

УДК 537.226.33

©1994

СУБМИЛЛИМЕТРОВАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ КЕРАМИКАХ $\text{AgNbO}_3\text{-AgTaO}_3$

А.А.Волков, Б.П.Горшунов, Г.А.Командин,
И.Григас,¹ Г.Кужель²

В твердых растворах $\text{AgNbO}_3\text{-AgTaO}_3$ средних составов на частотах $10\text{-}20\text{ см}^{-1}$ в интервале температур $5\text{-}600\text{ К}$ методом диэлектрической спектроскопии зарегистрирована и исследована интенсивная дипольная релаксация, определяющая температурное поведение статической диэлектрической проницаемости, обладающая свойством вымерзнуть при низких температурах.

Соединения AgNbO_3 и AgTaO_3 относятся к известному семейству перовскитов, представители которых широко исследуются в связи с проблемами фазовых переходов, динамики кристаллической решетки, пиро- и сегнетоэлектричества, фоторефракции, нелинейной оптики, сверхпроводимости. При высоких температурах ($T \geq 700\text{ К}$) AgNbO_3 и AgTaO_3 обладают кубической структурой, которая при охлаждении в результате структурных фазовых переходов последовательно изменяется на тетрагональную, орторомбическую, ромбоэдрическую и моноклинную. Ниже температур соответственно 325 и 375 К в кристаллах происходит сегнетоэлектрическое упорядочение [1].

Твердые растворы $\text{AgNbO}_3\text{-AgTaO}_3$ (ANTO) привлекли к себе внимание резкой зависимостью физических свойств от соотношения концентраций ниобия и тантала, что ярко проявляется, в частности, в поведении диэлектрической проницаемости ANTO, которая увеличивается в несколько раз при замене Ta на Nb [2]. Растворы ANTO допускают непрерывный ряд по концентрациям, обладая при этом хорошими механическими и оптическими свойствами, ухудшающимися в направлении Nb-Ta.

В серии спектроскопических работ [3,4] исследовались динамические свойства ANTO методом комбинационного рассеяния света. Одним из важных результатов было обнаружение на частотах ниже 50 см^{-1} сильной температурной зависимости КР-спектров, которая была описана в рамках феноменологической модели связанных резонансной (область $30\text{-}50\text{ см}^{-1}$) и релаксационной (область $5\text{-}20\text{ см}^{-1}$) мод.

¹ Вильнюсский университет, Литва.

² Университет, г.Метц, Франция.

В настоящей работе мы предприняли подробное исследование обнаруженной в [4] релаксации методом субмиллиметровых диэлектрических измерений с частичным использованием техники дальней ИК-спектроскопии.

1. Эксперимент

Субмиллиметровые диэлектрические измерения проводились на лабораторном ЛОВ-спектрометре³ «Эпсилон» [5] в диапазоне частот $8\text{--}23\text{ см}^{-1}$ и температур $5\text{--}600\text{ К}$. Исследовались плоскопараллельные тонкие пластинки ANTO диаметром 10 мм с толщинами $20\text{--}100\text{ мк}$, приготовленные шлифованием алмазным абразивом. Помещенные в криостат ($5\text{--}300\text{ К}$) или термостат ($300\text{--}600\text{ К}$), образцы ANTO просвечивались пучком субмиллиметрового излучения. Использовалась измерительная квазиоптическая схема в виде двухлучевого поляризационного интерферометра Рождественского-Маха-Цандера. По коэффициенту пропускания пластинок ANTO и фазовому сдвигу, вносимому ими

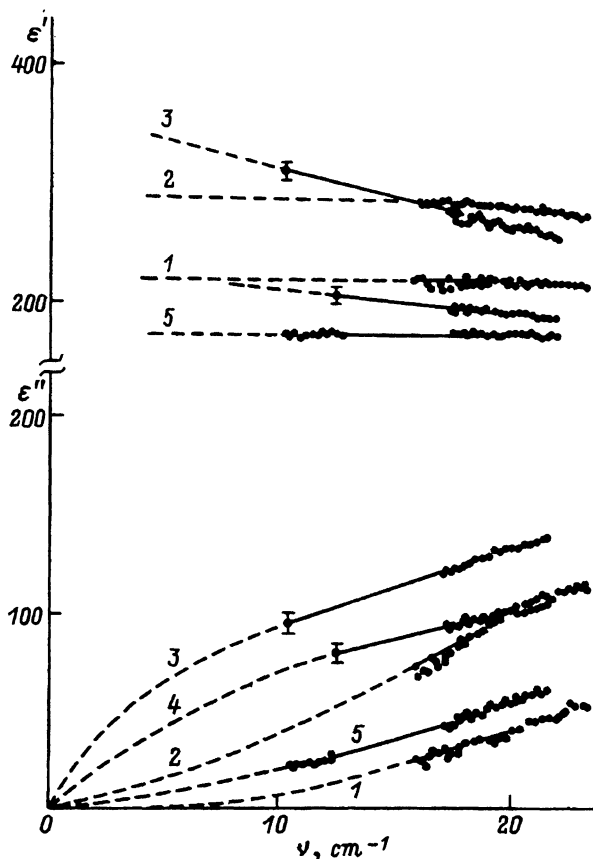


Рис. 1. Субмиллиметровые диэлектрические спектры $\epsilon'(\nu)$ и $\epsilon''(\nu)$ керамики $\text{Ag}(\text{Nb}_{0.4}\text{Ta}_{0.6})\text{O}_3$ при разных температурах. Точки, сплошные линии — эксперимент, штриховые линии — экстраполяция. T , К: 1 — 575, 2 — 375, 3 — 250, 4 — 100, 5 — 5.

³ ЛОВ — лампа обратной волны.

в интерферометр, прямым счетом по оптическим формулам Френеля определялись для фиксированной частоты действительная ϵ' и мнимая ϵ'' части диэлектрической проницаемости. Данные записывались в автоматическом режиме в процессе сканирования частоты. Окончательно они выводились в виде спектров $\epsilon'(\nu)$ и $\epsilon''(\nu)$, относящихся к фиксированным температурным точкам.

Инфракрасные измерения проводились на Фурье-спектрометре «Брукер-113» при комнатной температуре в диапазоне частот 20–1000 см^{-1} . Измерялись спектры коэффициента отражения полированных плоских поверхностей толстых (≥ 1 мм) бул.

На рис. 1–3 приведены данные по диэлектрическим свойствам ANTO двух (частично трех) составов: 60, 40 и 30% Nb. На рис. 1 мелкими точками представлены реальные спектры со спектрометра, измеренные в двухлучевом интерферометре. Жирными точками с усам отмечены данные, полученные в условиях прозрачности образцов ANTO, когда ϵ' и ϵ'' измерялись без использования интерферометра по резонансам пропускания. Сплошные линии на рис. 2,3 — результат усреднения по множеству экспериментальных точек. Средние точности измерения абсолютных значений ϵ' и ϵ'' лежат в пределах $\pm 10\%$. На рис. 4 показан пример спектра инфракрасного отражения.

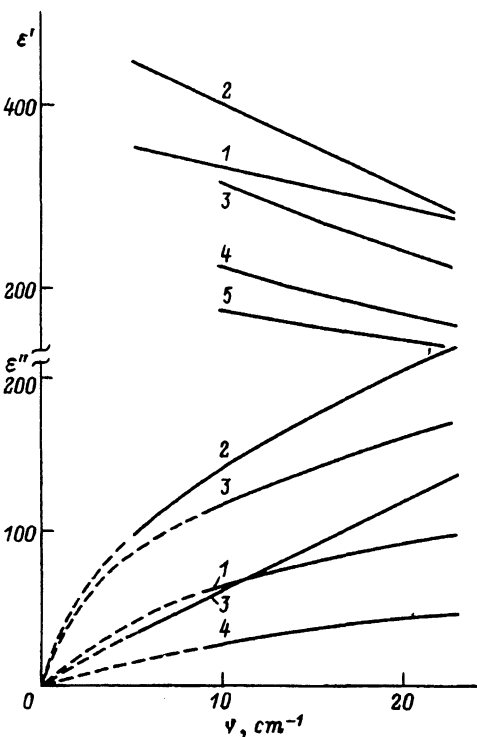


Рис. 2. Субмиллиметровые диэлектрические спектры $\epsilon'(\nu)$ и $\epsilon''(\nu)$ керамик $\text{Ag}(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})\text{O}_3$ при разных температурах.

Сплошные линии — эксперимент, штриховые — экстраполяция. T , К: 1 — 575, 2 — 375, 3 — 250, 4 — 100, 5 — 5.

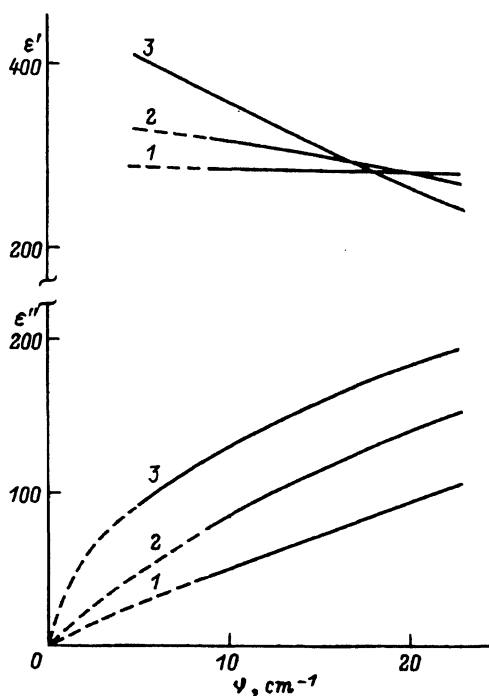


Рис. 3. Субмиллиметровые диэлектрические спектры $\epsilon'(\nu)$ и $\epsilon''(\nu)$ керамик $\text{Ag}(\text{Nb}_x\text{Ta}_{1-x})\text{O}_3$ трех составов при комнатной температуре.

Сплошные линии — эксперимент, штриховые — качественная экстраполяция. $x = 0.3$ (1), 0.4 (2), 0.6 (3).

2. Обсуждение

Субмиллиметровые спектры $\varepsilon'(\nu)$ и $\varepsilon''(\nu)$ на рис. 1–3 демонстрируют 1) большие диэлектрические потери в ANTO и большие значения диэлектрической проницаемости; 2) сильную немонокотонную зависимость ε' и ε'' от температуры с максимумом одновременно для ε' и ε'' в районе 300 К для состава 40% Nb и 370 К для 60% Nb; 3) хорошо выраженную дисперсию ε' и ε'' по частоте; 4) зависимость спектров $\varepsilon'(\nu)$ и $\varepsilon''(\nu)$ от концентраций Nb и Ta (рис. 3), заметное увеличение потерь ε'' и дисперсии ε' по мере замещения Ta и Nb.

На качественном уровне понятно, что в спектрах $\varepsilon'(\nu)$ и $\varepsilon''(\nu)$ на рис. 1–3 проявляет себя интенсивное температурно-неустойчивое возбуждение, зависящее от состава, по-видимому, то самое, которое в [4] было определено как релаксатор. Очевидно также, что спектры $\varepsilon'(\nu)$ и $\varepsilon''(\nu)$ могут содержать в себе и вклад более высокочастотных мод.

Чтобы оценить этот вклад и выделить его из субмиллиметровых спектров, мы выполнили дисперсионный анализ инфракрасных спектров отражения $R(\nu)$ ANTO, описав их набором четырех связанных осцилляторов (рис. 4). Параметры инфракрасных мод приведены в таблице. По этим параметрам были рассчитаны спектры $\varepsilon'(\nu)$ и $\varepsilon''(\nu)$ для широкого интервала частот, распространяющегося на субмиллиметровую область спектра, где расчетные $\varepsilon'(\nu)$ и $\varepsilon''(\nu)$ могли быть сопоставлены с измеренными (рис. 5). Как и ожидалось, вклады инфракрасных мод в ε' и ε'' (сплошные линии) составили лишь часть измеренных субмиллиметровых значений ε' и ε'' (точки).

Для описания спектров дополнительно к четырем осцилляторам не хватает еще одного возбуждения (условно оно показано на рис. 5 штриховой линией). Решить задачу удастся с помощью простой релаксационной модели дисперсии.

$$\varepsilon^* = \frac{f}{1 + i2\pi\nu/\tau},$$

где f — сила релаксатора, $2\pi/\tau$ — характерная частота. Более надежные данные мы получили для состава 60 % Nb, в котором дисперсия $\varepsilon'(\nu)$ выражена наиболее отчетливо (рис. 6). При подгонке модели под эксперимент мы в первом приближении считали, что инфракрасный вклад ε'' полностью определяется самой низкочастотной из инфракрасных мод со слабо зависящими от температуры параметрами.

Частоты ν_0 , диэлектрические вклады $\Delta\varepsilon$ и затухания γ инфракрасных мод ANTO-60 % Nb, рассчитанные из спектра ИК-отражения.

ν_0, cm^{-1}	$\Delta\varepsilon$	γ, cm^{-1}
47.6	139.5	41.5
134.9	47.9	30.5
291.6	0.76	22.8
518.8	1.99	57.6

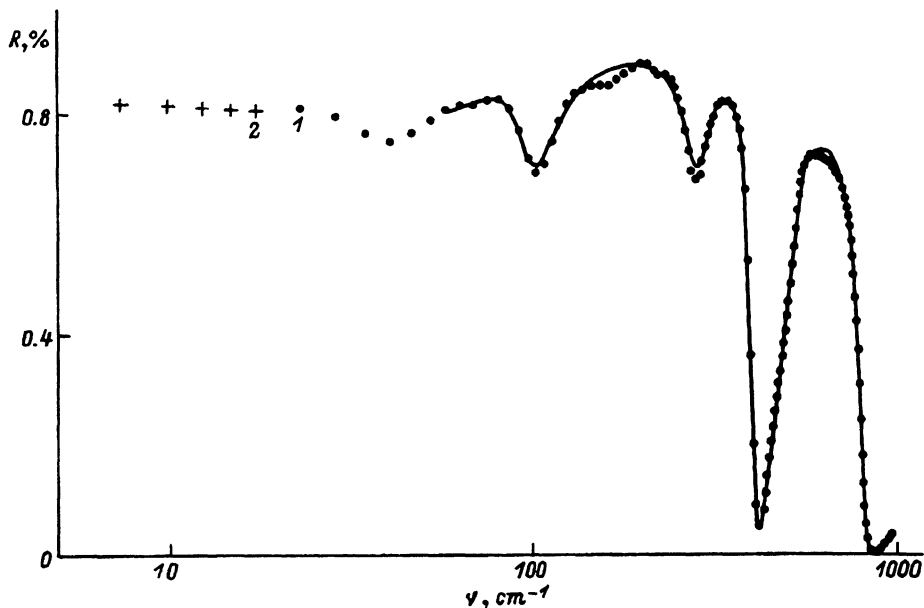


Рис. 4. Спектр коэффициента отражения керамики $\text{Ag}(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})\text{O}_3$ при комнатной температуре, измеренный на инфракрасном спектрометре (1) и рассчитанный на основе субмиллиметровых данных по ϵ' и ϵ'' (2). Сплошная линия — модель.

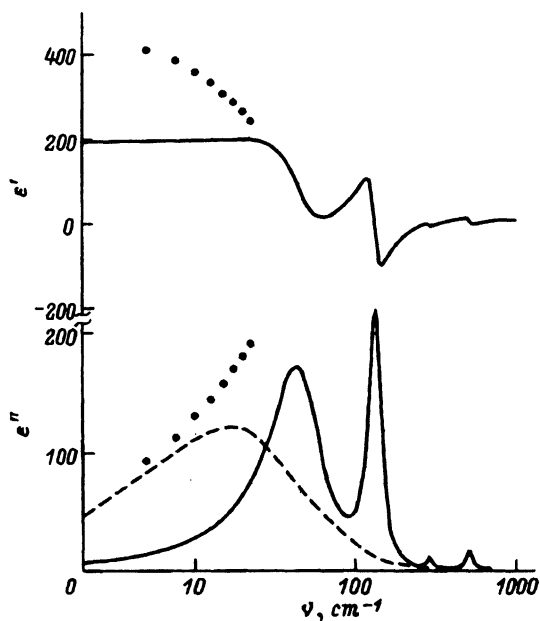


Рис. 5. Сравнение инфракрасных спектров $\epsilon'(\nu)$ и $\epsilon''(\nu)$ ANTO-60 (сплошные линии), рассчитанные на основе коэффициента отражения (рис. 4) и измеренных субмиллиметровых спектров $\epsilon'(\nu)$ и $\epsilon''(\nu)$ (точки).

Штриховой линией условно показан недостающий релаксатор.

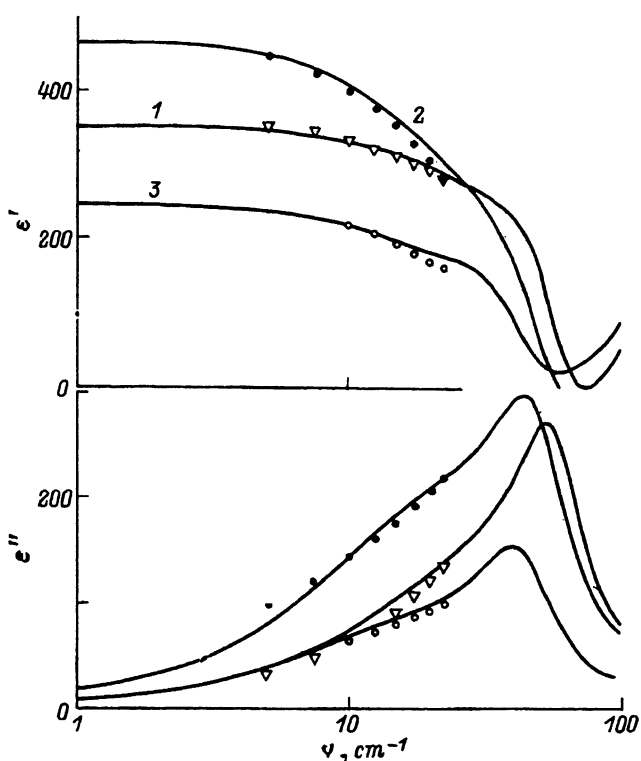


Рис. 6. Субмиллиметровая диэлектрическая дисперсия в $\text{Ag}(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})\text{O}_3$, рассчитанная в рамках аддитивной модели «релаксатор плюс резонатор». Точки — эксперимент. T , К: 1 — 575, 2 — 375, 3 — 100.

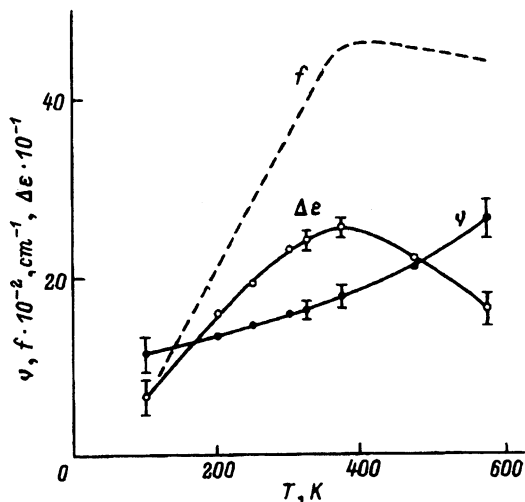


Рис. 7. Температурные зависимости параметров субмиллиметрового релаксатора (ν — характерная частота, $\Delta\epsilon$ — диэлектрический вклад, f — сила релаксатора) ANTO-60.

Полученные в рамках такой аддитивной модели результаты для ANTO-60 представлены на рис. 7, где показано температурное поведение силы f , диэлектрического вклада $\Delta\epsilon$ и частоты ν релаксатора. Прежде всего бросается в глаза немонокотность зависимости $\Delta\epsilon(T)$, имеющей максимум в районе 300 К. Ход $\Delta\epsilon(T)$ в точности отслеживает температурное поведение статической диэлектрической проницаемости [3]. При этом величина $\Delta\epsilon(T)$ (в максимуме 250) совместно с вкладом инфракрасных мод ($\Delta\epsilon \rightarrow 200$ при $T \rightarrow 370$ К; рис.3) практически полностью определяет статику ($\epsilon_0 \rightarrow 460$ в максимуме [3]). С точки зрения динамической теории сегнетоэлектричества, из поведения $\Delta\epsilon(T)$ субмиллиметровый релаксатор можно рассматривать как критическую релаксацию, ответственную за размытый сегнетоэлектрический фазовый переход при $T \rightarrow 370$ К [5].

Необычен, однако, температурный ход частоты релаксатора $\nu(T)$. При явно выраженном смягчении релаксатора в сторону низких температур зависимость $\nu(T)$ в широчайшем температурном интервале остается монотонной без заметных аномалий в области пика $\Delta\epsilon(T)$, за исключением, может быть, изменения наклона кривой $\nu(T)$. Этому однозначно соответствует то, что сила релаксатора $f = \Delta\epsilon\nu$ (штриховая линия) резко уменьшается при понижении температуры, свидетельствуя об исчезновении релаксатора из субмиллиметровой области спектра и перекачке его в другие степени свободы.

Подобный «вымерзающий» тип критической релаксации был описан ранее в приложении к дипольным стеклам на основе дигидрофосфатов аммония-рубидия ADP-RDP [6]. Там этот механизм поляризации интерпретировался как проявление кластерной динамики промежуточного состояния кристалла, предшествующего переходу в состояние дипольного стекла. Если перекачка силы релаксатора ANTO происходит на более низкие частоты, что пока остается неизвестным, то в ANTO при низких температурах можно ожидать возгорания в диэлектрических спектрах низкочастотных релаксационных полос. По аналогии со случаем ADP-RDP это могло бы свидетельствовать о существовании в ANTO стеклянной фазы.

Авторы благодарны Я. Петцелту за полезную дискуссию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по гранту 93-02-16110.

Список литературы

- [1] Ланс М.Е., Гласс А.М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. С. 736.
- [2] Kania A. // Phase Trans. 1983. V. 3, P. 131-140.
- [3] Kania A., Hafild M., Kugel G.E., Fontana M.D., Roleder K. // Ferroelectrics. 1988. V. 80. P. 141-144.
- [4] Hafild M., Kudel G.E., Kania A., Roleder K., Fontana M.D. // J. Phys. C. 1992. V. 4. P. 2333-2345.
- [5] Блинц Р., Жекш В. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М.: Мир, 1981. 398 с.
- [6] Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П., Сеницкий А.В., Камба С., Петцелт Я. // Sov. Phys. JETP. 1992. V. 74. P. 133-136. // ЖЭТФ. 1992. Т. 101. С. 248-255.

Институт общей физики РАН
Москва

Поступило в Редакцию
5 января 1994 г.