

# Релаксорное поведение твердых растворов $\text{SrTiO}_3\text{—LiNbO}_3$

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

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

\*\* Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden,  
D-01171 Dresden, Germany

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

(Поступила в Редакцию 23 ноября 2006 г.  
В окончательной редакции 29 июня 2007 г.)

Синтезированы керамические образцы  $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{LiNbO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ). Измерены диэлектрические и акустические свойства твердых растворов в диапазоне температур от 15 до 300 К. При низких температурах обнаружено полярное состояние, которое характеризуется дисперсией диэлектрической проницаемости и диэлектрическим гистерезисом. Полученные результаты обсуждаются в рамках представлений о релаксорных сегнетоэлектриках.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 06-02-16376. 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 (Sächsisches Staatsministerium für Wissenschaft und Kunst).

PACS: 77.80.Bh, 77.84.Dy

## 1. Введение

Виртуальные (потенциальные) сегнетоэлектрики обладают полярной мягкой модой, однако сегнетоэлектрическое состояние в таких материалах не возникает вплоть до  $T = 0$  К. По общепринятому мнению, отсутствие сегнетоэлектрического фазового перехода обусловлено главным образом квантовыми флуктуациями (нулевыми колебаниями), которые стабилизируют параэлектрическую фазу при самых низких температурах [1,2]. Влияние примесей на возникновение сегнетоэлектрического состояния интенсивно изучалось в виртуальном сегнетоэлектрике  $\text{SrTiO}_3$  с  $A$ -замещениями в решетке перовскита  $\text{ABO}_3$ . Сравнительно небольшое количество изовалентных ионов с различными радиусами, таких как  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  в  $A$ -положении, индуцировали сегнетоэлектрический переход [3–8]. Влияние  $B$ -замещения и одновременного  $A$ - и  $B$ -замещения ионами различного размера и поляризуемости на возникновение сегнетоэлектрической фазы исследовано значительно меньше.

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  $\text{Sr}^{2+}$  замещается на сегнетоактивный ион  $\text{Pb}^{2+}$ , обладающий сильной поляризуемостью, в то время как в твердом растворе  $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{PbTiO}_3$  сегнетоэлектрическое состояние индуцируется уже при концентрации второй компоненты  $x \approx 0.005$ .

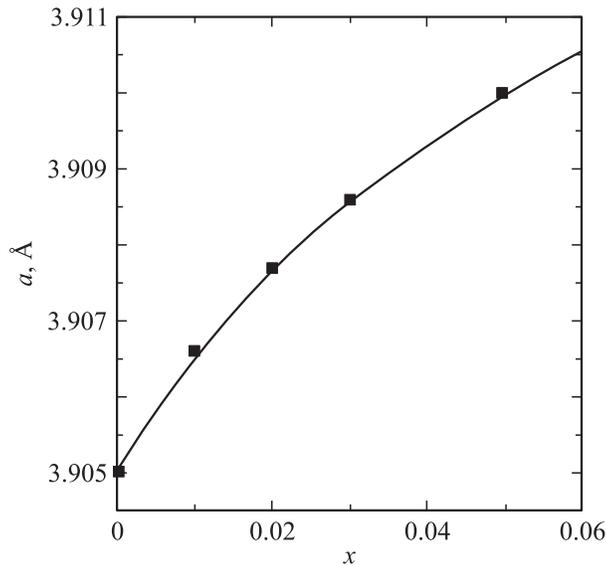
Теоретическое рассмотрение проведено также только для случая твердых растворов с простым  $A$ -замещением

$\text{SrTiO}_3\text{—ATiO}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ) [11]. Таким образом, влияние сложного  $A$ - и  $B$ -замещения на возникновение полярного состояния в  $\text{SrTiO}_3$  нуждается в дополнительном изучении. В качестве объекта исследования был выбран твердый раствор  $\text{SrTiO}_3\text{—LiNbO}_3$ . Ниобат лития хорошо известен как высокотемпературный сегнетоэлектрик с температурой перехода около 1470 К [12].  $\text{LiNbO}_3$  не обладает структурой перовскита, но имеет кристаллическую решетку  $\text{ABO}_3$  с кислородными октаэдрами. Как  $\text{SrTiO}_3$ , так и  $\text{LiNbO}_3$ , а также твердые растворы на их основе являются важными для применения материалами, поэтому исследование их диэлектрических и акустических свойств представляется особенно актуальным.

## 2. Эксперимент

Керамические образцы твердых растворов  $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{LiNbO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) 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 1 h.

Рентгенодифракционные измерения на установке Дрон-2 показали, что все исследованные твердые растворы были однофазными и имели структуру перовскита. Плотность образцов составляла 0.93–0.96 от теоретической величины. Были проведены измерения параметра решетки составов при комнатной температуре с использованием германия в качестве эталона. На рис. 1 показана зависимость параметра решетки от концентрации



**Рис. 1.** Зависимость параметра решетки  $a$  от концентрации  $x$  для твердых растворов  $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{LiNbO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ).

второй компоненты твердого раствора в исследованном концентрационном диапазоне. Как следует из рис. 1, параметр решетки увеличивается с ростом  $x$ . 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°C.

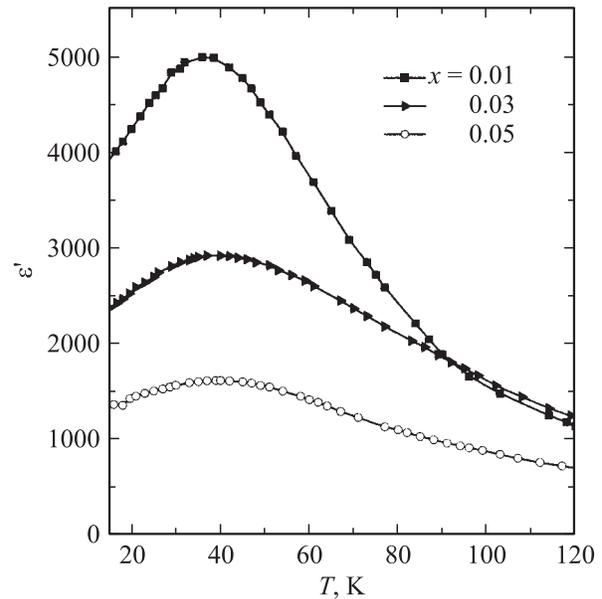
Спектры комплексной диэлектрической проницаемости измерялись в интервале частот от 10 Hz до 1 MHz с помощью анализатора импедансов Solarton Si 1260 при температурах от 15 до 300 K. Амплитуда измерительного поля составляла 1 V/cm.

Петли диэлектрического гистерезиса исследовались с помощью анализатора TF Analyzer 2000 (aixACCT, Germany). Относительная величина скорости продольной упругой волны  $V_{\text{rel}}$  в зависимости от температуры измерялась импульсно-фазовым методом на частоте 10 MHz. 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.

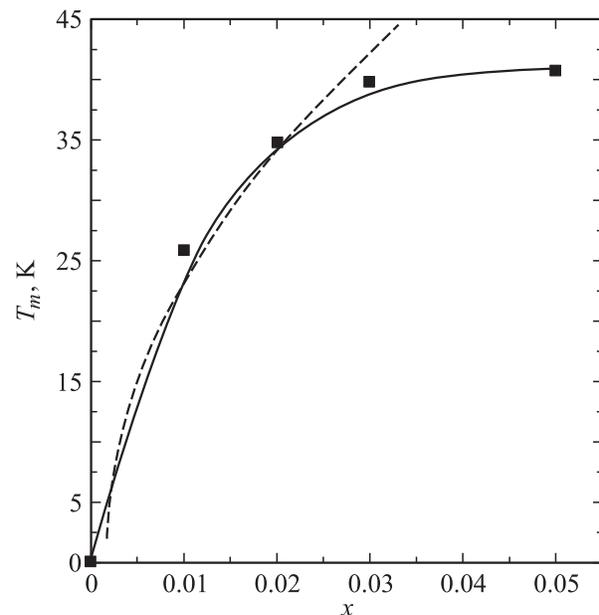
### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  для измеренных составов. Наблюдающиеся при температуре  $T_m$  максимумы, как правило, свидетельствуют о переходе в полярное состояние в случае сегнетоэлектрических фазовых переходов. Зависимость  $T_m$  от концентрации  $x$ , представленная на рис. 3, в диапазоне  $0 \leq x \leq 0.03$  описывается соотношением  $T_m = A(x - x_c)^{1/2}$ , где  $A = 252$  K и

$x_c = 0.0016$ . Такая зависимость является типичной для виртуальных сегнетоэлектриков, в которых сегнетоэлектрический фазовый переход индуцируется примесями, а сама критическая концентрация  $x_c$  определяется как квантовый предел [3–5]. Исследование петель диэлектрического гистерезиса показало, что во всем диапазоне измеренных концентраций наблюдаются хорошо выраженные сегнетоэлектрические петли. Для твердого раствора



**Рис. 2.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  твердых растворов  $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{LiNbO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ), измеренная на частоте 1 kHz.



**Рис. 3.** Зависимость температуры максимума диэлектрической проницаемости  $T_m$  от концентрации  $x$ . Точки и сплошная линия — эксперимент; штриховая линия — расчет по формуле  $T_m = 252(x - 0.0016)^{1/2}$ .

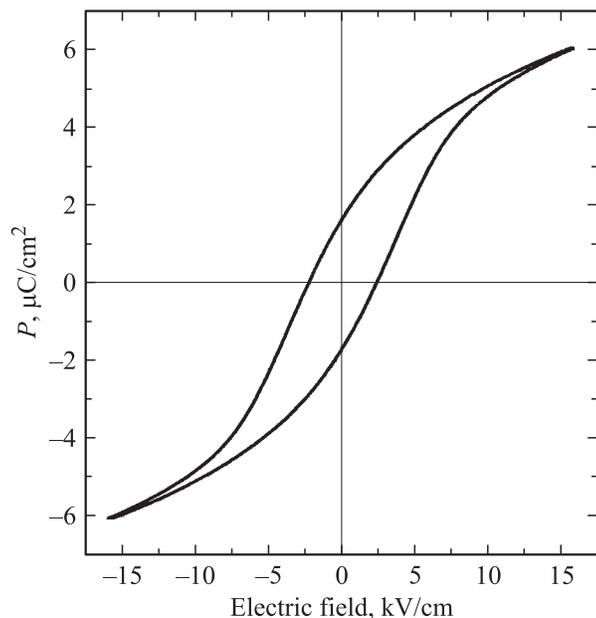


Рис. 4. Петля диэлектрического гистерезиса для твердого раствора  $0.99 \text{SrTiO}_3\text{--}0.01 \text{LiNbO}_3$ .  $T = 4.2 \text{ K}$ ,  $f = 5 \text{ Hz}$ .

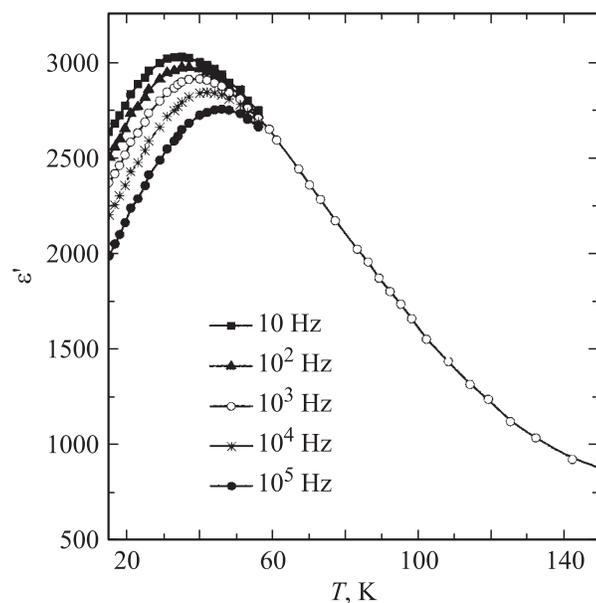


Рис. 5. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  при разных частотах для твердого раствора  $0.97 \text{SrTiO}_3\text{--}0.03 \text{LiNbO}_3$ .

$0.99 \text{SrTiO}_3\text{--}0.01 \text{LiNbO}_3$  максимальная поляризация  $P_m$  составляла  $6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  при напряженности электрического поля, приложенного к образцу,  $E = 16 \text{ kV}/\text{cm}$  (рис. 4), что сравнимо по величине с  $P_m$  для сегнетоэлектрического твердого раствора  $0.99 \text{SrTiO}_3\text{--}0.01 \text{PbTiO}_3$  [7].

Спектры комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^* = \epsilon' + j\epsilon''$ , измеренные при различных температурах, и построенные на их основе зависимости  $\epsilon'(T)$  на разных частотах демонстрируют типичное для релаксоров поведение (рис. 5), а именно размытые

максимумы диэлектрической проницаемости со сдвигом температуры максимума с ростом частоты в область более высоких температур. Диэлектрические потери  $\epsilon''$  увеличиваются с частотой измерительного поля, что также характерно для релаксоров. Для описания поведения  $T_m$  в зависимости от измерительной частоты  $f$  в релаксорах обычно используется соотношение Фогеля–Фулчера  $f = f_0 \exp[-U/k(T - T_f)]$ , где  $f_0$  — предельная частота попыток,  $U$  — энергия активации, а  $T_f$  — так называемая температура замерзания. Формальное применение такого соотношения к результатам, полученным, например, для состава с  $x = 0.03$ , дает следующие оценочные величины (в пределах используемого в наших экспериментах частотного окна):  $f_0 \approx 6.4 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$ ,  $U/k \approx 358 \text{ K}$ ,  $T_f \approx 19 \text{ K}$ .

Интересно поведение температурной зависимости индуцированной поляризации, которая имеет максимум в области размытого максимума диэлектрической проницаемости (рис. 6) вместо характерного для сегнетоэлектриков насыщения зависимости при температуре перехода. Твердые растворы магнийниобата-скандониобата свинца, которые являются типичными релаксорами, демонстрируют подобные максимумы индуцированной поляризации [13].

Основываясь на результатах диэлектрических измерений, можно было ожидать наличия в области релаксорного перехода минимума в температурной зависимости относительной величины скорости продольной упругой волны  $V_{\text{rel}}$  [14–16]. Однако аномалии в поведении скорости звука в соответствующем температурном диапазоне обнаружено не было (рис. 7). Поведение скорости звука можно качественно объяснить, анализируя выражение для температурной зависимости упругого модуля  $C$  в области фазового перехода в кристалле без пьезоэффекта

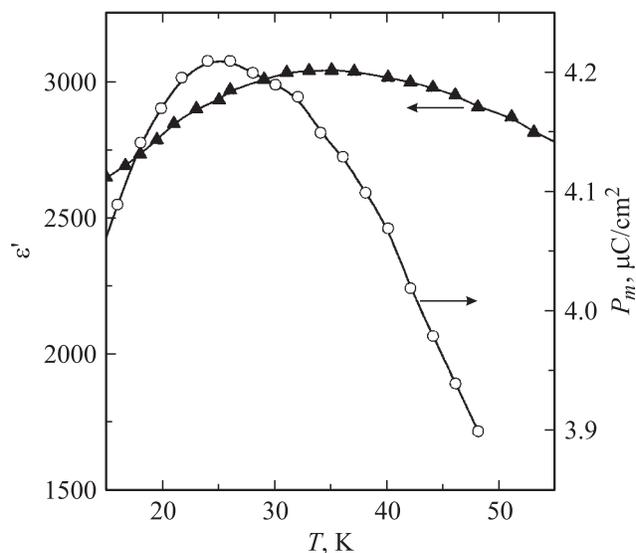
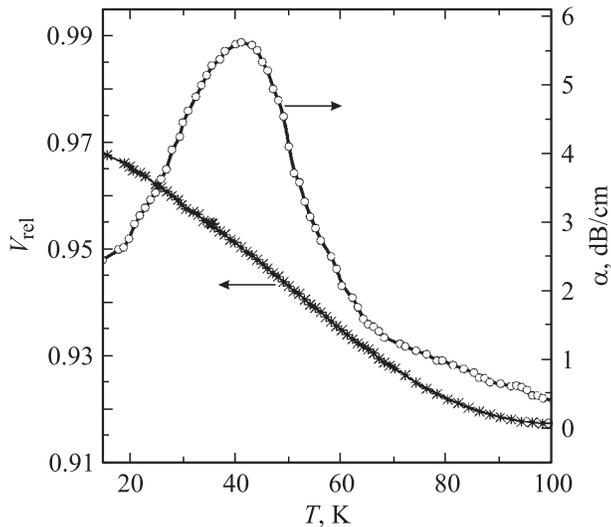


Рис. 6. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  ( $f = 10 \text{ Hz}$ ) и индуцированной поляризации  $P_m$  ( $f = 5 \text{ Hz}$ ,  $E = 16 \text{ kV}/\text{cm}$ ) для твердого раствора  $0.97 \text{SrTiO}_3\text{--}0.03 \text{LiNbO}_3$ .



**Рис. 7.** Температурная зависимость относительной скорости звука  $V_{\text{rel}}$  и затухания  $\alpha$  для твердого раствора  $0.97 \text{ SrTiO}_3-0.03 \text{ LiNbO}_3$ .

в парафазе [17]

$$C(T) = \rho V^2 = C^p - g^2 P_s^2 \chi, \quad (1)$$

где  $\rho$  — плотность образца,  $V$  — скорость звука,  $C^p$  — величина упругого модуля в параэлектрической фазе,  $g$  — электрострикционная постоянная,  $P_s$  — спонтанная поляризация,  $\chi$  — диэлектрическая восприимчивость. Согласно существующим представлениям, релаксаторный переход происходит с образованием полярных областей в параэлектрической матрице. В этих областях упругий модуль меньше, чем в параэлектрической матрице, за счет вклада второго члена формулы (1), который включает в себя квадрат локальной спонтанной поляризации  $P_s^2$ . По-видимому, малая величина  $P_s^2$  для исследуемых твердых растворов приводит к минимизации влияния второго члена формулы (1) и соответственно к отсутствию особенностей на фоне наблюдаемой температурной зависимости скорости звука  $V(T)$ , которая не связана с поляризацией и имеет свой температурный ход, обусловленный ангармонизмом решетки. В то же время зависимость затухания продольной акустической волны  $\alpha$  от температуры имеет размытый по температуре пик в области максимума диэлектрической проницаемости (рис. 7), что характерно для релаксаторов [14,15]. Максимальная величина  $\alpha$  составляет 5.7 dB/cm и примерно равна затуханию продольной акустической волны на той же частоте в классическом релаксаторе PMN, для которого наблюдались аномалии как скорости звука, так и затухания [15]. Следует отметить, что затухание звука оказывается характеристикой более чувствительной к возникновению полярных областей, чем скорость звука.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о возникновении релаксаторного сегнетоэлектрического состояния в системе твердых растворов  $\text{SrTiO}_3-\text{LiNbO}_3$ .

## 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] М.Е. Гузва, В.В. Леманов, Р.А. Марковин, Т.А. Шаплигина. Ferroelectrics **218**, 93 (1998).
- [9] В.В. Леманов, А.В. Сотников, Е.П. Смирнова, М. Weihnacht, W. Häßler. 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] M.E. Lines, A.M. Glass. Principles and application of ferroelectrics and related materials. Clarendon, Oxford (1977). 734 p.
- [13] V.A. Isupov, E.P. Smirnova. Ferroelectrics **90**, 141 (1989).
- [14] Г.А. Смоленский, Н.К. Юшин, С.И. Смирнов. ФТТ **27**, 801 (1985).
- [15] Н.К. Юшин, Е.П. Смирнова, С.Н. Дороговцев, С.И. Смирнов, Г. Гулямов. ФТТ **29**, 2947 (1987).
- [16] N.K. Yushin, E.A. Tarakanov, E.P. Smirnova. Ferroelectrics **158**, 423 (1994).
- [17] 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 (1985). 396 с.