

# Температурная эволюция диэлектрических и акустических параметров монокристаллов SBN, легированных хромом

© А.С. Пилипенко, А.И. Бурханов, Л.И. Ивлева\*

Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет,  
Волгоград, Россия

\* Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,  
Москва, Россия

E-mail: burkhanov@inbox.ru

(Поступила в Редакцию 11 февраля 2008 г.  
В окончательной редакции 24 июня 2008 г.)

Исследованы температурные зависимости диэлектрических характеристик монокристаллов  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_{2-x}\text{O}_6:\text{Cr}_x^{3+}$  при  $x = 0.0, 0.005, 0.01$  в диапазоне низких и инфракрасных частот. Обнаружены особенности поведения диэлектрического отклика вблизи фазового перехода из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу и в области низких температур. Измерения проводились вдоль направлений [001] (полярная ось) и [100]. Также определен температурный ход относительной скорости звука и затухания упругих волн и выявлены области аномального поведения данных параметров. Установленные особенности поведения диэлектрических и акустических свойств рассматриваются с точки зрения структурных изменений, происходящих в системе SBN при введении примеси Cr.

PACS: 77.80.Bh, 77.84.Dy

Монокристаллы ниобата бария–стронция  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN- $x$ ) являются сегнетоэлектриками с размытым фазовым переходом (РФП) в диапазоне  $0.25 \leq x \leq 0.75$  ниже точки Кюри. В SBN- $x$  возможно широкое изменение свойств путем вариации соотношения Sr/Ba [1], однако более эффективным методом является введение примесей [2]. При легировании понижается температура максимума диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(T)$  —  $T_m$ , сам максимум размывается и увеличивается частотный сдвиг  $T_m$ . Ввиду того что многие вопросы, касающиеся механизмов фазовых превращений в системе SBN, остаются открытыми, актуальным является изучение диэлектрического отклика в направлении, перпендикулярном полярной оси, а также поведения акустических параметров материала. Наиболее информативными являются диэлектрические исследования в диапазоне низких (НЧ) и инфранизких (ИНЧ) частот, так как SBN относится к релаксорным СЭ [3]. Кроме того, недостаточно исследовано влияние малых концентраций примеси хрома на физические свойства SBN по сравнению с  $x > 0.01$  или, например, с влиянием примесей редкоземельных элементов.

Целью настоящей работы являлось определение степени влияния примеси Cr малой концентрации на свойства монокристалла SBN-61 посредством изучения поведения диэлектрического отклика в слабых полях в НЧ–ИНЧ-диапазоне вдоль направлений [001] и [100], а также поведения акустических параметров.

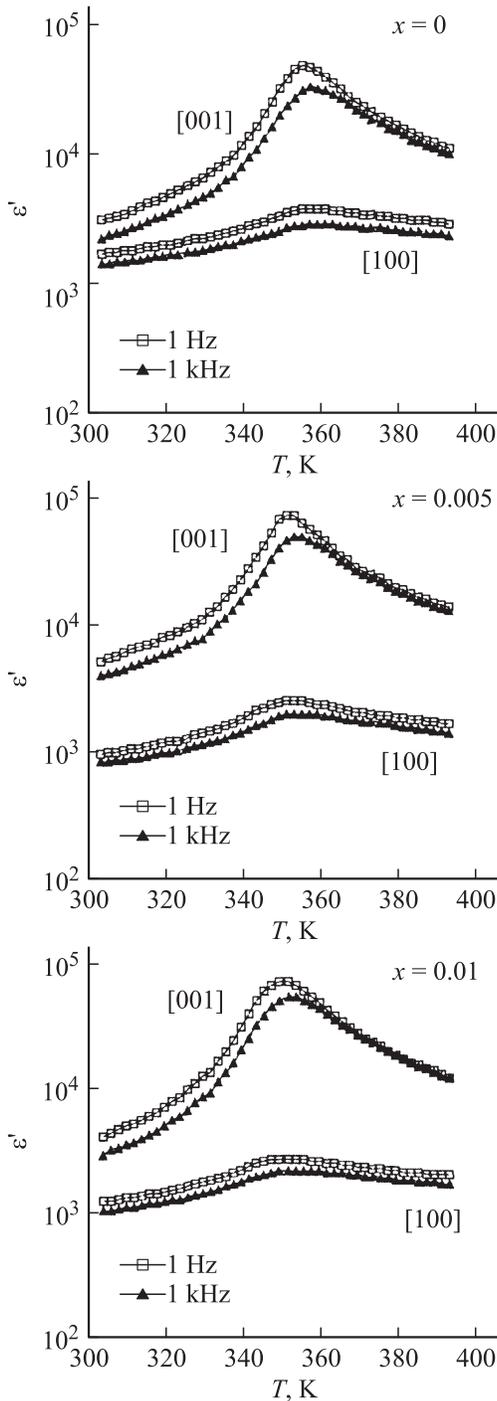
Для экспериментов были выбраны монокристаллы  $\text{SBN}:\text{Cr}_x^{3+}$  ( $x = 0.0, 0.005, 0.01$ ), выращенные методом Чохральского. Электроды наносились методом вжигания серебряной пасты. Толщина образцов составляла 1.6–3.9 мм. Измерения комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*$  в слабых полях ( $E_0 \sim 1 \text{ V/cm}$ ) часто-

той 1–1000 Hz проводились в режиме охлаждения с использованием мостового метода. Перед измерениями образцы предварительно отжигались при температуре выше  $T_m$ . Исследование упругих свойств поляризованных в поле  $E = 1.6 \text{ kV/cm}$  образцов осуществлялось резонансным методом.

На рис. 1 представлены зависимости  $\epsilon'(T)$  кристалла SBN:Cr в области температур существования РФП, измеренные в направлениях [001] ( $\epsilon'_c$ ) и [100] ( $\epsilon'_a$ ) при различных концентрациях Cr. С ростом концентрации примеси температуры максимумов  $\epsilon'_c$  постепенно уменьшаются (табл. 1), а максимальные значения  $\epsilon'_{c \text{ max}}$  изменяются немонотонно (данные для частоты 1 Hz):  $59 \cdot 10^3 (x=0) \rightarrow 81 \cdot 10^3 (x=0.005) \rightarrow 76 \cdot 10^3 (x=0.01)$ . Согласно литературным данным, например [4], наличие примеси Cr уменьшает  $\epsilon'_{c \text{ max}}$ , однако исследуемые ранее концентрации были выше, чем в нашем случае. Так как, согласно [5], при легировании хромом Cr атомы примеси, вероятнее всего, замещают  $\text{Nb}^{5+}$ , то изменение характера диэлектрического отклика является следствием появления кислородных вакансий. Различие во влиянии Cr на  $\epsilon'_{c \text{ max}}$  для случаев

**Таблица 1.** Значения температур максимумов  $\epsilon'(T)$  монокристаллов  $\text{SBN}:\text{Cr}_x^{3+}$  для частот 1 Hz и 1 kHz в направлениях [001] и [100]

Направление	$x$	$T_m(1 \text{ kHz}), \text{K}$	$T_m(1 \text{ Hz}), \text{K}$
[001]	0	357	355
	0.005	355	352
	0.01	352	349
[100]	0	359	357
	0.005	355	352
	0.01	353	351



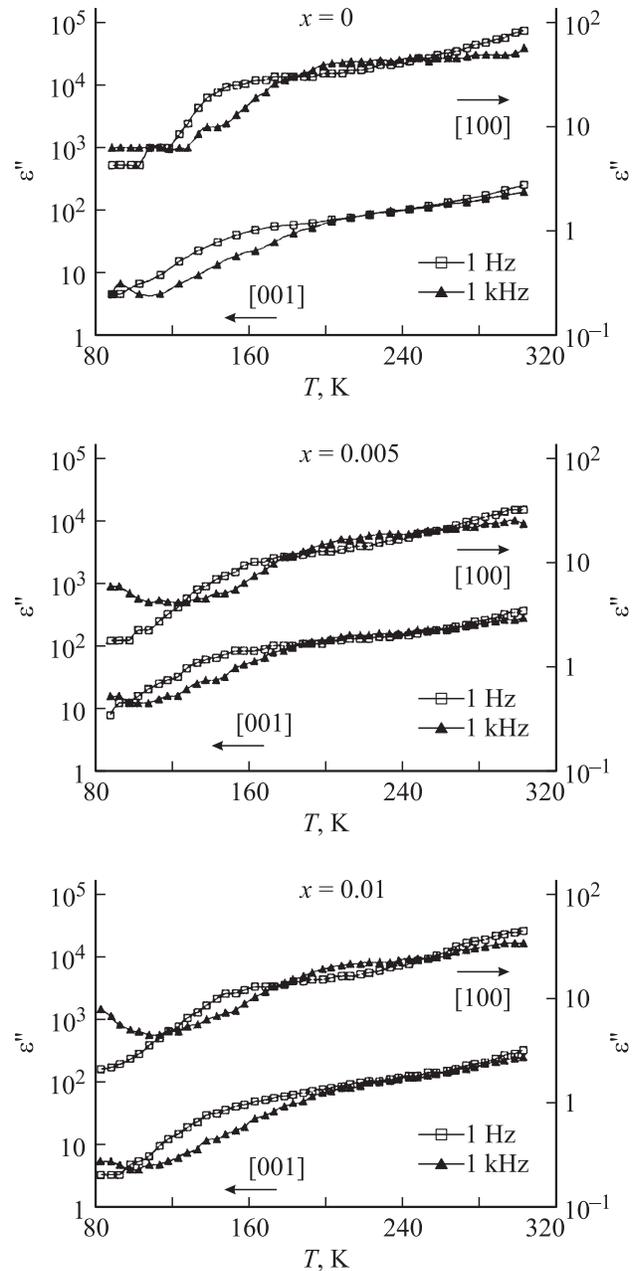
**Рис. 1.** Температурные зависимости  $\epsilon'(T)$  монокристаллов  $\text{SBN}:\text{Cr}_x^{3+}$  ( $x = 0, 0.005, 0.01$ ), измеренные в направлениях [001] и [100] на частотах 1 Hz и 1 kHz.

$x > 0.01$  и  $x \leq 0.01$  указывает, по-видимому, на существование некоторой граничной концентрации, при превышении которой заметно увеличивается степень неупорядоченности материала, что вызывает уменьшение поляризуемости, а следовательно, и  $\epsilon'_{c \max}$ .

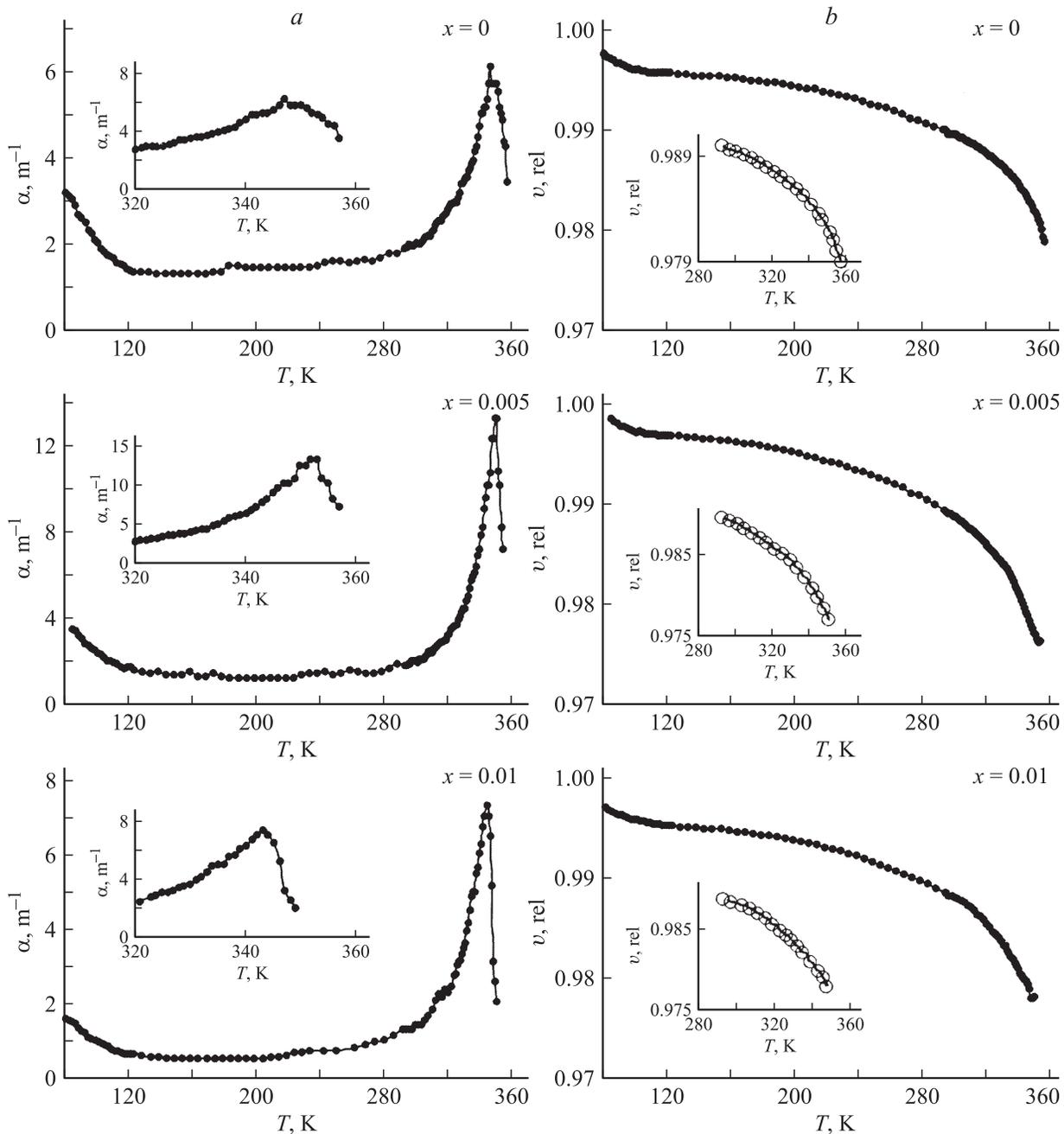
Как следует из рис. 1 и табл. 1, при измерениях в направлении [100] также наблюдаются аномалии  $\epsilon'_a$

и фиксируется сдвиг температур  $T_m$  как с изменением концентрации примеси, так и с изменением частоты. Аномалии  $\epsilon'(T)$  для среза [100] объясняются наличием ненулевой поляризуемости материала в данном направлении [6]. Ранее анизотропные свойства системы SBN уже исследовались [6,7], однако частотная дисперсия  $\epsilon'_a$  не была обнаружена, что, вероятно, связано с применением более высокочастотного диапазона измерений, чем в настоящей работе.

Рис. 2 отображает характер диэлектрического отклика монокристаллов  $\text{SBN}:\text{Cr}_x$  в области низких температур. В данном случае приводится лишь поведение  $\epsilon''(T)$ ,



**Рис. 2.** Температурные зависимости  $\epsilon''(T)$  монокристаллов  $\text{SBN}:\text{Cr}_x^{3+}$  ( $x = 0, 0.005, 0.01$ ), измеренные вдоль направлений [001] и [100] на частотах 1 Hz и 1 kHz.



**Рис. 3.** Температурные зависимости затухания  $\alpha(T)$  (a) и относительной скорости звука  $v_{\text{rel}}(T)$  (b) монокристаллов  $\text{SBN}:\text{Cr}_x^{3+}$ . Вставки на части a отображают поведение затухания звука, на части b — поведение относительной скорости звука в температурной области вблизи фазового перехода; сплошными линиями показаны аппроксимации степенной зависимостью от температуры.

при котором проявляются некоторые особенности диэлектрических свойств материала. Из рис. 2 следует, что на зависимостях  $\varepsilon''(T)$  в окрестности  $T \sim 150$  К наблюдается излом, температурное положение которого зависит от частоты измерительного поля, что указывает на релаксационный характер наблюдаемой низкотемпературной дисперсии. Заметим, что частотная дисперсия  $\varepsilon^*$ , определяемая по эффективной глубине дисперсии  $\Delta\varepsilon' = \varepsilon'_{1\text{Hz}} - \varepsilon'_{1\text{kHz}}$ , сохраняется примерно до тех же температур ( $T \sim 120$  К) в обоих направлениях

приложения измерительного поля. Такое поведение диэлектрического отклика указывает на то, что в области 120–150 К имеет место „замораживание“ доменной структуры подобно тому, как это наблюдается в других СЭ-материалах, например ТГС, КДП [8]. Другой особенностью, обнаруженной в данной работе, является рост диэлектрических потерь в направлении [100] при дальнейшем понижении температуры (ниже  $T \sim 120$  К). Данный рост, по-видимому, указывает на существование в системе SBN еще одной низкотемпературной анома-

**Таблица 2.** Значения  $T_c$ , полученные из аппроксимации температурных зависимостей  $v_{\text{rel}}(T)$  степенным законом вида (1)

$x$	$T_c, \text{K}$
0	$354.0 \pm 0.1$
0.005	$351.4 \pm 0.1$
0.01	$349.5 \pm 0.8$

лии  $\varepsilon''(T)$  при  $T < 80 \text{ K}$ , подобной аномалии, наблюдаемой в системе  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.2}(\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})_{0.9}\text{Nb}_2\text{O}_6$  [9]. При этом с увеличением концентрации Cr рост  $\varepsilon''(T)$  начинается с более высоких температур. Это может указывать на смещение температуры предполагаемого максимума  $\varepsilon''(T)$  в сторону более высоких температур при легировании SBN-61 ионами хрома. Подобные аномалии могут являться следствием структурного фазового перехода [10]. В [11] в качестве одной из возможных причин появления низкотемпературных аномалий в ряде одноосных ниобатов указывается поворот кислородных октаэдров в плоскости  $ab$ . С другой стороны, в [11] рассматривается и еще одна причина появления данных аномалий — релаксация поляронов в структуре перовскита. Неоднозначность объяснения характера диэлектрического отклика SBN делает необходимым применение дополнительных методов исследования, что и было выполнено в настоящей работе.

Рис. 3 иллюстрирует поведение температурных зависимостей затухания  $\alpha(T)$  и относительной скорости звука  $v_{\text{rel}}(T)$  в монокристаллах SBN:Cr. Вставки на рис. 3, *a* демонстрируют поведение  $\alpha(T)$  в области ФП. Для всех составов имеет место размытый несимметричный максимум  $\alpha(T)$  при некоторой температуре  $T_\alpha$ . Несимметричность кривой  $\alpha(T)$  в области перехода СЭ–ПЭ-фаза обусловлена рассеянием звука на доменной структуре в СЭ-фазе (при  $T < T_m$  проявляется релаксационное затухание [12]). При этом сравнительно большее размытие максимума  $\alpha(T)$  у нелегированного образца может указывать на то, что при нагревании процессы термической деполяризации изменяют характер акустического отклика быстрее, чем у образцов SBN:Cr $^{3+}$ . Таким образом, высокая степень поляризуемости образцов с хромом сохраняется вплоть до температур вблизи  $T_m$  (вставки на рис. 3, *a*).

Кривая спада относительной скорости звука (вставки на рис. 3, *b*) в диапазоне температур от  $T_r$  до  $T_m$  аппроксимируется степенной зависимостью вида

$$v_{\text{rel}}(T) = A + B(T_c - T)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $A$  и  $B$  — постоянные, а рассчитанные значения  $T_c$  приведены в табл. 2 (подобная зависимость была использована в [13] исходя из феноменологического подхода). В нашем случае величины  $T_c$  соответствуют температурам максимумов зависимости  $\varepsilon'_c(T)$ , измеренной на частоте 1 Hz, и всегда оказываются на несколько градусов (2–6 K) выше  $T_\alpha$ . Такое поведение SBN:Cr $^{3+}$  вблизи

ФП согласуется с данными исследования акустического отклика модельного релаксора PMN [14]. Однако по сравнению с PMN, где  $(T_c - T_\alpha) > 20 \text{ K}$ , в SBN наблюдается значительно меньшее размытие максимума  $\alpha(T)$ , и разница  $(T_c - T_\alpha)$  также существенно меньше. Таким образом, систему SBN-61 можно поставить ближе к СЭ, чем к релаксорам.

При рассмотрении низкотемпературного хода акустических параметров видно, что и здесь имеет место рост значений  $\alpha(T)$  и  $v_{\text{rel}}(T)$  при температурах  $T < 120 \text{ K}$  для всех составов. Такое поведение  $\alpha(T)$  и  $v_{\text{rel}}(T)$  позволяет связать данные аномалии с низкотемпературным структурным ФП. Вероятно, в SBN в области температур  $T \leq 80 \text{ K}$  возникает сдвиговая деформация, приводящая к понижению симметрии, подобно тому, как это наблюдалось для кристалла  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  [15]. Таким образом, сопоставление поведения акустических параметров монокристаллов SBN с характером диэлектрического отклика в низкотемпературной области позволяет сделать предположение, что выявленные аномалии указывают на существование структурного фазового перехода типа  $4mm \rightarrow m$ , как было предсказано в [10].

## Список литературы

- [1] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрические и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с.
- [2] T. Volk, Th. Woike, U. Doerfler, R. Pankrath, L. Ivleva, M. Woehlecke. *Ferroelectrics* **203**, 457 (1997).
- [3] L.E. Cross. *Ferroelectrics* **151**, 305 (1994).
- [4] T.-T. Fang, F.-Yu. Chen. *J. Appl. Phys.* **100**, 014 110 (2006).
- [5] Th. Woike, D. Berben, M. Imlau, K. Buse, R. Pankrath, E. Kratzig. *J. Appl. Phys.* **89**, 5663 (2001).
- [6] W.H. Huang, D. Viehland, R.R. Neurgaonkar. *J. Appl. Phys.* **76**, 1, 490 (1994).
- [7] J.R. Oliver, R.R. Neurgaonkar, L.E. Cross. *J. Appl. Phys.* **64**, 1, 37 (1998).
- [8] Y.N. Huang, Y.N. Wang, X. Li, Y. Ding. *J. Korean Phys. Soc.* **32**, S 733 (1998).
- [9] J.-H. Ko, D.H. Kim, S.G. Lushnikov, R.S. Katiyar, S. Kojima. *Ferroelectrics* **286**, 61 (2003).
- [10] Y. Xu, Z. Li, W. Li, H. Wang, H. Chen. *Phys. Rev. B* **40**, 11902 (1989).
- [11] J.-H. Ko, S. Kojima, S.G. Lushnikov, R.S. Katiyar, T.H. Kim, J.-H. Ro. *J. Appl. Phys.* **92**, 1536 (2002).
- [12] 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.
- [13] Е.В. Балашова, В.В. Леманов, И. Альберс, А. Клепперпер. *ФТТ* **40**, 1090 (1998).
- [14] Н.К. Юшин, Е.П. Смирнова, С.Н. Дороговцев, С.И. Смирнов, Г. Гулямов. *ФТТ* **29**, 2937 (1987).
- [15] Л.А. Шувалов, С.А. Гриднев, Б.Н. Прасолов, В.Г. Санников, О.Е. Бочков. *ФТТ* **29**, 1999 (1987).