temperaturowa zależność zmiennoprądowego przewodnictwa elektrycznego  $\sigma(1000/T)$  polikrystalicznego BTS-0.20

**Fig. 53.** Temperature dependence of a.c. conductivity  $\sigma$  ( $1000/T$ ) for polycrystalline BTS-0.20



**Rys. 54.** Temperaturowa zależność zmiennoprądowego przewodnictwa elektrycznego  $\sigma(1000/T)$  polikrystalicznego BTS-0.30

**Fig. 54.** Temperature dependence of a.c. conductivity  $\sigma$  ( $1000/T$ ) for polycrystalline BTS-0.30



**Rys. 55.** Zmiany energii aktywacji  $\phi$  w funkcji koncentracji cyny  $x$  wyznaczone z prostoliniowych fragmentów zależności  $\ln\sigma$  ( $1000/T$ ) w fazach paraelektrycznych podczas chłodzenia dla polikrystalicznego BTS- $x$  przy częstotliwości pola pomiarowego 800 Hz

**Fig. 55.** Changes of activation energy  $\phi$  versus Sn – concentration  $x$  obtained from the straight – line parts of the dependence  $\ln\sigma$  ( $1000/T$ ) in paraelectric phases at cooling for polycrystalline BTS- $x$  at the frequency of measuring field equal to 800 Hz

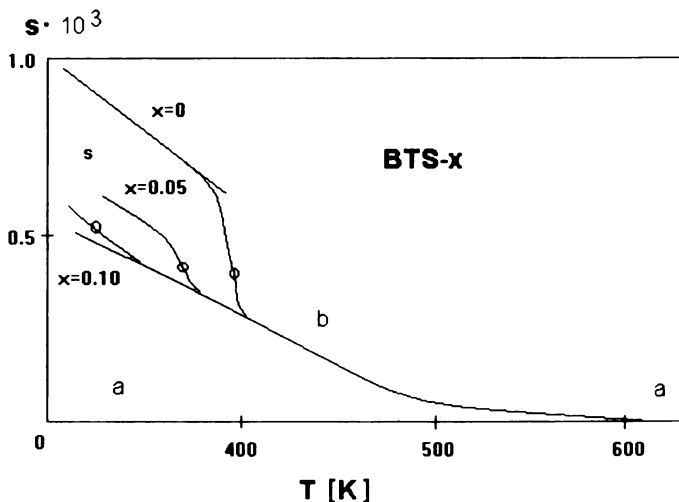
Z uzyskanych wyżej wyników wyznaczono wartości energii aktywacji dla poszczególnych składów BTS. Zależność energii aktywacji  $\phi$  od koncentracji cyny  $x$  przedstawia rys. 55. Do koncentracji  $x=0.20$  obserwuje się wzrost wartości energii aktywacji  $\phi$ , a następnie jej gwałtowny spadek przy  $x=0.30$ .

Przedstawione w literaturze [46] wartości energii aktywacji dla BT wyznaczone w zakresie temperatur 680K-850K (powyżej obszaru przejściowego fazy paraelektrycznej) wynoszą: 1.25 eV poniżej 800 K i 0.66 eV powyżej tej temperatury. Pokazane na rysunku 55 skokowe obniżenie wartości  $\phi$  poniżej 0.7 eV może wskazywać na to, że duża koncentracja Sn prowadzi do zamrożenia nośników ładunku elektrycznego w obszarze leżącym powyżej 800 K w stosunku do czystego BT. Występujący na rysunkach 49-54 efekt PTC tłumaczony jest w literaturze [47, 48] jako zjawie-

sko związane ze zmianami oporności ścian domenowych i istnieniem barier potencjału tworzących się na złączu obszarów granicznych. Przedstawione wyżej wyniki potwierdzają silny wpływ koncentracji nieferroaktywnych podstawień Sn na przewodnictwo elektryczne i występujący w polikrystalicznym BTS efekt PTC .

#### **4.8. Wprowadzenie parametru przejścia fazowego na bazie polaryzacji dipolowej**

Jednym z podstawowych celów prezentowanej pracy było określenie parametru służącego do oceny rodzaju przejść fazowych. Jak wspomniano wcześniej parametr taki może być określony na bazie polaryzacji dipolowej i stopnia jej zamrożenia, lub uporządkowania, przy przejściu do fazy ferroelektrycznej. Na rysunku 2 przedstawiono temperaturową zależność względnej rozszerzalności liniowej polikrystalicznego BT. Widoczne są na nim (w fazie paraelektrycznej) dwa obszary, dla których można przyjąć, że zależność ta jest liniowa. Obszar liniowej zależności  $\Delta l/l_0$  leżący w wyższych temperaturach oznaczono literą „a”, a drugi leżący powyżej para-ferroelektrycznego przejścia fazowego literą „b”. Przedział temperatur od końca obszaru „a” do temperatury przejścia fazowego nazwano w literaturze obszarem „cross-over” [7]. Przedłużenie linii „a” w kierunku niższych temperatur pozwala wyznaczyć deformację „s” (rys. 56). Jest ona równa różnicy uzyskanej w pomiarach wartości  $\Delta l/l_0$  i wartości  $\Delta l/l_0$  wyliczonej z prostoliniowej zależności „a” dla tej samej temperatury. Przyjmując, że deformacja jest kwadratową funkcją polaryzacji (patrz rys. 37), 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. Na rys. 57 zaznaczono, dla którego rodzaju polaryzacji wykorzystano odpowiednią wartość deformacji s. Oszacowana wartość polaryzacji dipolowej stanowi w przypadku polikrystalicznego BT ponad połowę całkowitej polaryzacji rejestrowanej w obszarze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego (rys. 57).



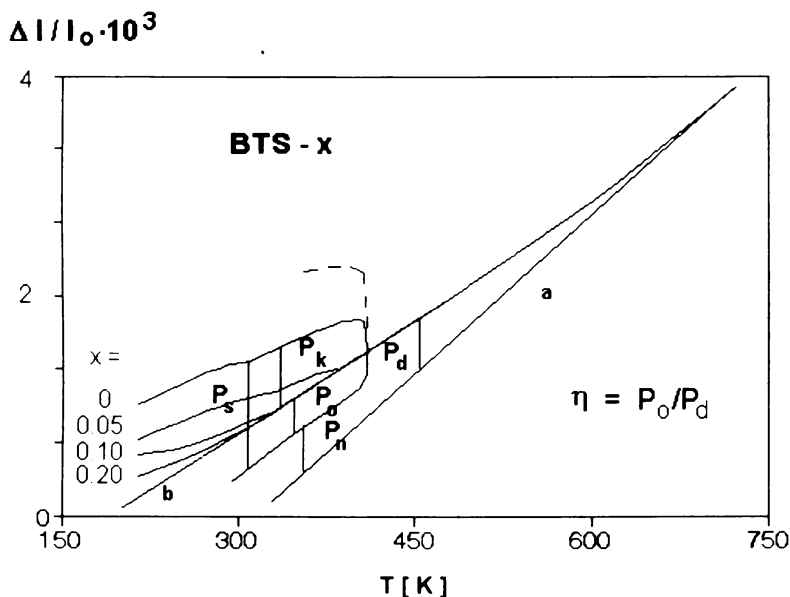
**Rys. 56.** Temperaturowe zmiany deformacji  $s$  liczonej względem wysoko-temperaturowej, prostoliniowej zależności względnej rozszerzalności liniowej dla polikrystalicznego BTS- $x$  [32]

**Fig. 56.** Temperature changes of deformation  $s$  calculated with regard to the hightemperature straight-line dependence of the relative linear expansion for polycrystalline BTS- $x$  [32]

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, które poniżej przejścia typu porządek-nieporządek daje dodatkowy wkład typu przemieszczenia, związany ze wzrostem pola elektrycznego tworzonego przez ustawiające się zgodnie dipole elektryczne wszystkich komórek BT. Prowadzi to do rejestracji skoku deformacji w obszarze przejścia fazowego. Wartość tego skoku służy do wyznaczenia polaryzacji, która zosta-



ła nazwana polaryzacją kooperatywną  $P_k$  [26]. Suma polaryzacji  $P_o$  i  $P_k$  stanowi polaryzację spontaniczną obserwowaną w fazie ferroelektrycznej. Przeprowadzając podobną analizę dla pozostałych składów (rys. 57) dochodzimy do wniosku, że wzrost koncentracji cyny prowadzi do istotnego zmniejszenia wartości  $P_k$ , co wiąże się



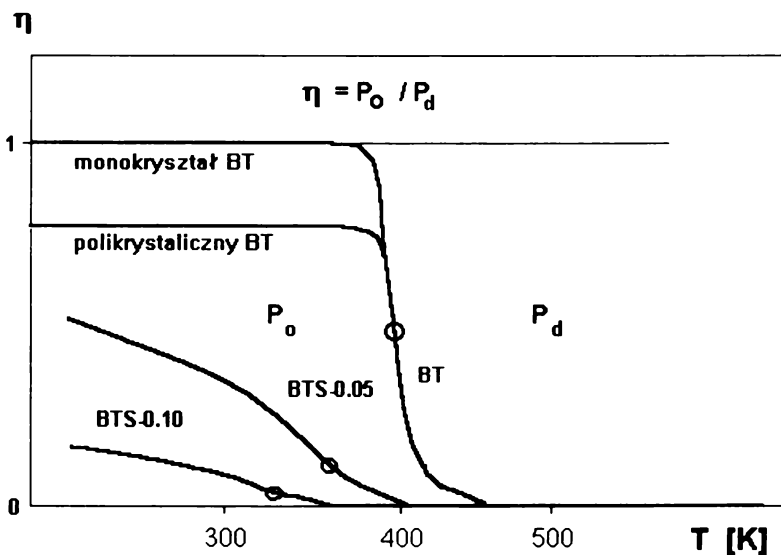
**Rys. 57.** Temperaturowa zależność względnej rozszerzalności liniowej  $\Delta l / l_0$  polikrystalicznego BTS-x (linie ciągłe) i monokryształu BT (linia przerywana). Na rysunku zaznaczono pionowymi odcinkami wartości deformacji służące do obliczenia następujących rodzajów polaryzacji:  $P_k$  – polaryzacji 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) [26]

**Fig. 57.** Temperature dependence of the relative linear expansion  $\Delta l / l_0$  for monocrystalline BT and 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) [26]

ściśle z destruktywnym wpływem nieferroaktywnych podstawień Sn i prawdopodobnie z obniżeniem wartości  $P_o$ , która jest w stosunku do niej pierwotna (orientacja  $P_o$  prowadzi do powstania  $P_k$ ). Z tego powodu przyjęto do dalszych rozważań, że wartość  $P_o$  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.

$$\eta = P_o / P_d \quad (5)$$



**Rys. 58.** Temperaturowe zmiany parametru przejścia fazowego  $\eta$  polikrystalicznego BTS-x i monokryształu BT

**Fig. 58.** Temperature changes of phase transition parameter  $\eta$  for monocrystalline BT and polycrystalline BTS-x

Rysunek 58 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 „stanu swobodnego” 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.

## 5. Wnioski końcowe

Poniżej zostaną przedstawione najważniejsze wnioski z przeprowadzonych badań elektrycznych i termicznych polikrystalicznego BTS.

### 5.1. Polaryzacja dipolowa w obszarze przejściowym fazy paraelektrycznej

1) Brak wpływu nieferroaktywnych podstawień Sn w materiale ferroelektrycznym BT na paraelektryczny obszar przejściowy (obszar „cross-over”) w BTS związany jest z niżej wymienionymi faktami.

a) Niewielkie wartości elektrycznych momentów dipolowych i ich krótkozasięgowe oddziaływania (odległość korelacyjna jest ograniczona do wielkości rzędu rozmiarów komórki elementarnej) uniemożliwiają powstawanie wzajemnego oddziaływania obszarów polarnych. Brak możliwości powstawania oddziaływania kooperatywnego powoduje, że i nieferroaktywne podstawienia Sn nie mają wpływu na wzajemne, znikome oddziaływania między sąsiednimi jonami Ti.

b) Dane doświadczalne dotyczące tego obszaru można zinterpretować jako pojawianie się w próbce, poniżej 620 K obszarów polarnych w postaci szkła dipolowego, o czym świadczyć może typowa dla szkieł temperaturowa zależność względnej rozszerzalności liniowej w obszarze przejściowym fazy paraelektrycznej.

c) Dynamiczny charakter obszarów polarnych wiąże się występowaniem lokalnych, silnych pól elektrycznych i naprężeń mecha-

nicznych. Bardzo mała odległość korelacyjna w obszarze paraelektrycznym uniemożliwia wpływ lokalnych zaburzeń, wprowadzonych przez jony Sn na zachowanie się materiału (np. wyniki pomiarów dylatometrycznych w silnych polach elektrycznych i przy dużych naprężeniach mechanicznych nie różnią się od wyników uzyskanych dla próbek swobodnych).

d) Wydaje się, że model zaproponowany przez Comesa, Lamberta [1] i potwierdzony przez Itoha [2] może posłużyć jako jeden z możliwych do interpretacji obserwowanych zjawisk w obszarze przejściowym fazy paraelektrycznej w materiałach ferroelektrycznych o strukturze perowskitu.

e) Istotnym wydaje się też wyeksponowanie występującego często braku odpowiedniości (korelacji) obserwowanych struktur krystalicznych z systemami tworzącymi się obszarów polarnych jak ma to miejsce w tytanie baru i innych perowskitach [7], gdzie tworzenie się obszarów polarnych i lokalnych przesunięć jonów Ti w kierunkach  $\langle 111 \rangle$  nie zmienia obserwowanej makroskopowo symetrii układu regularnego.

2) Z tego, że w wielu materiałach ferroelektrycznych o strukturze perowskitu początek obszaru przejściowego fazy paraelektrycznej (obszaru „cross-over”) występuje w temperaturze 620 K wynika, że temperatura ta może być temperaturą charakterystyczną dla tej struktury i dla powstawania w niej polaryzacji dipolowej (obserwowanej w pomiarach dylatometrycznych – [4] i optycznych [12]), niepodatnej na działanie czynników zewnętrznych. Wydaje się, że potwierdzenie tej sugestii można by otrzymać rozwijając odpowiednie rachunki z wykorzystaniem metod funkcjonału gęstości elektronowej. Uzyskanie lokalnego minimum gęstości elektronowej dla struktury perowskitu w kierunku  $\langle 111 \rangle$  dla wyżej wymienionej temperatury byłoby elementem świadczącym za modelem zaproponowanym przez Comesa i Lamberta, a także potwierdziłoby tezę o niezależności początku tego obszaru od elementów strukturalnych w ferroelektrykach o strukturze perowskitu.

Przedstawione w literaturze [49] rozważania i badania w zakresie UV umożliwiły graficzne przedstawienie gęstości ładunku w fazie kubicznej „czystego” BT.

3) W obszarze przejściowym fazy paraelektrycznej obserwuje się zmniejszenie wartości stałych czasowych ze wzrostem temperatury w pomiarach dielektrycznych. W zestawieniu z wyżej wymienionymi jest to do przewidzenia, ponieważ obniżenie temperatury prowadzi do wzrostu elektrycznych momentów dipolowych i rozrostu obszarów polarnych. Powoduje to stopniowe zmiany ich zachowania od ściśle ustalonego w określonej fazie do stanu labilnego w obszarze przejścia fazowego, w którym możliwe stają się poprzeczne przeskoki jonów Ti między lokalnymi maksimami gęstości prawdopodobieństwa przebywania ferroaktywnego jonu Ti (przejście fazowe typu porządek – nieporządek). W sytuacji tej układ bardzo szybko zmierza do stanu równowagi, co oznacza, że wartości stałych czasowych są małe.

4) Prostoliniowy fragment zależności przewodnictwa elektrycznego od temperatury ( $1000/T$ ) w obszarze przejściowym fazy paraelektrycznej sugeruje odmienny charakter procesów odpowiedzialnych za zjawiska transportu w tym rejonie. Istotny wpływ nieferroaktywnych jonów Sn na wartość energii aktywacji w tym obszarze wiąże się ze zmianą struktury pasmowej i wartości przerwy energetycznej w BTS-x. O ile, jak powiedziano wyżej, jony Sn nie wpływają tu na zmiany rozkładu gęstości elektronowej, prowadzące do powstawania dynamicznych dipoli (obszarów polarnych), o tyle powodują one zmiany w strukturze pasmowej i zmiany wartości przerwy energetycznej w BTS-x.

## 5.2. Obszar para-ferroelektrycznego przejścia fazowego

1) W obszarze tym nieferroaktywne jony Sn powodują rozmycie oraz zmianę charakteru przejścia z fazy paraelektrycznej do ferroelektrycznej w polikrystalicznym BTS-x.

a) Niewielka koncentracja jonów Sn prowadzi do liniowego wzrostu rozmycia tego przejścia fazowego (wzrostu szerokości połówkowej ekstremalnych wartości: względnej przenikalności elektrycznej  $\epsilon$ , współczynnika termicznej rozszerzalności liniowej  $\alpha$ , mocy  $P$  w badaniach DSC, piroprądu [22], oraz pochodnej polaryzacji pozostałej po temperaturze) i obniżenia jego średniej tempe-

ratury  $T_m$ . Dla  $x > 0.15$  obserwuje się zmianę charakteru przejścia fazowego w kierunku przemiany szklistej z typową dla niej anomalią dylatometryczną. Fakt ten można zinterpretować przez destruktywny wpływ nieferroaktywnych jonów Sn (wchodzących między kolektywizujące się ferroaktywne jony Ti) na tworzenie się w obszarze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego wzajemnego, dalekozasięgowego oddziaływania (oddziaływania kooperatywnego) jonów Ti. Prowadzi to do zmniejszania odległości korelacyjnej, a przy dużych  $x$ , do zaniku dalekozasięgowego oddziaływania ferroelektrycznego jonów Ti i zaniku porządkowania obszarów polarnych.

b) Przedstawiona w punkcie 2 sugestia występowania polaryzacji dipolowej w BTS- $x$  oraz przedstawiona w literaturze [30] propozycja wiążąca stopień rozmycia przejścia fazowego z zamrażaniem fazy paraelektrycznej poniżej  $T_c$  zainspirowały autora do zaproponowania bardziej uniwersalnej hipotezy wiążącej stopień rozmycia i ewentualnie zmianę charakteru przejścia fazowego ze stopniem zamrożenia polaryzacji dipolowej (lub stopniem jej uporządkowania) równocześnie z powstawaniem polaryzacji kooperatywnej  $P_k$  w obszarze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego.

2) Powyższy fakt sugeruje konieczność wprowadzenia parametru przejścia fazowego, związanego z procentowym udziałem obszarów polarnych wchodzących w skład tworzącej się fazy ferroelektrycznej. Jednym z takich parametrów był zaproponowany przez autora parametr dylatometryczny [4] równy stosunkowi objętości fazy ferroelektrycznej do całej objętości materiału (liczony w odniesieniu do odpowiednich wartości czystego BT). Drugi wiąże się z przedstawioną wyżej hipotezą i definiuje ten parametr jako stosunek zorientowanej części polaryzacji dipolowej do jej całkowitej wartości w fazie ferroelektrycznej [26]. Taka definicja jest bardziej uniwersalna i umożliwia określenie wartości tego parametru również w materiałach o silnie rozmytym przejściu fazowym i materiałach szklistych, w których zanika efekt kooperatywny. Silne, zewnętrzne pole elektryczne może indukować efekt kooperatywnego, wzajemnego oddziaływania dipoli, co w konsekwencji prowadzi do dużych wartości polaryzacji indukowanej oraz pozostałej w BTS-0.13 i BTS-0.20.

3) Pomiary przewodnictwa elektrycznego w obszarze paraferroelektrycznego przejścia fazowego w BTS-x ujawniają efekt PTC występujący dla wszystkich koncentracji cyny. Zgodność temperatur: odpowiadających maksymalnym wartościom przewodnictwa elektrycznego, w obszarze występowania efektu PTC i ekstremalnych wartości innych wielkości fizycznych uzyskanych w badaniach dylatometrycznych, dielektrycznych i kalorymetrycznych świadczy o silnym związku tego efektu z innymi zjawiskami występującymi w obszarach ferroelektrycznych przejść fazowych w BTS. Wiąże się to prawdopodobnie z wychwytem i wiązaniem nośników ładunku elektrycznego przez powstające w obszarze przejścia fazowego domeny ferroelektryczne (lokalna zmiana gęstości nośników ładunku elektrycznego) oraz przez zmianę przewodnictwa elektrycznego ścian domenowych i bariery potencjału na złączach obszarów granicznych [47, 48].

4) Różnice temperaturowych zmian stałych czasowych uzyskanych w pomiarach czasowych przenikalności elektrycznej  $\varepsilon$  sugerują występowanie w BTS-x przynajmniej dwóch procesów odpowiedzialnych za te zmiany. Malejące wartości stałych  $\theta$  przy zbliżaniu się do średniej temperatury przejścia fazowego zostały uzasadnione w punkcie 3. Pewne wątpliwości budzi gwałtowny skok wartości stałej czasowej obserwowanej w przedziałach powyżej 1 godziny w pobliżu  $T_m$ . Prawdopodobnie dochodzi w tej temperaturze do równowagi między konkurującymi procesami, co wiąże się z zahamowaniem zmian  $\varepsilon$ , a więc wzrostem odpowiedniej wartości stałej czasowej. Potwierdzeniem powyższego jest obserwowanie skokowego wzrostu wartości  $\varepsilon$  przy zmianie temperatury (w obie strony) po kilkugodzinnym utrzymywaniu jej w stałej temperaturze [25]. Wiąże się to prawdopodobnie z zachwianiem tej równowagi i ponowną wrażliwością na działanie zmiennego, zewnętrznego pola elektrycznego.

### 5.3. Niskotemperaturowe przejścia fazowe

1) Obserwowana w badaniach podatność BTS na działanie zewnętrznego pola elektrycznego świadczy o podobieństwie za-



chowania tego materiału zarówno w obszarze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego (C-T), jak i w obszarach ferro-ferroelektrycznych przejść fazowych (T-O-R). Labilność materiału przy zmianie obsadzeń kierunków  $\langle 111 \rangle$  prowadzi do reorientacji dipoli w kierunkach zgodnych z nowymi kierunkami wyróżnionymi dla danej fazy krystalograficznej. Znik niektórych anomalii przy wzroście koncentracji cyny potwierdza jej destruktywny wpływ na wymianę oddziaływania między sąsiednimi obszarami polarnymi, co zakłóca proces przechodzenia przez kolejne fazy ferroelektryczne (w sensie sugestii Comesa, Lamberta). Dopiero przyłożenie silnego pola elektrycznego powoduje reorientację dipoli w kierunkach uprzywilejowanych przez pole elektryczne i dozwolonych ze względu na możliwe łańcuchy dipoli w danej fazie [22]. Zerwanie więzów zamrożonych dipoli można też uzyskać przez wygrzanie próbki. Potwierdzają to obserwacje przejścia fazowego O-T w polikrystalicznym BT. Próbka tego materiału daje w pierwszym pomiarze, w grzaniu duże maksimum  $\epsilon$  związane z zanikiem, wzajemnego oddziaływania ferroelektrycznego jonów w fazie ortorombowej. Próbka ta po wygrzaniu powyżej 620K daje, w obszarze tego przejścia fazowego, małe maksimum  $\epsilon$  podczas chłodzenia, a także w kolejnym grzaniu (rys. 23 i 24).

2) Wzrost temperatury ferro-ferroelektrycznych przejść fazowych oznacza, że dla pokonania zamrażającego wpływu jonów Sn potrzebna jest większa ruchliwość jonów sieci krystalicznej, co wymaga podniesienia temperatury próbki.

#### **5.4. Klasyfikacja przejść fazowych ze względu na stopień uporządkowania polaryzacji dipolowej**

1) Zgodnie z przedstawioną w punkcie 6 hipotezą można wykorzystać polaryzacyjny parametr przejścia fazowego  $\eta$  (określony stosunkiem polaryzacji dipolowej, zorientowanej do całkowitej polaryzacji dipolowej w fazie ferroelektrycznej) do określenia stopnia rozmycia i zmiany charakteru para-ferroelektrycznego przejścia fazowego w kierunku przemiany szklistej. I tak ostre przejścia fazowe w klasycznych materiałach ferroelektrycznych (np. BT) będą

charakteryzowały się skokiem jego wartości od 0 do 1 przy przejściu z fazy paraelektrycznej do fazy ferroelektrycznej. Dla rozmytych przejść fazowych wartość ta będzie się zmieniać monotonicznie w obszarze przejścia fazowego od zera do wartości z przedziału (0,1). Zmiana charakteru przejścia fazowego w kierunku przemiany szklistej spowoduje, w fazie ferroelektrycznej, zmniejszanie wartości tego parametru do 0. Inaczej mówiąc parametr ten będzie informował o zdolności materiału do tworzenia stanu ferroelektrycznego (wzajemnego dalekozasięgowego oddziaływania kooperatywnego dipoli). Niska wartość  $\eta$  nie oznacza jednak braku możliwości obserwacji polaryzacji indukowanej, jako uporządkowanej w polu zewnętrznym części polaryzacji dipolowej (np. pętla histerezy elektrycznej obserwuje się nawet przy  $x=0.30$ ).

2) Przedstawione wyżej wnioski mają znaczenie nie tylko dla porządkowania stanu wiedzy o ferroelektrykach, ale także dają podstawy do ujednoczenia ich klasyfikacji. Wydaje się, że klasyfikacja ta powinna być znacznie uproszczona i bazować na konkurencyjnym wpływie dwóch przeciwstawnych procesów: konstruktywnego – prowadzącego do stanu ferroelektrycznego i destruktywnego – zmierzającego do wprowadzenia lub zachowania stanu wysoce nieuporządkowanego (o dużej entropii) związanego z występowaniem procesów szklistych.

## 5.5. Propozycje dalszych badań

1) Zasugerowana w punkcie 2 zmiana gęstości elektronowej prowadząca do powstawania dipoli elektrycznych w obszarze przejściowym fazy paraelektrycznej wymaga głębszego uzasadnienia teoretycznego (na przykład w oparciu o metody funkcjonatu gęstości elektronowej).

2) Przedstawione wcześniej możliwości modyfikacji własności fizycznych (w szerokich przedziałach wartości) materiałów ferroelektrycznych o strukturze perowskitu przez prostą zmianę koncentracji jonów nieferroaktywnych w podsięci B lub poprzez modyfikację składu (przez niestechiometrię), czy wreszcie przez zmiany warunków technologicznych czynią te materiały bardzo atrakcyjnymi

ze względu na zastosowania techniczne. Wydaje się, że dalsze badania materiałów z podstawieniami ferroaktywnych i nieferroaktywnych jonów w podsięciach A i B mogą przyczynić się do określenia bardziej precyzyjnych reguł, które umożliwiłyby przewidywanie własności fizycznych i projektowanie nowych substancji o zadanych parametrach. Już teraz, ze względu na korzystne wartości: względnej przenikalności elektrycznej, współczynników elektromechanicznych i energii aktywacji oraz duże możliwości ich modyfikacji w polikrystalicznym BTS-x wydaje się, że materiał ten może znaleźć szerokie zastosowania w elektronice i elektrotechnice.



## 6. Streszczenie

Przedstawiono wyniki badań strukturalnych, dylatometrycznych, kalorymetrycznych i elektrycznych polikrystalicznych próbek  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  ( $x=0\ldots 0.30$ ). Stwierdzono silny wpływ koncentracji cyny na własności elektryczne i charakter ferroelektrycznych przejść fazowych w BTS. Wpływ ten obserwowano w temperaturowych zależnościach: polaryzacji, względnej przenikalności elektrycznej i przewodnictwa elektrycznego. W obszarach przejść fazowych występował efekt PTC. Zaproponowano, aby jako parametr przejścia fazowego przyjąć stopień uporządkowania polaryzacji dipolowej pojawiającego się przy ochładzaniu próbki do fazy ferroelektrycznej.

## Summary

In this work the results of structural, dilatometric and calorimetric investigations for polycrystalline  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  ( $x=0\ldots 0.30$ ) have been presented. The strong influence of Sn – concentration on electric properties and on the character of ferroelectric phase transitions in BTS has been stated. This influence has been observed in temperature dependencies of polarization, relative permittivity and electric conductivity. It has been stated that in the phase transition regions the PTC – effect appeared. The degree of order of dipol polarization (which occurs at cooling of the sample to the ferroelectric phase) is proposed to be a parameter of phase transition.

## Zusammenfassung

Es wurden die Ergebnisse der strukturellen, dilatometrischen, kalorimetrischen und elektrischen Untersuchungen der polikrystallischen Proben  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  ( $x=0\ldots 0.30$ ) dargestellt. Es wurde ein starker Einfluß der

Zinn-Dotierung auf die elektrischen Eigenschaften und auf den Charakter der ferroelektrischen Phasenumwandlungen festgestellt. Dieser Einfluß wurde in den Temperaturabhängigkeiten: der Polarisation, der relative Dielektrizitätskonstante und der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet. In der Phasenumwandlungsgebieten trat der PTC-Effekt auf. Es wurde ein Parameter der Phasenumwandlung (als der Ordnungsgrad der Dipolpolarisation beim Abkühlen der Probe zur ferroelektrischen Phase) vorgeschlagen.

## 7. Literatura

1. R. Comes, M. Lambert, A. Guinier, Acta Crystall. **A26**, 244 (1970)
2. K. Itoh, L.Z. Zeng, E. Nakamura, N. Mishima, Ferroelectrics **63**, 29 (1985)
3. J. Harada, J.D. Axe, G. Shirane, Phys. Rev. **B4**, 155 (1971)
4. C. Kajtoch, „Einfluß der Zinn-Dotierung auf dem Verschmierungsgrad der Phasenumwandlung von Barium – Titanat – Stannat“, praca doktorska, MLU Halle-Wittenberg (1990)
5. G. Burns, F.H. Dacol, Solid State Commun. **42**, 9 (1982)
6. S.M. Wempel, Phys. Rev. **82**, 2679 (1970)
7. F. Gervais, Ferroelectrics **53**, 91 (1984)
8. O. Kersten, G. Schmidt, V.A. Isupov, Ferroelektrizität'86 , 125 (1986)
9. Y. Luspain, J.L. Servoin, F. Gervais, J. Phys. C : Solid State Phys. **13**, 3761 (1980)
10. O. Kersten, Ferroelektrizität'87, 142 (1987)
11. C. Kajtoch, H. Arndt, (abstract) IMF7, Saarbrücken, 564 (1989)
12. G. Burns, F.H. Dacol, Ferroelectrics **104**, 25 (1990)
13. C. Kajtoch, H. Arndt, Ferroelektrizität'90, 42 (1990)
14. G. Borchhardt, A. Rost, Wiss. Z. Univ. Halle XXVI'77, H.2, 57 (1977)
15. D. Schultze, Termiczna analiza różnicowa, PWN, Warszawa (1974)
16. Z. Puff, K. Kufel, Ceramika **41**, 199 (1992)
17. C. Alemany, J. Garcia-Gallo, B. Jimenez, E. Mauer, J. Mendiola, Ferroelectrics **54**, 137 (1984)
18. S. Naka, Bull. Chem. Soc. Jpn. **47**, 1168 (1974)

19. Swanson, Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ. 539, vol. 3 (1954)
20. G.A. Smolensky, V.A. Isupov, DAN SSSR 96, 53 (1954)
21. C. Kajtoch, Ferroelektizität'87, 148 (1988)
22. C. Kajtoch, Ann. Physik 2, 335 (1993)
23. K. Uchino, S. Nomura, Ferroelectrics Letters 44, 55 (1982)
24. K. Toyoda, T. Kato, Y. Sakabe, Ferroelectrics 108, 227 (1990)
25. C. Kajtoch, Phase Transitions, oddane do druku (1995)
26. C. Kajtoch, Ferroelectrics, w druku
27. C. Kajtoch, Technologia Elektronowa t.1, 178 (1994)
28. C. Kajtoch, Ferroelectrics, oddane do druku (1995)
29. L.E. Cross, Ferroelectrics 151, 305 (1994)
30. G. Schmidt, Ferroelectrics 78, 199 (1988)
31. C. Jun, F.Chan-gao, L.Qi, F.Duan, J.Phys.C: Solid State Phys. 21, 2255 (1988)
32. C. Kajtoch, C. Kuś, M. Burzyńska, Ferroelectrics 140, 293 (1993)
33. W.I. Fritzberg i in., Faz. Pierechody ..., Ryga (1974)
34. R. Comes, M. Lambert, A. Guinier, Commun. Solid State Phys. 6, 715 (1968)
35. C. Kajtoch, Ferroelectrics 133, 193 (1992)
36. T. Hidaka, Ferroelectrics 153, 109 (1994)
37. Y. Tominaga, M. Udagawa, S. Ushioda, T. Nakamura, H. Urabe, Phys. Rev. B.23, 1664 (1981)
38. S. Kazaoui, J. Ravez, French Electronician Society, Internal report (1989)
39. M.D. Fontana, H. Idrissi, K.Wójcik, Europhys. Lett. 11, 419 (1990)
40. K.A. Mueller, W. Berlinguer, J. Albers, Phys. Rev. B32, 5837 (1985)
41. K.A. Mueller, W. Berlinguer, J. Albers, Phys. Rev. B34, 6130 (1985)
42. K.A. Mueller, W. Berlinguer, W. Blazey, J. Albers, Solid State Commun. 61, 21 (1985)
43. A. Hackmann, O. Kanert, H. Kolem, H. Schultz, K.A. Mueller, J. Albers, Proceedings of LATDIC conference, Parma (1988)



44. M. Maglione, R. Boehmer, A. Loidl, U.T. Hoechli, Phys. Rev. B **40**, 11441 (1989)
45. M. Maglione, B. Jannot, Phase Transitions **33**, 23 (1991)
46. O. Bidault, P. Goux, M. Kchikech, M. Belkaumi, M. Maglione, Phys. Rev. B **49**, No.12, 7868 (1994)
47. G.H. Jonker, Mat. Res. Bull. **2**(4), 401 (1967)
48. W. Heywang, Sol. St. Electronics **3**, 51 (1961)
49. Y.-N. Xu, H. Jiang, X.-F. Zhong, W.Y. Ching, Ferroelectrics **153**, 19 (1994)





Wyzsza Szkoła Pedagogiczna  
im. Komisji Edukacji Narodowej  
w Krakowie  
Prace Monograficzne nr 201



ISBN 83-86841-10-9  
ISSN 0239-6025