

Фазовые переходы и диэлектрическая релаксация в $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{BiFeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.04$)

© Е.П. Смирнова*, А.В. Сотников***, Н. Schmidt**, Н.В. Зайцева*, М. Weihnacht***

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

** Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden,
Dresden, Germany

*** InnoXacs,
Dippoldiswalde, Germany

(Поступила в Редакцию 29 декабря 2008 г.
В окончательной редакции 22 мая 2009 г.)

Изучены диэлектрические и акустические свойства твердых растворов $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{BiFeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.04$) в температурном диапазоне 10–300 К. При температурах 40–100 К обнаружено полярное состояние, которое характеризуется дисперсией диэлектрической проницаемости и петлями диэлектрического гистерезиса. В области температур 20–40 К наблюдается еще одна диэлектрическая релаксация, не связанная с полярным состоянием и исчезающая при концентрации второй компоненты твердого раствора $x = 0.04$. Выявлена эволюция антиферродисторсионного (АФД) перехода при увеличении концентрации x . Показано, что для всех измеренных твердых растворов при температурах ниже температуры АФД-перехода существует полярное (релаксорное) состояние.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 06-02-16376, 07-02-91563-ННИО). В институте физики твердого тела и исследования материалов (Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden) работа выполнялась при финансовой поддержке Министерства науки и культуры Саксонии.

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

1. Введение

Виртуальные сегнетоэлектрики, которые обладают полярной мягкой модой, но сегнетоэлектрический фазовый переход в которых не происходит вплоть до $T \approx 0$ К, представляют значительный научный и практический интерес. По общепринятому мнению, отсутствие сегнетоэлектрического фазового перехода обусловлено квантовыми флуктуациями (нулевыми колебаниями), которые стабилизируют параэлектрическую фазу при низких температурах [1,2]. Влияние примесей на возникновение сегнетоэлектрического перехода интенсивно изучалось в SrTiO_3 с A -замещениями в решетке перовскита ABO_3 . Было показано, что введение в A -положение сравнительно небольших концентраций сегнетоэлектрически активных изовалентных ионов с различными размерами, таких как Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} и Cd^{2+} , приводит к индуцированию сегнетоэлектрического состояния [3–8]. Влияние B -замещения, а также одновременного A - и B -замещения изовалентными ионами различного размера и поляризуемости на возникновение сегнетоэлектрической фазы исследовано значительно меньше по сравнению с влиянием A -замещения. Существующие немногочисленные экспериментальные данные по свойствам твердых растворов $\text{SrTiO}_3-\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ [9], $\text{SrTiO}_3-\text{SrMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и $\text{SrTiO}_3-\text{SrSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ [10] показывают, что при сложном замещении сегнетоэлектрическое состояние не возникает, даже если ион Sr^{2+} замещается на ион Pb^{2+} . В то же время в твердом растворе $\text{SrTiO}_3-\text{PbTiO}_3$ сегнетоэлектрическое состояние

выявляется уже при концентрации второй компоненты $x = 0.005$. Теоретическое рассмотрение проблемы проведено также для случая твердых растворов с простым A -замещением $\text{SrTiO}_3-\text{ATiO}_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Zn}$) [11]. Таким образом, вопрос о влиянии сложного A - и B -неизовалентного замещения на возникновение полярного состояния в SrTiO_3 нуждается в дополнительном изучении.

В качестве объекта исследования был выбран твердый раствор $\text{SrTiO}_3-\text{BiFeO}_3$. Вторая компонента этого твердого раствора — феррит висмута — хорошо известна как высокотемпературный мультиферроик с температурами сегнетоэлектрического и антиферромагнитного переходов $T_c \approx 1100$ К и $T_N \approx 640$ К соответственно [12], что делает его перспективным для практического применения [13].

2. Эксперимент

Керамические образцы твердых растворов $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{BiFeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.04$) изготавливались по обычной керамической технологии. Предварительный обжиг образцов проводился в платиновых тиглях при температуре 1155°C в течение 21 h. Полученная шихта прессовалась в виде дисков диаметром 9 mm и толщиной 1.5–2 mm при давлении 50 МПа. Окончательный обжиг образцов проводился при температуре 1350°C в течение одного часа.

Рентгенодифракционные измерения на установке Дрон-2 показали, что все образцы были однофазными

и имели структуру перовскита. Плотность образцов составляла 0.93–0.96 от рентгеновской плотности. Были проведены измерения параметра решетки твердых растворов при комнатной температуре с использованием германия в качестве эталона. Параметр решетки увеличивался от 3.905 до 3.9087 Å при изменении x от 0 до 0.04, что свидетельствует об образовании твердых растворов. Измерение спектров диэлектрической проницаемости проводилось с помощью анализатора импедансов Solartron SI 1260 в интервале частот от 10 Hz до 1 MHz при температурах от 10 до 300 K. Амплитуда измерительного поля составляла 1 V/cm. Образцы имели форму дисков диаметром 8 mm и толщиной 0.5–1 mm. В качестве электродов использовалась серебряная паста, которая вжигалась в образцы при температуре около 500°C. Петли гистерезиса исследовались с помощью Polarization Loop Tracer TF2000 (aixACCT, Germany). Относительная величина скорости продольной акустической волны V_r в зависимости от температуры измерялась ультразвуковым импульсно-фазовым методом на частоте 10 MHz. Для этих измерений использовались керамические бруски размером $5 \times 5 \times 8$ mm. 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.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' для измеренных составов. Наблюдаются максимумы при температуре T_m ,

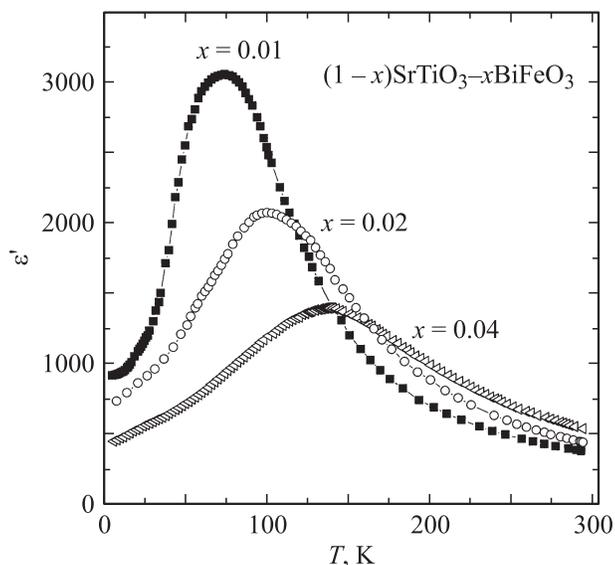


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' твердого раствора $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{BiFeO}_3$ ($0 < x \leq 0.04$), измеренная на частоте 1 kHz.

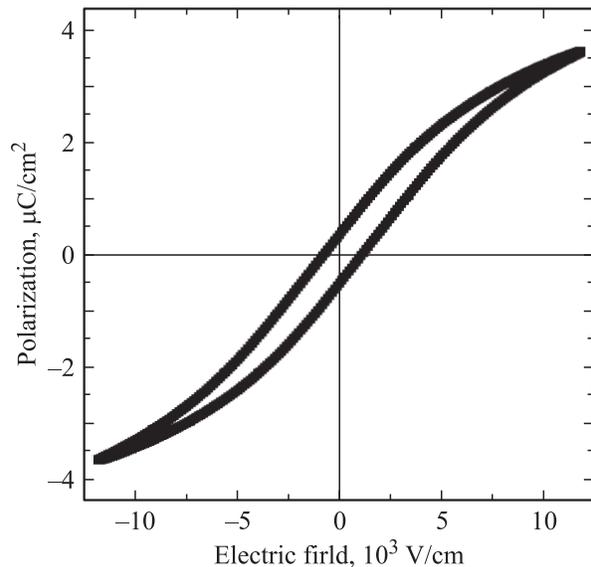


Рис. 2. Петля гистерезиса для твердого раствора с $x = 0.01$. $T = 35.5$ K, $f = 5$ Hz.

которые служат одним из признаков перехода в полярное состояние. Зависимость T_m от концентрации x описывается соотношением $T_m = A(x - x_c)^{1/2}$, где критическая концентрация $x_c \approx 0.002$ и $A = 733$ K. Такая зависимость является типичной для виртуальных сегнетоэлектриков, в которых сегнетоэлектрический фазовый переход индуцируется примесями [3–5]. Исследование петель гистерезиса показало, что при $0.01 \leq x \leq 0.04$ наблюдаются хорошо выраженные петли. Для твердого раствора $0.99\text{SrTiO}_3-0.01\text{BiFeO}_3$ максимальная поляризация P_m равнялась $3.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ при напряженности электрического поля, приложенного к образцу, $E = 11.9$ kV/cm и температуре 35 K (рис. 2), что также свидетельствует о возникновении полярного состояния.

Измеренные спектры диэлектрической проницаемости при различных температурах и построенные на их основе зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ при различных частотах в диапазоне температур $40 < T < 100$ K демонстрируют поведение, типичное для релаксоров (рис. 3), а именно размытые максимумы диэлектрической проницаемости со сдвигом температуры максимума в область более высоких температур с увеличением частоты измерений. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры описывается соотношением Кюри–Вейсса при температурах примерно на 100 K выше T_m , что также характерно для релаксоров. В то же время для частотных зависимостей температур, соответствующих максимуму ϵ'' , не выполняется соотношение Фогеля–Фулчера, как в классических релаксорах типа магнониобата свинца. Полученные нами зависимости хорошо описываются соотношением Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp(U/kT)$, где $\tau_0 = 3.9 \cdot 10^{-15}$ s и $U/k = 1490$ K (0.128 eV) для состава с $x = 0.01$ (рис. 4) и $\tau_0 = 2.7 \cdot 10^{-14}$ s, $U/k = 1460$ K (0.126 eV) для твер-

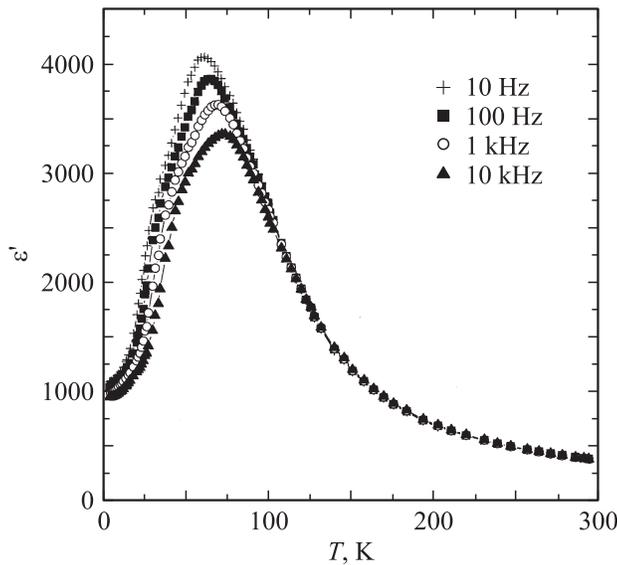


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε' для твердого раствора с $x = 0.01$ при различных частотах измерительного поля.

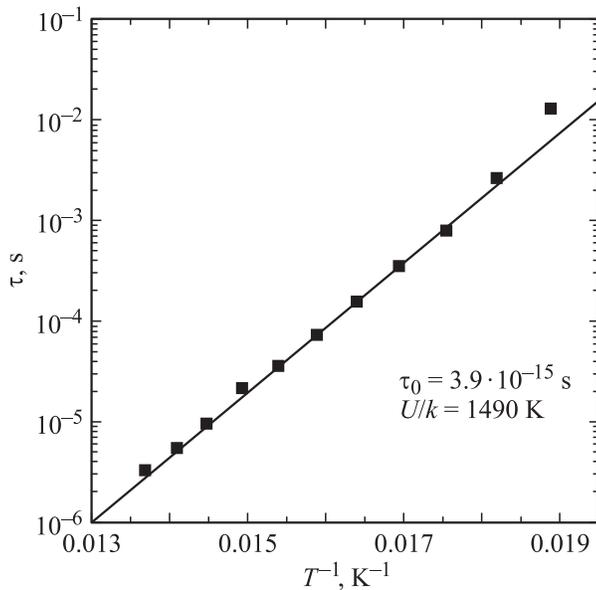


Рис. 4. Температурная зависимость времени релаксации τ в области температур релаксорного состояния для твердого раствора с $x = 0.01$. Точки — эксперимент, линия — расчет по формуле Аррениуса.

дого раствора с $x = 0.02$. Основываясь на результатах диэлектрических измерений, можно было ожидать в области температур обсуждаемых максимумов диэлектрической проницаемости (области релаксорного состояния) минимум в температурной зависимости относительной величины скорости продольного звука V_r , что характерно для релаксоров [14]. Однако аномалии в поведении скорости звука в соответствующем температурном диапазоне не было обнаружено (рис. 5).

В то же время затухание продольной акустической волны имеет размытый по температуре пик в области размытого максимума диэлектрической проницаемости (рис. 5), что также наблюдалось в релаксорах [14].

Таким образом, полученные экспериментальные данные демонстрируют ряд признаков релаксорного состояния, возникающего в системе твердых растворов $\text{SrTiO}_3\text{--BiFeO}_3$ при самых низких концентрациях. Следует отметить, что в работе [15] обсуждалось возникновение релаксорного поведения в системе $(\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x)\text{TiO}_3$ с критической концентрацией $x_c \approx 0.0005$. Для концентрации $x = 0.0267$ авторы работы [15] получили энергию активации $U = 0.103$ eV, что близко по величине к энергии активации $U = 0.126$ eV, определенной нами для состава с $x = 0.02$. Помимо сходных концентрационных зависимостей $T_m(x)$ с близкими величинами критических концентраций x_c и близкими значениями энергии активации, системы $(\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x)\text{TiO}_3$ и $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{--}x\text{BiFeO}_3$ при малых концентрациях ионов Bi^{3+} имеют близкие величины индуцированной сегнетоэлектрической поляризации при низких температурах [15]. Все это указывает на то, что именно ионы Bi^{3+} ответственны за возникновение релаксорного состояния в системе $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{--}x\text{BiFeO}_3$. Влияние соединения BiFeO_3 как второй компоненты твердого раствора при самых низких концентрациях не проявляется.

Кроме релаксорного сегнетоэлектрического состояния в температурном диапазоне 40–100 K в системе $\text{SrTiO}_3\text{--BiFeO}_3$ наблюдается еще одна диэлектрическая релаксация при температурах 20–40 K, для которой также выполняется соотношение Аррениуса. Релаксационные параметры для $x = 0.01$ таковы: $\tau_0 = 2.77 \cdot 10^{-11}$ s, $U/k = 460$ K (0.0396 eV) (рис. 6). Температуры максимумов ε'' не зависят от x , а величины максимумов ε'' уменьшаются с ростом концентрации BiFeO_3 , и при

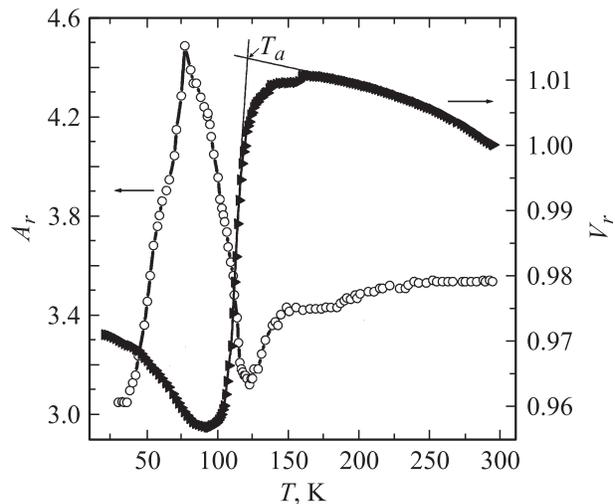


Рис. 5. Температурная зависимость относительной скорости звука V_r и относительного затухания A_r для твердого раствора с $x = 0.01$.

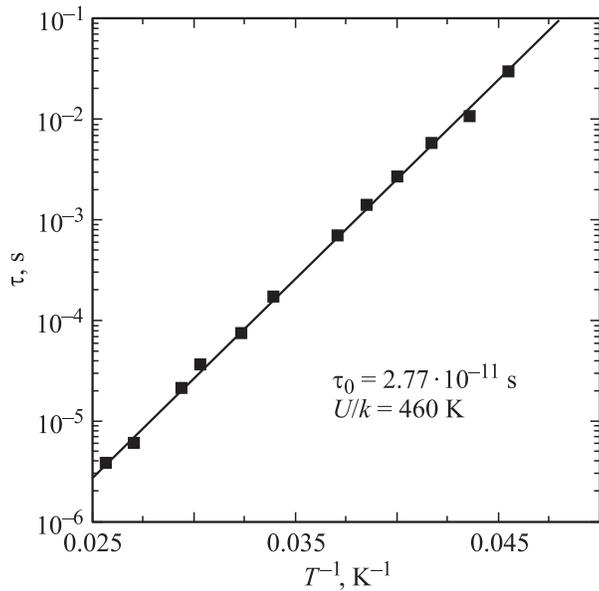


Рис. 6. Температурная зависимость времени релаксации τ в области температур 20–40 К для твердого раствора с $x = 0.01$. Точки — эксперимент, линия — расчет по формуле Аррениуса.

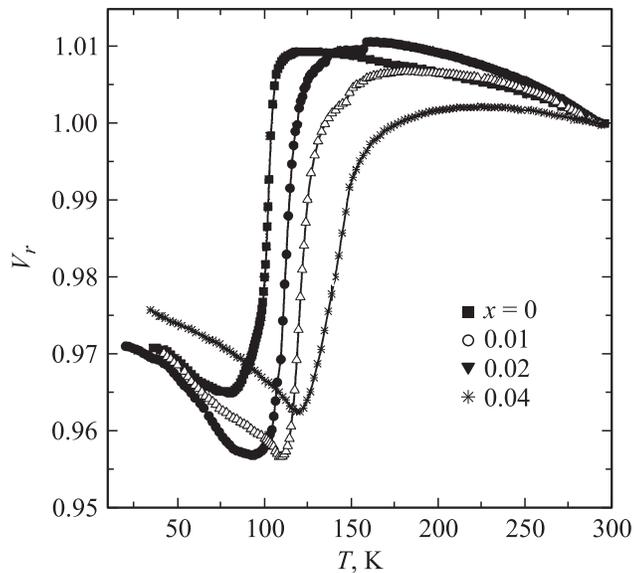


Рис. 7. Температурная зависимость относительной скорости звука V_r для твердых растворов $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{BiFeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.04$).

$x = 0.04$ релаксация исчезает. В таком же температурном диапазоне вблизи 37 К наблюдалась релаксация и в титанате стронция, допированном ионами Bi^{3+} [15,16]. Температуры максимумов ϵ'' здесь также не зависели от концентрации ионов висмута. Как и в случае твердого раствора $\text{SrTiO}_3-\text{BiFeO}_3$, релаксация исчезала при концентрации $x = 0.04$. Таким образом, можно сделать вывод, что при низких концентрациях BiFeO_3 в системе

$(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{BiFeO}_3$ диэлектрические свойства определяются ионами Bi^{3+} .

Температурные зависимости относительной скорости звука V_r для исследованных составов системы $\text{SrTiO}_3-\text{BiFeO}_3$ представлены на рис. 7. Для сравнения на том же рисунке показана температурная зависимость относительной скорости звука для керамики номинально чистого титаната стронция, антиферродисторсионный (АФД) переход в котором происходит при $T_a = 105$ К. АФД-переход существует во всех измеренных твердых растворах. Температура T_a увеличивается с ростом концентрации x и существенно превышает температуру максимума диэлектрической проницаемости T_m , которая в данном случае характеризует релаксорное состояние. Наблюдаемые диэлектрические и акустические аномалии свидетельствуют о возникновении при $0 < x \leq 0.04$ концентрационной области сосуществования АФД- и релаксорной сегнетоэлектрической фаз. Эволюция АФД-перехода в $(\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x)\text{TiO}_3$ не изучалась, и роль Bi^{3+} в этом процессе нуждается в дополнительном исследовании.

Таким образом, диэлектрические свойства системы $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{BiFeO}_3$ ($0.01 \leq x \leq 0.04$) в температурном диапазоне 10–300 К идентичны диэлектрическим свойствам титаната стронция, допированного ионами Bi^{3+} . Рост температуры АФД-перехода предположительно определяется влиянием второй компоненты твердого раствора — BiFeO_3 .

Список литературы

- [1] K.A. Müller, H. Burkard. Phys. Rev. B **19**, 3593 (1979).
- [2] W. Zhong, D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **53**, 5047 (1996).
- [3] U. Bianchi, J. Dec, W. Kleemann, J.G. Bednorz. Phys. Rev. B **51**, 8737 (1995).
- [4] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Syrnikov, E.A. Tarakanov. Phys. Rev. B **52**, 3151 (1996).
- [5] R. Wang, Y. Inaguma, M. Itoh. Mater. Res. Bull. **36**, 1693 (2001).
- [6] C. Ménoret, J.M. Kim, M. Dunlop, H. Dammark, O. Hernandez. Phys. Rev. B **65**, 224 104 (2002).
- [7] В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, Е.А. Тараканов. ФТТ **39**, 714 (1997).
- [8] M.E. Guzva, V.V. Lemanov, P.A. Markovin, T.A. Shapligina. Ferroelectrics **218**, 93 (1998).
- [9] В.В. Леманов, А.В. Сотников, Е.П. Смирнова, М. Weihnacht, W. Häbler. ФТТ **41**, 1091 (1999).
- [10] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht. ФТТ **44**, 1948 (2002).
- [11] О.Е. Квятковский. ФТТ **44**, 1087 (2002).
- [12] Yu.F. Popov, A.M. Kadomtsev, G.P. Vorobiev, A.K. Zvezdin. Ferroelectrics, **162**, 135 (1994).
- [13] А.К. Звездин, А.П. Пятаков. УФН **174**, 465 (2004).
- [14] N.K. Yushin, A.E. Tarakanov, E.P. Smirnova. Ferroelectrics **158**, 423 (1994).
- [15] Chen Ang, Zhi Yu, P.M. Vilarinho, J.L. Baptista. Phys. Rev. B **57**, 7403 (1998).
- [16] Chen Ang, Zhi Yu, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, A. Loidl. Phys. Rev. B **59**, 6670 (1999).