

# Сегнетоэластический переход и релаксорное состояние в $\text{SrTiO}_3\text{—PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$

© Е.П. Смирнова\*, А.В. Сотников\*\*, С.И. Смирнов\*\*\*, М. Weihnacht\*\*\*\*

\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

\*\* Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden, D-01069 Dresden, Germany

\*\*\* Тобольский индустриальный институт, 626158 Тобольск, Россия

\*\*\*\* Inno Xacs, D-01744 Dippoldiswalde, Germany

E-mail: e.smirnova@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 27 декабря 2007 г.)

Изучены диэлектрические и акустические свойства твердых растворов  $(1-x)\text{SrTiO}_3 - x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) в диапазоне температур от 4.2 до 350 К. Обнаружено, что несобственный сегнетоэластический переход существует вплоть до концентрации  $x = 0.4$  и температура перехода растет с увеличением  $x$  от 0 до 0.4. При дальнейшем увеличении концентрации второй компоненты переход подавляется релаксорной фазой, возникающей при  $x_c \approx 0.22$ . Полученные результаты обсуждаются в рамках представлений о релаксорных сегнетоэлектриках.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 06-02-16376, 07-02-91563-ННИО), Программы поддержки ведущих научных школ (грант НШ 2628.2008).

PACS: 64.70.Kb, 77.80.Bh, 77.84.Dy, 77.90.+k

## 1. Введение

Эволюция антиферродисторсионного (несобственного сегнетоэластического) фазового перехода в виртуальном сегнетоэлектрике  $\text{SrTiO}_3$  с примесями, возникновение и эволюция сегнетоэлектрического перехода, механизмы их взаимного влияния представляют интерес как для физики фазовых переходов, так и для применения материалов на основе титаната стронция. Введение в решетку  $\text{SrTiO}_3$  относительно малого количества изовалентных ионов разных размеров, таких как  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  в *A*-положении решетки перовскита  $\text{ABO}_3$ , приводит к возникновению сегнетоэлектрического состояния, понижению температуры антиферродисторсионного (АФД) перехода  $T_a$  с ростом концентрации примеси и подавлению этого перехода при сближении температур АФД- и сегнетоэлектрического переходов [1–4]. В результате более сложного варианта замещения — одновременного изовалентного *A*- и *B*-замещения в системе  $\text{SrTiO}_3\text{—PbZnO}_3$  — индуцируется сегнетоэлектрическая фаза, которая трансформируется при определенной концентрации  $\text{PbZnO}_3$  в релаксорное сегнетоэлектрическое состояние. АФД-переход также подавляется в этой системе, но уже в области релаксорной фазы, при температуре, существенно превышающей температуру максимума диэлектрической проницаемости  $T_m$ , которую часто ассоциируют с температурой релаксорного сегнетоэлектрического перехода [5].

В системе  $\text{SrTiO}_3\text{—PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN) второй компонент является классическим сегнетоэлектриком—релаксором с разупорядочением в *B*-положении

решетки перовскита [6]. Одинаковая структура компонентов твердого раствора и близкие параметры решетки, различающиеся только на 3.5%, позволяют получить непрерывный ряд твердых растворов и проследить изменения их диэлектрических и акустических свойств, связанные с фазовыми переходами. Рассматриваемая система представляет собой случай, когда в решетке  $\text{SrTiO}_3$  происходит одновременное изовалентное замещение ионами  $\text{Pb}^{2+}$  в *A*-положении и неизовалентное замещение двумя ионами разной валентности  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$  в *B*-положении. Исследование диэлектрических свойств этих твердых растворов показало, что в отличие от простого изовалентного *A*-замещения и изовалентного *A*- и *B*-замещения сегнетоэлектрическая фаза при малых концентрациях второго компонента не индуцируется, а наблюдается релаксорное состояние, обусловленное достаточным количеством PMN в твердом растворе [7]. АФД-переходы при таком сложном замещении не изучались. Исследование концентрационной зависимости таких переходов дает возможность прояснить роль АФД-неустойчивости в подавлении индуцированного примесями полярного состояния в  $\text{SrTiO}_3$ , а также проследить эволюцию перехода в системе  $\text{SrTiO}_3\text{—PMN}$  и его взаимодействие с релаксорной фазой.

## 2. Методика эксперимента

Керамические образцы  $\text{STO—PMN}$  были изготовлены по обычной технологии путем реакции в твердой фазе. В качестве исходных реактивов использовались оксид

свинца ( $\text{PbO}$ ), карбонат магния ( $\text{MgCO}_3$ ), пятиокись ниобия ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), оксид стронция ( $\text{SrO}$ ) и (ди)оксид титана ( $\text{TiO}_2$ ). Синтез твердых растворов осуществлялся в две стадии с использованием промежуточных соединений колумбита  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ , что препятствовало образованию фазы пирохлора с низкой диэлектрической проницаемостью. Предварительный обжиг проводился при температуре  $850\text{--}900^\circ\text{C}$  в течение 2 h, а спекание — при температуре  $1250\text{--}1400^\circ\text{C}$  в парах оксида свинца. Полнота образования колумбита и твердых растворов контролировалась методом рентгеноструктурного анализа с использованием  $\text{CuK}\alpha$ - и  $\text{CoK}\alpha$ -излучения. Полученная керамика была однофазной, обладала структурой перовскита и плотностью  $92\text{--}95\%$  от теоретической.

Относительная величина скорости продольной упругой волны  $V_r$  в зависимости от температуры измерялась импульсно-фазовым методом на частоте 10 МГц. Образцы для акустических измерений имели форму параллелепипедов размером  $4 \times 5 \times 8\text{ mm}$  с плоскопараллельными гранями. Продольные упругие волны возбуждались и регистрировались с помощью резонансных преобразователей из ниобата лития  $Y + 36^\circ$ -среза.

Спектры комплексной диэлектрической проницаемости измерялись с интервале частот от 10 Hz до 1 MHz с помощью анализатора импедансов Solartron SI 1260. Амплитуда измерительного поля составляла 1 V/cm. Образцы для диэлектрических измерений имели форму дисков диаметром 8 mm и толщиной 0.5–1 mm. В качестве электродов использовалась серебряная паста, которая вжигалась при температуре около  $500^\circ\text{C}$ .

Температурные измерения проводились в криостате фирмы Oxford Instruments при стабилизации температуры с точностью 0.1 K или в режиме охлаждения со скоростью 1 K/min в диапазоне температур  $350\text{--}4.2\text{ K}$ .

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Температурные зависимости относительных скоростей продольных упругих волн для составов системы  $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{--}x\text{PMN}$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ) представлены на рис. 1. Наблюдаемые зависимости для твердых растворов подобны температурной зависимости относительной скорости звука для номинально чистого титаната стронция. При понижении температуры наблюдается обусловленный решеточным ангармонизмом рост скорости звука по закону, близкому к линейному, с последующим скачком вниз („ступенка“) при температуре  $T_a$  и минимумом при температуре  $T_V$  [6]. Температура АФД-перехода  $T_a$  определялась как точка пересечения линейной аппроксимации высокотемпературного решеточного вклада и линии наклона „ступеньки“. Как видно из рис. 1,  $T_a$  исследованных составов растет с увеличением концентрации  $x$ . Температура скачка скорости  $T_a$  и температура минимума скорости  $T_V$  практически совпадают в номинально чистом титанате стронция, но при

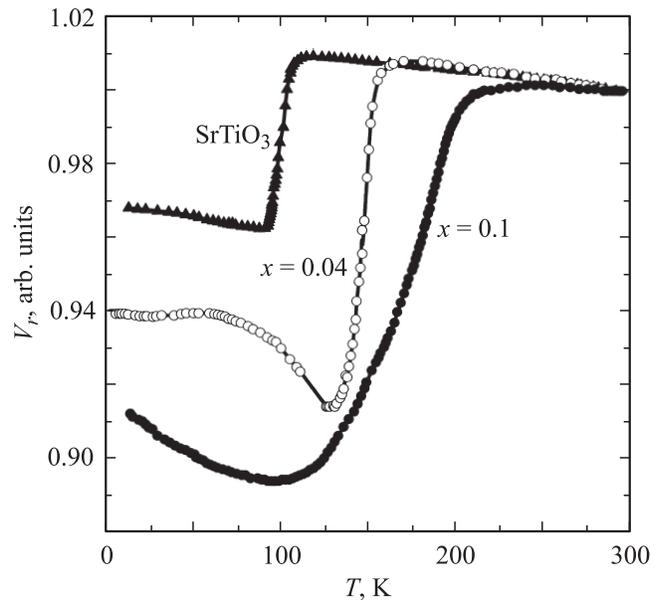


Рис. 1. Температурная зависимость относительной скорости звука  $V_r$  для  $\text{SrTiO}_3$  и составов с концентрациями  $x = 0.04$  и  $0.1$ .

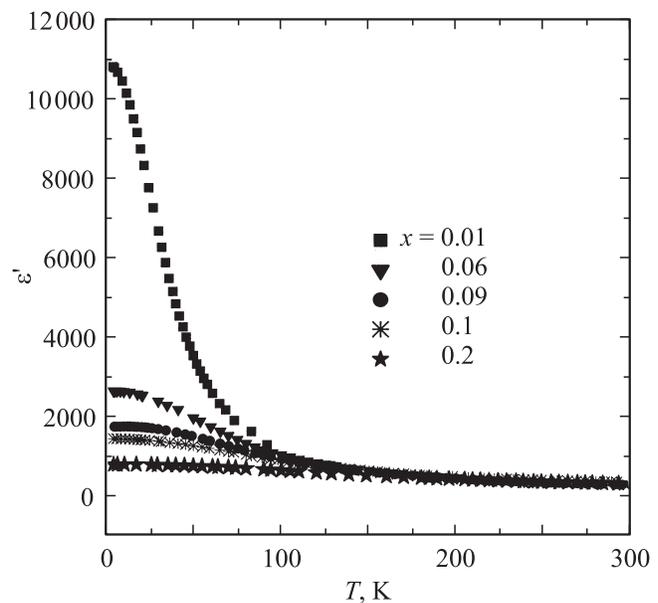
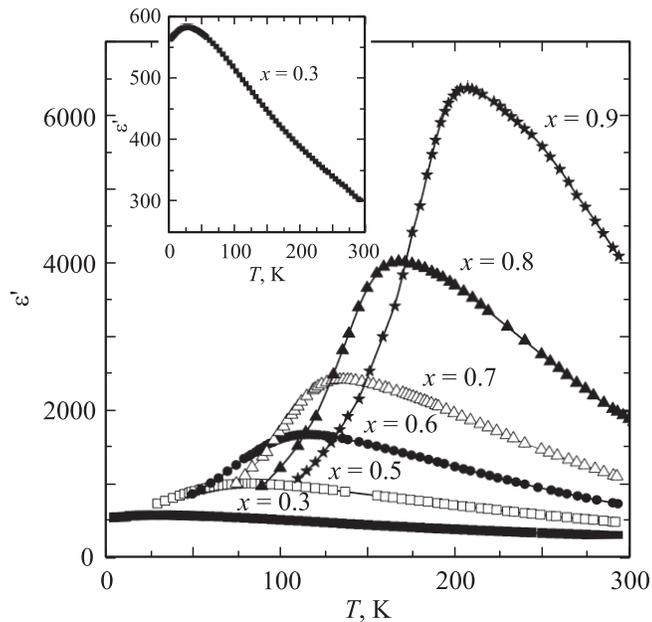


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  твердых растворов  $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{--}x\text{PMN}$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ), измеренная на частоте 1 kHz.

введении и по мере увеличения содержания второго компонента твердого раствора разница между ними растет (рис. 1).

При низких концентрациях PMN в твердых растворах аномалии диэлектрической проницаемости не наблюдаются. Более того, величина  $\epsilon'$  систематически понижается с ростом концентрации  $x$  (рис. 2). Таким образом, сегнетоэлектрический фазовый переход в этом



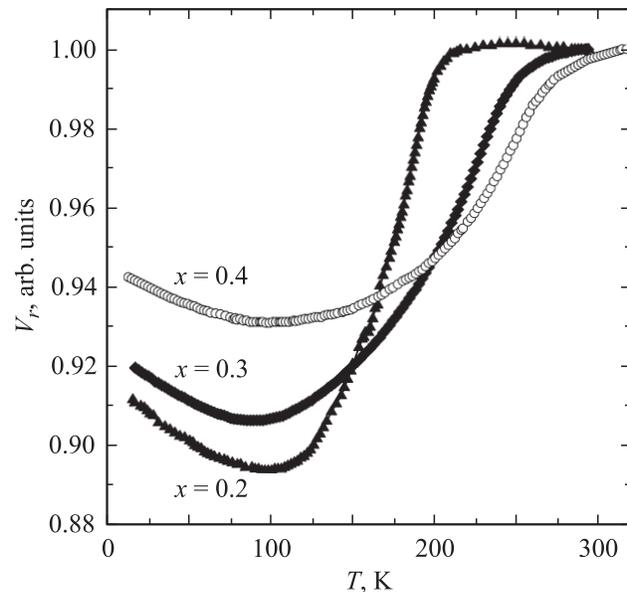
**Рис. 3.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  твердых растворов  $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{PMN}$  ( $0.3 \leq x \leq 0.9$ ), измеренная на частоте 1 kHz. На вставке — температурная зависимость  $\epsilon'$  для состава с  $x = 0.3$ .

концентрационном диапазоне не индуцируется, а наблюдаемые аномалии скорости звука связаны исключительно с АФД-переходом. Переход в полярное состояние, происходящий в этой системе при достаточно высоком содержании второго компонента ( $x > 0.2$ ), рассматривался в работе [7] как результат эволюции релаксорных сегнетоэлектрических свойств PMN при изменении его концентрации в твердом растворе вплоть до полного исчезновения при  $x < 0.2$  (рис. 3).

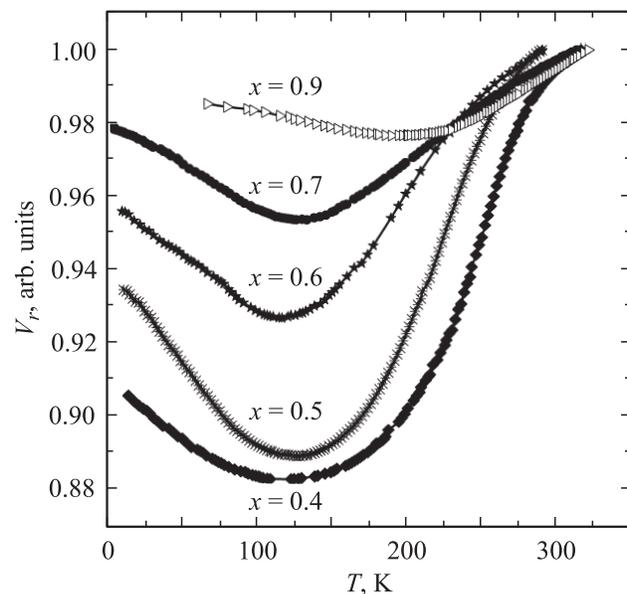
Для составов с концентрациями в диапазоне  $0.2 \leq x \leq 0.4$  характер температурной зависимости относительной скорости продольной упругой волны меняется, „ступеньки“, соответствующие АФД-переходу, размываются и сопровождаются сильно размытыми минимумами (рис. 4). Рост  $T_a(x)$  в этом диапазоне замедляется, и при  $x \approx 0.3-0.4$  температуры АФД-переходов становятся близкими. Дальнейшее увеличение концентрации PMN ( $x \geq 0.5$ ) приводит к исчезновению „ступеньки“, соответствующей АФД-переходу, на температурной зависимости  $V_r(T)$  (рис. 5). Наблюдаемые аномалии подобны аномалиям скорости звука в классических релаксорах, которые характеризуются постепенным уменьшением скорости звука при понижении температуры, размытым минимумом при температуре  $T_V$  и последующим слабым ростом [8–12].

Согласно существующим представлениям, релаксорный переход происходит с образованием полярных областей, обладающих локальной поляризацией и возникающих при так называемой температуре Бернса,  $T_d$ , которая существенно превышает температуру максимума диэлектрической проницаемости  $T_m$  [13]. Например, для

классических релаксоров PMN и PLZT 6/65/35 температура Бернса составляет  $\sim 620$  К ( $T_m \approx 273$  К) и  $\sim 600$  К ( $T_m \approx 430$  К) соответственно [14]. При  $T < T_d$  экспериментально наблюдается отклонение от линейности температурных зависимостей теплового расширения, коэффициента преломления и обратной диэлектрической проницаемости [13,14]. Вблизи  $T_d$  для многих релаксорных систем отмечено также начало „смягчения“ упругих модулей, т.е. уменьшение скорости звука как функции температуры, независимо от частотного диапазона измерений: от нескольких МГц (ультразвуковой эхо-



**Рис. 4.** Температурная зависимость относительной скорости звука  $V_r$  для составов с концентрациями  $x = 0.2, 0.3$  и  $0.4$ .



**Рис. 5.** Температурная зависимость относительной скорости звука  $V_r$  для составов с концентрациями  $0.4 \leq x \leq 0.9$ .

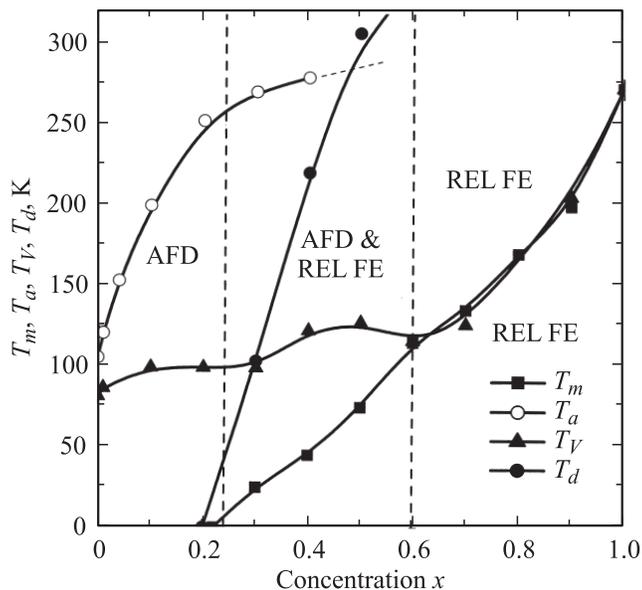


Рис. 6. Фазовая диаграмма системы твердых растворов  $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{--}x\text{PMN}$ .

метод [8–10] до нескольких десятков GHz (рассеяние Мандельштама–Бриллюэна) [11,12]. Качественно такое поведение скорости звука в релаксорах может быть объяснено появлением при  $T \approx T_d$  полярных областей, обладающих локальной поляризацией, и ростом ее величины по мере понижения температуры, что приводит к уменьшению скорости звука из-за наличия электрострикционной связи между деформацией и квадратом локальной поляризации [8–9,11,15].

К сожалению, адекватная теория релаксаторов, способная описать эксперименты, в настоящее время отсутствует. Многочисленные исследования показывают, что температура минимума скорости звука  $T_V$  у релаксаторов практически совпадает с температурой максимума диэлектрической проницаемости  $T_m$  [8–12], что свидетельствует об общности физических механизмов, ответственных за диэлектрические и упругие аномалии.

При низких температурах ( $T < T_V$ ) температурный коэффициент скорости отрицателен, что, очевидно, обусловлено ангармонизмом решетки, как и в случае обычных переходов.

Для высоких концентраций PMN в твердых растворах  $\text{STO--PMN}$  ( $x \geq 0.5$ ) акустические аномалии наблюдаются в тех же температурных областях, что и диэлектрические, а  $T_m \approx T_V$  является температурой как максимума температурной зависимости диэлектрической проницаемости, так и минимума температурной зависимости скорости звука (рис. 3,5). Это обстоятельство еще раз подтверждает типичное для релаксаторов поведение составов с высокими концентрациями PMN.

Полученные результаты позволили выявить и сравнить концентрационные зависимости АФД- и релаксорного переходов в системе  $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{--}x\text{PMN}$ . На

рис. 6 приведена фазовая диаграмма исследуемой системы в координатах температура–концентрация. Видно, что температура  $T_m$ , характеризующая релаксорное состояние, растет с увеличением концентрации до величины 270 К, полученной для PMN. Аппроксимация зависимости  $T_m(x)$  дает значение критической концентрации возникновения в системе сегнетоэлектрической неустойчивости  $x_c \approx 0.22$ . Для температуры АДФ-перехода  $T_a$  наблюдаются резкий рост при малых концентрациях, тенденция к насыщению зависимости при  $x > 0.2$  и исчезновение признаков этого перехода уже для состава с концентрацией  $x = 0.5$ . В результате при отсутствии сегнетоэлектрических аномалий в области концентраций  $0 < x < x_c \approx 0.22$  в системе существует АФД-фаза, исходно присущая титанату стронция.

С ростом  $x$  от  $x_c \approx 0.22$  до 0.4 возникает концентрационная область сосуществования АФД- и релаксорной сегнетоэлектрической фаз. Из зависимости температуры  $T_V(x)$  видно, что совпадение  $T_V$  и  $T_m$ , характерное для классических релаксаторов, происходит только при  $x \geq 0.6$ . Для составов концентрационного диапазона  $0.2 < x < 0.6$ , в котором уже наблюдается релаксорное состояние,  $T_V$  существенно выше  $T_m$ . Эту особенность можно объяснить, предполагая, что измеренные температурные зависимости скорости звука определяются суперпозицией двух температурных зависимостей, соответствующих как АДФ-, так и релаксорному переходам, что приводит к уширению и сдвигу минимума зависимости  $V_r(T)$  в сторону более высоких температур по сравнению с  $T_m$ . В свою очередь это обстоятельство позволяет предположить, что сосуществование АФД- и сегнетоэлектрической неустойчивостей происходит в диапазоне концентраций  $x_c < x < 0.6$ .

Как указывалось выше, температура Бернса, при которой возникают полярные области, совпадает с температурой отклонения обратной величины диэлектрической проницаемости от линейной зависимости  $T_d$ , определяемой законом Кюри–Вейсса, и с температурой начала „смягчения“ зависимости  $V_r(T)$ . Определенная в пределах измеренного диапазона температур  $T_d$  как функция концентрации  $x$  представлена на рис. 6. Видно, что при сближении температуры АДФ-перехода  $T_a$  и  $T_d$ , которое происходит при  $x \approx 0.5$  в диапазоне концентраций  $0.5 < x < 0.6$ , АДФ-переход исчезает. Фаза при  $x \geq 0.6$  остается релаксорной во всем диапазоне температур вплоть до температуры Бернса, которая оценивается как 306 и 330 К для твердых растворов с  $x = 0.5$  и 0.6 соответственно и составляет  $\sim 620$  К для PMN. Таким образом, система демонстрирует существование неполярной (АФД) фазы до  $x_c \approx 0.22$ , полярной релаксорной фазы при  $x \geq 0.6$ , а также сосуществование АФД- и релаксорной фаз в концентрационном диапазоне  $x_c < x < 0.6$ .

Авторы благодарят В.В. Леманова за критическое прочтение статьи и ценные замечания.

## Список литературы

- [1] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Syrnikov, E.A. Tarakanov. *Phys. Rev. B* **52**, 3151 (1996).
- [2] R. Wang, Y. Inaguma, M. Itoh. *Mater. Res. Bull.* **36**, 1693 (2001).
- [3] В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, Е.А. Тараканов. *ФТТ* **39**, 714 (1997).
- [4] E.P. Smirnova, A.V. Sotnikov, R. Kunze, M. Weihnacht, O.E. Kviatkovskii, V.V. Lemanov. *Solid State Commun.* **133**, 421 (2005).
- [5] E.P. Smirnova, A.V. Sotnikov, M. Weihnacht, O.E. Kviatkovskii, V.V. Lemanov. *J. Appl. Phys.* **101**, 084117 (2007).
- [6] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин. *Физика сегнетоэлектрических явлений*. Наука, Л. (1985). 396 с.
- [7] В.В. Леманов, А.В. Сотников, Е.П. Смирнова, М. Weihnacht. *ФТТ* **41**, 1091 (1999).
- [8] Г.А. Смоленский, Н.К. Юшин, С.И. Смирнов. *ФТТ* **27**, 801 (1985).
- [9] Н.К. Юшин, Е.П. Смирнова, С.Н. Дороговцев, С.И. Смирнов, Г. Гулямов. *ФТТ* **29**, 2947 (1987).
- [10] J.T. Krause, H.M. O'Bryan. *J. Am. Ceram. Soc.* **55**, 497 (1972).
- [11] G. Shabbir, J.-H. Ko, S. Kojima. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4696 (2003).
- [12] J.-H. Ko, D.H. Kim, S. Kojima, W. Chen, Z. Ye. *J. Appl. Phys.* **100**, 066106 (2006).
- [13] G. Burns, F.H. Dacol. *Solid State Commun.* **48**, 2089 (1983).
- [14] G.A. Samara. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, R367 (2003).
- [15] B. Jimenez, R. Jimenez. *Phys. Rev. B* **66**, 014104 (2002).