

Диэлектрические исследования фазовых переходов в сегнетоэлектрике CdTiO_3 и твердом растворе $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$

© М.Е. Гужва, В.В. Леманов, П.А. Марковин

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

E-mail: P.Markovin@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 5 февраля 2001 г.
В окончательной редакции 10 апреля 2001 г.)

Исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости и петель диэлектрического гистерезиса в керамических образцах номинально чистого CdTiO_3 и в твердом растворе $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$. Установлено, что при температуре 76.5 К (± 0.5 К) в CdTiO_3 происходит сегнетоэлектрический фазовый переход, близкий к трикритической точке. Температурная зависимость спонтанной поляризации CdTiO_3 описывается в рамках теории фазовых переходов Ландау с величиной критического индекса параметра порядка ≈ 0.25 . Построена фазовая диаграмма твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ в координатах (T, x) и определено значение критической концентрации $x_c = 0.002$, выше которой в твердом растворе возникает индуцированное полярное состояние.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 00-02-16875 и 98-02-18161) и грантом NWO.

Сегнетоэлектрический фазовый переход в CdTiO_3 был впервые обнаружен Смоленским в 1950 г. на керамических образцах при 50 К [1]. Однако до настоящего времени свойства номинально чистого титаната кадмия в области низких температур оставались малоизученными. Были проведены оптические [2] и диэлектрические измерения [3] монокристаллов и керамических образцов CdTiO_3 , но результаты этих работ привели к неоднозначным выводам о температуре и характере сегнетоэлектрического фазового перехода. Поэтому детальные исследования сегнетоэлектрических свойств CdTiO_3 являются актуальными.

Большой интерес представляет также исследование твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ с точки зрения изучения индуцированных примесями фазовых переходов в виртуальных сегнетоэлектриках (квантовых параэлектриках), к числу которых относится чистый SrTiO_3 . К настоящему времени в соединениях на основе SrTiO_3 проведены систематические исследования твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ [4] (виртуальный сегнетоэлектрик–виртуальный сегнетоэлектрик [5]) и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ [6,7], $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ [8] (виртуальный сегнетоэлектрик–сегнетоэлектрик). $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ представляет собой новый твердый раствор в системе твердых растворов виртуальный сегнетоэлектрик–сегнетоэлектрик, в котором сегнетоэлектрическая компонента (CdTiO_3) имеет самую низкую температуру Кюри среди ранее исследованных систем.

Предварительные данные по изучению диэлектрических свойств CdTiO_3 и $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ опубликованы в нашей работе [9]. В настоящей статье приведены результаты детального исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ и спонтанной поляризации P_s , измеренной по петлям диэлектрического гистерезиса, в керамических образцах CdTiO_3

и $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$. На основании этих исследований определены температура и характер сегнетоэлектрического фазового перехода в CdTiO_3 , построена фазовая диаграмма и определен характер индуцированных полярных состояний в $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$.

1. Методика эксперимента

Для измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь на частотах 1 кГц и 1 МГц в качестве измерителей полного импеданса образца использовались автоматические цифровые мосты: E7-8 на частоте 1 кГц и E7-12 на частоте 1 МГц. Относительная погрешность определения значения диэлектрической проницаемости была не более 0.2%. Амплитуда измерительного поля для моста E7-8 (1 кГц) составляла ≈ 30 В/см, а для моста E7-12 (1 МГц) ≈ 2.5 В/см.

Для измерения петель диэлектрического гистерезиса и температурных зависимостей спонтанной поляризации была изготовлена полностью автоматизированная установка, работающая по принципу модифицированной схемы Сойлера–Тауэра. Конструкция установки позволяла проводить измерения объектов с малыми величинами спонтанной и остаточной поляризации в диапазоне частот 50 Гц–1 кГц.

Температура образца, помещенного в гелиевый криостат, контролировалась независимо тремя измерителями: термопарами медь–константан, медь–медь с примесью железа и полупроводниковым датчиком типа КТГ. Во время проведения эксперимента осуществлялся компьютерный контроль за процессом измерения и поддерживалась, в зависимости от режима измерения, либо заданная температура образца, либо скорость ее измене-

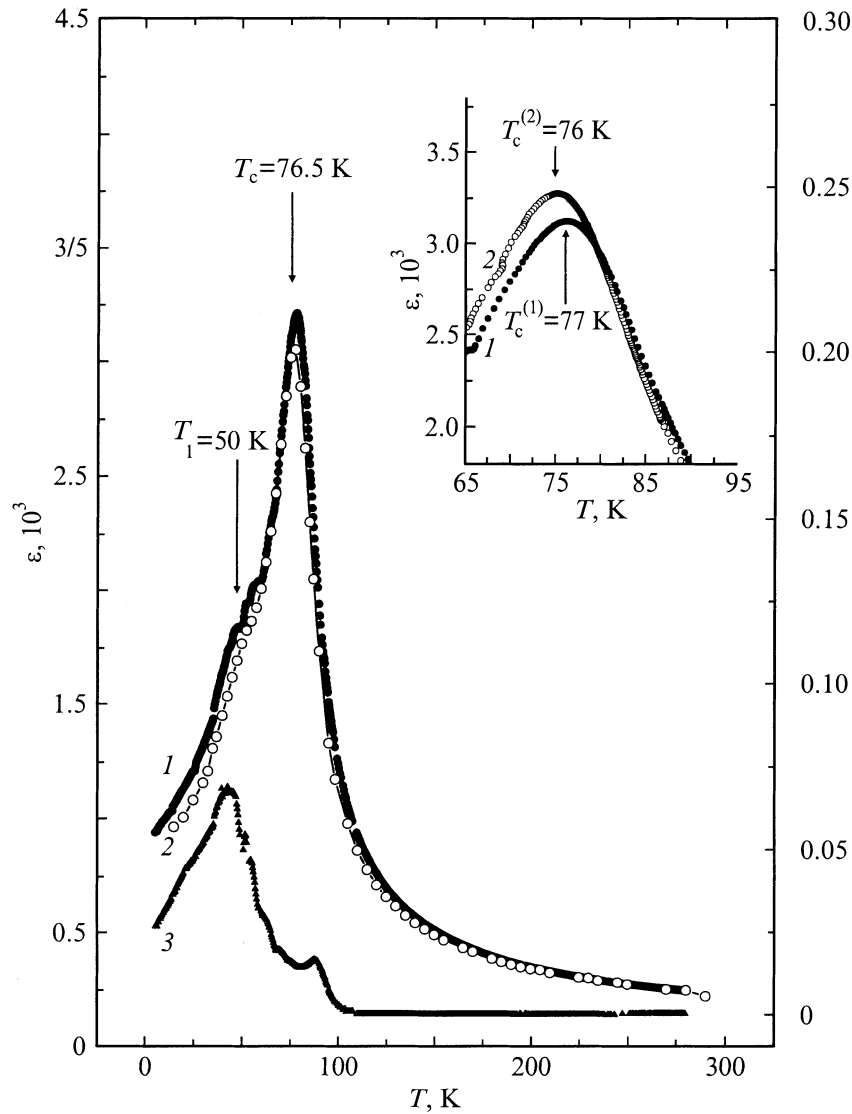


Рис. 1. Зависимости $\varepsilon(T)$ (1, 2) и $\text{tg } \delta(T)$ (3) в CdTiO_3 . 1, 3 — 1 kHz, 2 — 1 MHz. На вставке — зависимости $\varepsilon(T)$ при нагреве (1) и охлаждении (2) (частота 1 kHz).

ния. Абсолютная погрешность измерения температуры составляла не более 0.5 K, чувствительность была 0.1 K во всем интервале температур 5–300 K.

Образцы CdTiO_3 и $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0.0025, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2, 0.5, 0.65, 0.75, 0.85$) изготавливались по стандартной керамической технологии [10,11]. В качестве исходных материалов использовались SrCO_3 марки ЧДА и $\text{CdCO}_3, \text{TiO}_2$ марки ОСЧ. Предварительный обжиг производился при температуре 1000–1100°C в течение 2 h. Окончательный обжиг в течение часа проводился в платиновых тиглях при температурах 1125–1400°C (в зависимости от концентрации кадмия). Для измерения использовались образцы с плотностью не менее 0.9–0.96 от рентгеновской плотности. Образцы вырезались в виде пластин размером $\approx 4 \times 4 \times 1$ mm. В качестве электродов использовалась серебряная паста, вжигаемая в образец при температуре 500°C. По данным рентгеноструктурного анализа

керамические образцы с $x = 1$ (чистый CdTiO_3) имели при комнатной температуре ромбическую симметрию, а образцы твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ при $x \leq 0.1$ были однофазными и имели структуру перовскита с кубической симметрией. Образцы $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ с $x \geq 0.2$ оказались двухфазными. Результаты рентгеноструктурного анализа позволяют сделать вывод, что при вышеуказанных условиях изготовления керамических образцов твердый раствор $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ образуется лишь при небольших концентрациях CdTiO_3 ($x < 0.2$).

2. Диэлектрические исследования CdTiO_3

На рис. 1 представлены зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(T)$ на частотах 1 kHz и 1 MHz

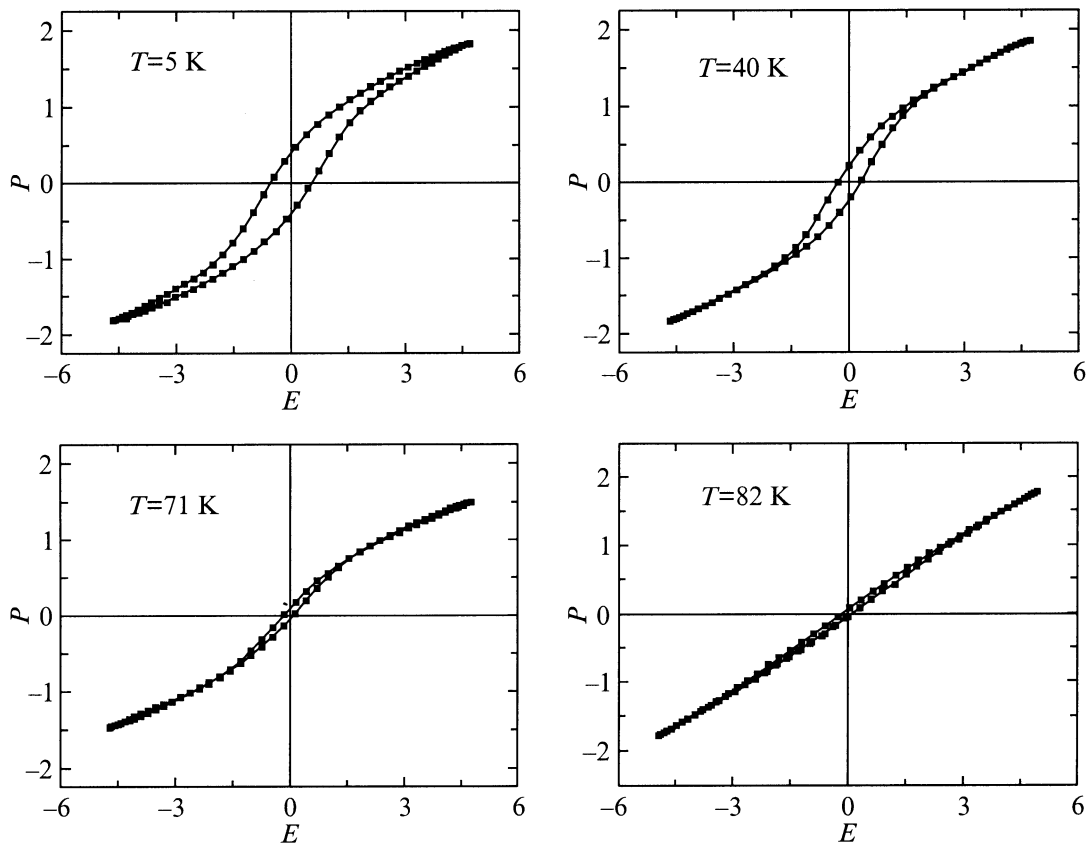


Рис. 2. Петли гистерезиса в CdTiO₃. Масштаб по оси P — 10^{-6} C/cm², по оси E — kV/cm.

в CdTiO₃. Зависимость $\varepsilon(T)$ имеет максимум при температуре $T_c = 76.5$ K, отвечающий сегнетоэлектрическому фазовому переходу. Значения T_c на частотах 1 kHz и 1 MHz совпадали с точностью до 0.1 K. В то же время вблизи T_c наблюдался температурный гистерезис зависимости $\varepsilon(T)$ (вставка к рис. 1). Разница между температурами максимума ε при нагреве ($T_c^{(1)}$) и охлаждении ($T_c^{(2)}$) образца $\Delta T = T_c^{(1)} - T_c^{(2)}$ составляла не более 1 K при скорости изменения температуры ≈ 1 K/min. Малая величина гистерезиса указывает на то, что фазовый переход является переходом первого рода, близким ко второму. Аппроксимация обратной проницаемости $\varepsilon^{-1}(T)$ законом Кюри–Вейса

$$\varepsilon^{-1} = (T - T_0)/C \quad (1)$$

дала значение $T_0 = 73$ K и величину постоянной Кюри–Вейса $C = 3.5 \cdot 10^4$ K, которая характерна для переходов типа смещения [12].

Как видно из рис. 1, зависимость $\varepsilon(T)$ имеет небольшую аномалию при температуре $T_1 \approx 50$ K, представляющую собой "плечо" на экспериментальной кривой. Этой аномалии соответствует максимум диэлектрических потерь, наблюдавшийся при температуре 42 K. Природа данной аномалии, возможно, связана с другим фазовым переходом, как это имеет место, например, в сегнетоэлектрических перовскитах BaTiO₃ и KNbO₃. Однако

проведенные исследования не позволяют однозначно интерпретировать наблюдаемую особенность при T_1 .

В интервале температур температур 5–100 K были проведены измерения петель гистерезиса, на основании которых была определена температурная зависимость спонтанной поляризации P_s . Зависимости $P(E)$ на частоте 50 Hz при температурах 5, 40, 71 и 82 K приведены на рис. 2. Амплитуда измерительного электрического

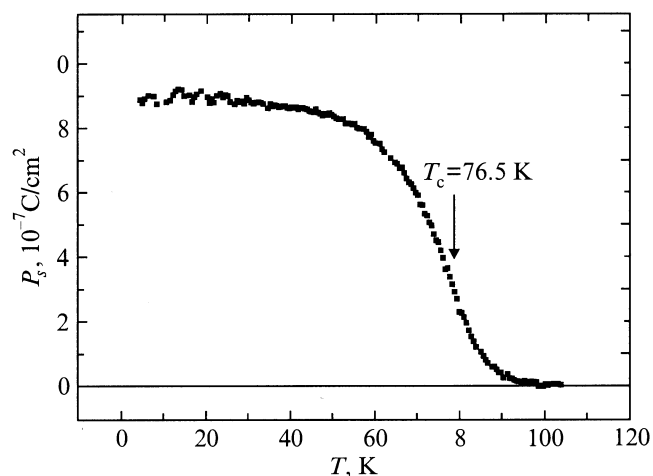


Рис. 3. Зависимость $P_s(T)$ в CdTiO₃.

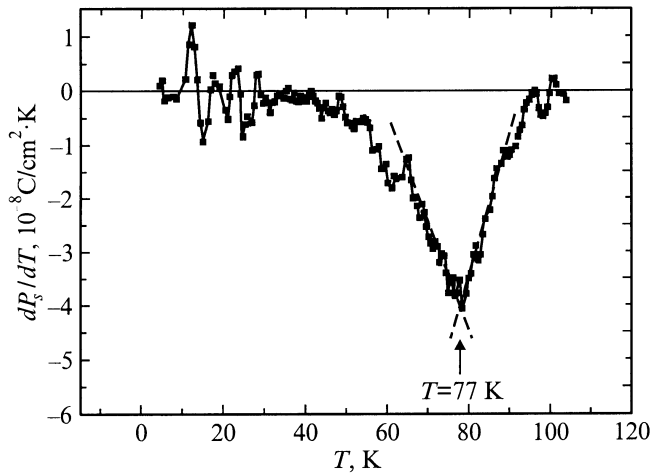


Рис. 4. Температурная зависимость производной dP_s/dT в CdTiO₃.

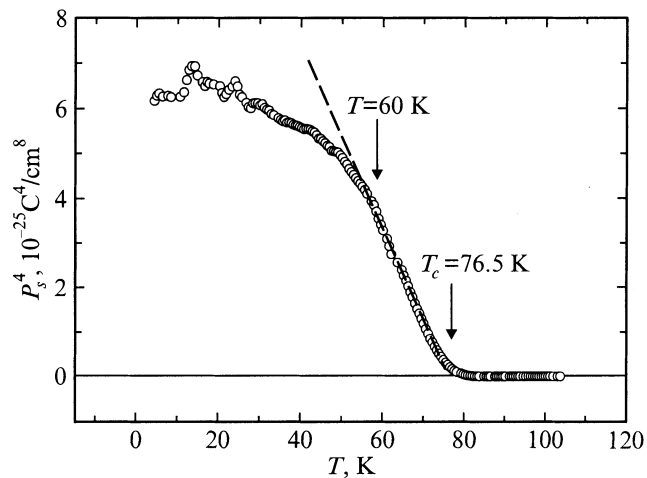


Рис. 5. Зависимость $P_s^4(T)$ в CdTiO₃.

поля составляла ≈ 5.5 кВ/см. Температурная зависимость спонтанной поляризации P_s в CdTiO₃ приведена на рис. 3. Значение спонтанной поляризации в насыщении составило $P_s = 9 \cdot 10^{-7}$ С/см², что на порядок меньше величины P_s в ВаTiO₃. Наличие остаточной поляризации при температурах выше T_c обусловлено влиянием измерительного поля и является характерным для измерений в сильных электрических полях [12].

Сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода характеризуется скачкообразным изменением параметра порядка (спонтанной поляризации P_s) в точке перехода. Однако непосредственно из зависимости $P_s(T)$ (рис. 3) однозначно определить наличие и величину малого скачка трудно, так как измерения петель гистерезиса проводились при приложении достаточно сильного электрического поля ($E \approx 5.5$ кВ/см). Электрическое поле приводит к сдвигу температуры перехода и уменьшению скачка P_s вплоть до его исчезновения в электрической критической точке. При таких измерениях производ-

ная dP_s/dT должна иметь экстремум в точке перехода или обращаться в бесконечность (при достижении электрической критической точки) [12–14]. На рис. 4 изображена температурная зависимость производной dP_s/dT в CdTiO₃. Наблюдается четко выраженный резкий минимум этой зависимости при температуре $T = 77$ К, значение которой в пределах величины температурного гистерезиса ε совпадает с $T_c = 76.5$ К.

Малая величина температурного гистерезиса диэлектрической проницаемости и отсутствие экспериментально наблюдаемого скачка P_s позволяют предположить, что фазовый переход в CdTiO₃ происходит вблизи трикритической точки. По теории фазовых переходов Ландау зависимость параметра порядка (в данном случае поляризации P_s) от температуры вблизи T_c должна описываться зависимостью

$$P_s \sim (T_c - T)^\beta,$$

где критический индекс параметра порядка β в трикритической точке имеет значение $\beta = 0.25$ [13]. На рис. 5 приведена зависимость P_s^4 от температуры. В интервале температур 60–75 К $P_s^4(T)$ является линейной функцией температуры, что дает экспериментальное значение критического индекса $\beta = 0.25$. Величина индекса параметра порядка однозначно показывает, что сегнетоэлектрический переход в CdTiO₃ практически происходит в трикритической точке.

3. Диэлектрические исследования твердого раствора Sr_{1-x}Cd_xTiO₃

В данном разделе представлены результаты исследования диэлектрических свойств Sr_{1-x}Cd_xTiO₃ в области концентраций $x \leq 0.1$.

На рис. 6 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε в Sr_{1-x}Cd_xTiO₃ с $x = 0.0025$ и 0.005 . Для образца с $x = 0.0025$ на этом

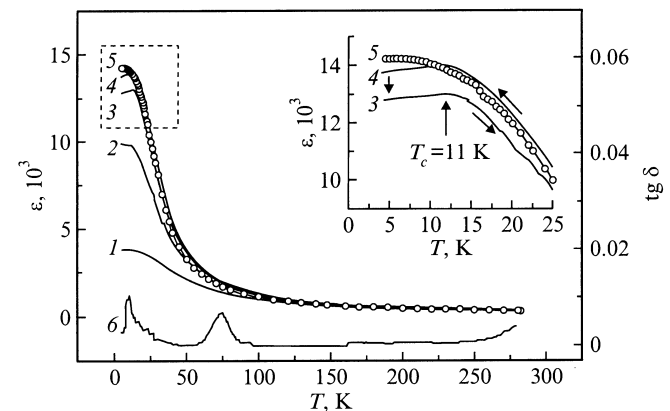


Рис. 6. Зависимости $\varepsilon(T)$ (1–5) и $\text{tg } \delta(T)$ (6) в Sr_{1-x}Cd_xTiO₃ с $x < 0.01$. 1 — $x = 0$ (1 кГц), 2, 6 — $x = 0.0025$ (1 кГц), 3 — $x = 0.005$ (1 кГц — нагрев от 4.2 К), 4 — $x = 0.005$ (1 кГц — охлаждение от 280 К), 5 — $x = 0.005$ (1 МГц). На вставке — начальные участки кривых 3–5.

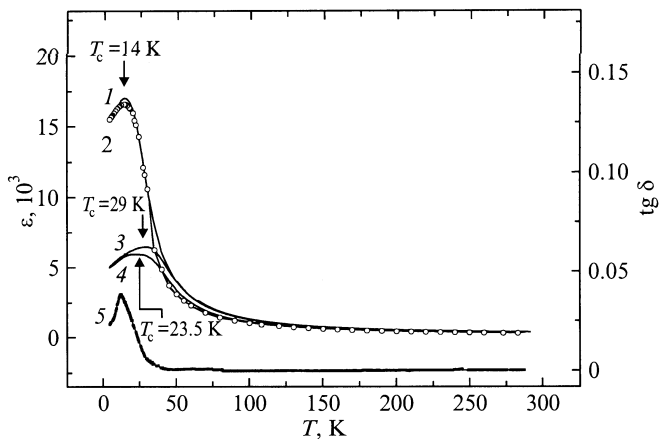


Рис. 7. Зависимости $\varepsilon(T)$ (1–4) и $\operatorname{tg} \delta(T)$ (5) в $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ с $x = 0.01, 0.03$ и 0.05 . 1 (сплошная кривая) — 1 кГц, $x = 0.01$; 2 (светлые кружки) — 1 МГц, $x = 0.01$; 3 — 1 кГц, $x = 0.05$; 4 — 1 кГц, $x = 0.03$; 5 — 1 кГц, $x = 0.01$.

же рисунке представлена температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$. При комнатной температуре значение диэлектрической проницаемости во всех образцах примерно одинаково: $\varepsilon \approx 290$, что близко к значению $\varepsilon \approx 350$ для чистого SrTiO_3 [4,12,15]. Наличие максимума на зависимости $\varepsilon(T)$ в изучаемых образцах можно связать с переходом в полярное состояние, индуцированное примесными ионами Cd^{2+} . Для сравнения на рис. 6 приведена зависимость $\varepsilon(T)$ для образцов чистого SrTiO_3 , приготовленных по той же самой технологии.

В образце $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ с $x = 0.0025$ (кривая 2 на рис. 6) при температурах выше 5 К максимум ε отсутствовал. В образце с $x = 0.005$ максимум зависимости $\varepsilon(T)$ наблюдался на частоте 1 кГц (кривые 3, 4 на рис. 6) при температуре $T_c = 11$ К и отсутствовал на частоте 1 МГц. Однако этот результат не позволяет сделать однозначный вывод о частотной дисперсии ε , так как амплитуда измерительного поля на частоте 1 МГц составляла около 3 В/см, а на частоте 1 кГц на порядок больше — 30 В/см. После выдержки образца с $x = 0.005$ в течение 30 мин при $T = 5$ К и непрерывном воздействии измерительного поля на частоте 1 кГц (с амплитудой ≈ 30 В/см) диэлектрическая проницаемость уменьшалась приблизительно на 7%. При последующем нагревании температура T_c максимума ε не изменялась, но отличие в абсолютном значении ε сохранялось вплоть до температуры 30 К (кривая 3 и 4 на рис. 6). Подобная неэргодичность ε свойственна стеклоподобному полярному состоянию [16]. Измерения диэлектрического гистерезиса в образцах с $x = 0.0025$ и 0.005 в интервале температур 5–50 К показали, что при этих концентрациях в твердом растворе $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ петли сегнетоэлектрического гистерезиса отсутствуют. При температурах, меньших 30 К, зависимость $P(E)$ была нелинейной и имела S-образный вид, аналогичный зависимости $P(E)$ для чистого титаната стронция. Таким

образом, проведенные исследования показывают, что в твердом растворе $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ при $x \leq 0.005$ переход в сегнетоэлектрическое состояние с дальним порядком не происходит. Для состава с $x = 0.005$ наличие максимума диэлектрической проницаемости и неэргодичность зависимости $\varepsilon(T)$ указывают на то, что при $T < 11$ К не исключена возможность существования полярного состояния стеклоподобного типа.

В образцах $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ с $x = 0.01, 0.03$ и 0.05 максимумы диэлектрической проницаемости наблюдались на частоте 1 кГц и 1 МГц практически при одинаковой температуре (рис. 7). В образцах с $x = 0.01$ наблюдается четкий максимум $\varepsilon(T)$ (с максимальным значением диэлектрической проницаемости для системы $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ $\varepsilon = 17 \cdot 10^3$) при температуре $T_c = 14$ К, который сопровождается максимумом зависимости $\operatorname{tg} \delta(T)$ при температуре 12 К. При увеличении концентрации CdTiO_3 температура максимума T_c увеличивается, сам максимум становится более широким, а величина ε в максимуме уменьшается. Аналогичное поведение $\varepsilon(T)$ при малых концентрациях примеси наблюдалось ранее в других твердых растворах на основе SrTiO_3 [4,6,8,17], причем в системе $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ наибольшее значение максимума $\varepsilon(T)$ [4,17] имеет место при той же концентрации примеси, что и в $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ ($x \approx 0.01$).

На рис. 8 приведены результаты измерения петель гистерезиса для образцов с $x = 0.01, 0.03$ и 0.05 на частоте 50 Гц. При температурах, меньших T_c , зависимость $P(E)$ для всех образцов имеет вид узкой сегнетоэлектрической петли. Из этого факта следует, что при низких температурах в твердом растворе $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ при $0.01 \leq x \leq 0.05$ происходит переход в полярное состояние с отличным от нуля значением переключаемой спонтанной поляризации P_s . Узкие петли гистерезиса наблюдались также при температурах выше T_c , что связано с индуцированной электрическим полем поляризацией. В отличие от ранее исследованных систем со второй сегнетоэлектрической компонентой на основе SrTiO_3 ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ [6,7] и $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ [8]) в $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ значение P_s при низких температурах (в насыщении) уменьшается с увеличением концентрации Cd^{2+} : при $T = 5$ К $P_s = 1 \cdot 10^{-6}$ C/cm² ($x = 0.01$), $0.5 \cdot 10^{-6}$ C/cm² ($x = 0.03$) и $0.3 \cdot 10^{-6}$ C/cm² ($x = 0.05$).

Аппроксимация экспериментальных данных для $\varepsilon(T)$ законом Кюри–Вейса (1) в интервале температур 60–150 К дала близкие значения T_0 для $0.01 \leq x \leq 0.05$: $T_0 = 36$ К для $x = 0.01$ и 33 К для $x = 0.03$ и 0.05 . Следует отметить, что разность $T_0 - T_c$ уменьшалась при увеличении x , и, таким образом, зависимость $\varepsilon(T)$ в твердом растворе $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ в диапазоне $0.01-0.05$ с ростом концентрации x приближается к характерной зависимости $\varepsilon(T)$ для сегнетоэлектрика с фазовым переходом второго рода.

При дальнейшем увеличении концентрации второй компоненты ($x = 0.075, 0.1$) в отличие от систем $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ [4], $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ [6,7]

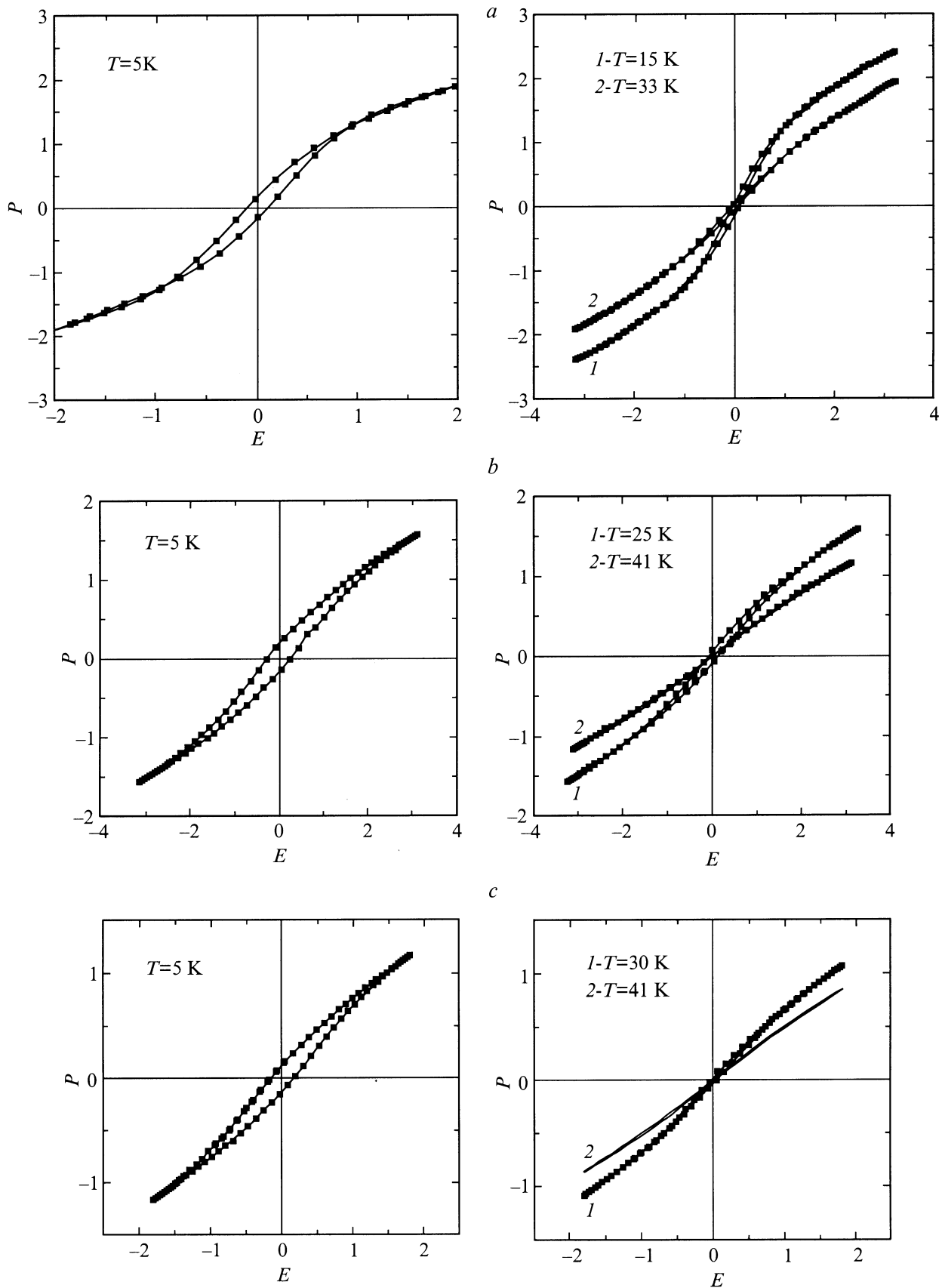


Рис. 8. Петли гистерезиса в $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ с $x = 0.01$ (a), 0.03 (b) и 0.05 (c). Масштаб по оси P — 10^{-6} C/cm^2 , по оси E — kV/cm .

Значения температур T_c и значения диэлектрической проницаемости на частоте 1 kHz при температуре T_c в твердом растворе $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ для концентраций $x \leq 0.1$

x	T_c, K	$\varepsilon(T_c)$
0	—	3817
0.0025	—	9900
0.005	11	14003
0.01	14	17046
0.03	23.5	5940
0.05	29	6513
0.075	25	3592
0.1	22	2456

и $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ [8] температура максимумов $\varepsilon(T)$ начинает быстро уменьшаться (см. таблицу). Одновременно появляется небольшая частотная дисперсия, возрастающая с увеличением x : $\Delta T = T_c(1 \text{ MHz}) - T_c(1 \text{ kHz}) = 1 \text{ K}$ для $x = 0.075$ и $\Delta T = 3 \text{ K}$ для $x = 0.1$. Петли диэлектрического гистерезиса в образцах с $x = 0.075, 0.1$ не наблюдались, зависимость $P(E)$ была линейной в интервале температур 5–300 K и при электрических полях до 4 kV/cm. Таким образом, дальний сегнетоэлектрический порядок, индуцированный в $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ при концентрации кадмия $x = 0.01$, разрушается уже при $x = 0.075$.

Характерной особенностью для индуцированных примесями фазовых переходов в виртуальных сегнетоэлектриках является следующая зависимость [4] температуры максимума диэлектрической проницаемости от концентрации примеси x :

$$T_c = A(x - x_c)^{1/2}, \quad (2)$$

где x_c — значение критической концентрации, определяемой обычно путем аппроксимации экспериментальных данных для $T_c(x)$ выражением (2). На рис. 9 представлена зависимость T_c от x в твердом растворе $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ при $x \leq 0.05$. Аппроксимация экспериментальной зависимости выражением (2) дает величины $A = 139 \text{ K}$ и $x_c = 0.002$. Значение критической концентрации в $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ близко по величине к значениям критических концентраций в других системах растворов на основе SrTiO_3 [4,6–8,18].

Обобщая результаты исследования диэлектрических свойств твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$, следует отметить, что дальний сегнетоэлектрический порядок возникает в $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ при концентрациях $x > 0.005$ (его появление зафиксировано при $x = 0.01$), т.е. отличных от значения критической концентрации x_c , полученной из выражения (2). В интервале концентраций $0.01 > x > 0.002$ возможно существование стеклоподобной полярной фазы. Подобная трансформация полярных состояний была обнаружена в твердом растворе $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ [6,7], в котором стеклоподобная полярная фаза возникает при $x \geq 0.0027$, а дальний сегнетоэлектрический порядок — при

$x \geq 0.035$. Однако для подтверждения существования стеклоподобного полярного состояния при малых x в $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ нужны дополнительные исследования, в частности на монокристаллах. Изменение индуцированных сегнетоэлектрических свойств $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ при повышении концентрации примеси происходит иначе, чем в других системах виртуальный сегнетоэлектрик-сегнетоэлектрик: $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ [6,7] и $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ [8]. В $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ величина спонтанной поляризации и $T_c(x)$ при увеличении концентрации сегнетоэлектрической компоненты монотонно возрастают. В $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ при увеличении x в интервале концентраций $0.01 \leq x < 0.075$ величина P_s монотонно уменьшается, а при $x = 0.075$ дальний порядок отсутствует. Исчезновение дальнего порядка сопровождается изменением зависимости температуры максимумов ε от концентрации: температура максимумов $\varepsilon(T)$ начинает быстро уменьшаться при увеличении x для $x \geq 0.075$. Как уже отмечалось, согласно данным рентгеноструктурного анализа, при $x \geq 0.2$ твердый раствор $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ не образуется. Ослабление индуцированных примесями сегнетоэлектрических свойств при увеличении x в $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ может быть связано с приближением к пределу растворимости.

Подводя итоги работы, можно сделать следующие выводы.

На основании проведенных исследований температурной зависимости диэлектрической проницаемости и петель диэлектрического гистерезиса установлено, что при температуре 76.5 K ($\pm 0.5 \text{ K}$) в CdTiO_3 происходит сегнетоэлектрический фазовый переход, близкий к трикритической точке. Температурная зависимость спонтанной поляризации CdTiO_3 описывается в рамках теории

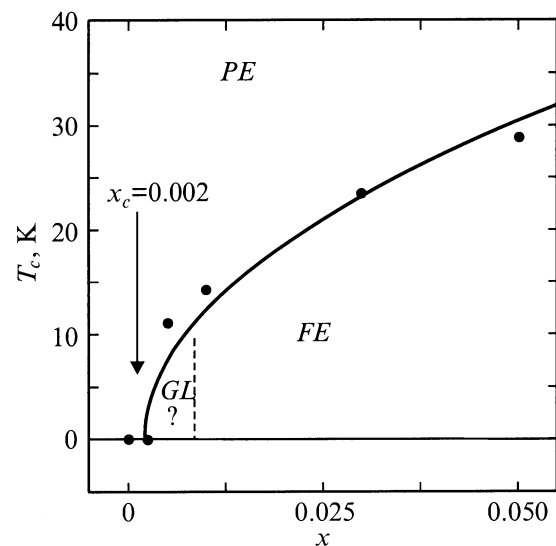


Рис. 9. Зависимость T_c от x в $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$. Точки — экспериментальные данные, сплошная кривая — аппроксимация экспериментальных данных законом $T_c = 139 \cdot (x - x_c)^{1/2}$. PE — параэлектрическая фаза, FE — сегнетоэлектрическая фаза, GL — стеклоподобная полярная фаза.

фазовых переходов Ландау с величиной критического индекса параметра порядка ≈ 0.25 .

В твердом растворе $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости и спонтанной поляризации. Построена фазовая диаграмма этого твердого раствора в координатах (T, x) и определено значение критической концентрации $x_c = 0.002$. Показано, что в $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ при $x_c \leq x \leq 0.05$ зависимость температуры перехода в полярное состояние T_c от концентрации x имеет вид $T_c = 139 \cdot (x - x_c)^{1/2}$. Индуцированная полярная фаза в диапазоне концентраций $0.01 \leq x \leq 0.05$ обладает дальним сегнетоэлектрическим порядком, который разрушается при увеличении x до величины 0.075, что может быть связано с приближением к пределу растворимости CdTiO_3 в $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$.

Авторы выражают благодарность В.В. Красовской за приготовление керамических образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$.

Список литературы

- [1] Физика сегнетоэлектрических явлений / Отв. ред. Г.А. Смоленский. Наука, Л. (1985). 396 с.
- [2] H.E1-Mallah, B.E. Watts, B. Wanklyn. *Phase Trans.* **9**, 235 (1987).
- [3] T. Sugai, M. Wada. *Jap. J. Appl. Phys.* **18**, 9, 1709 (1979).
- [4] J.G. Bednorz, K.A. Müller. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 25, 2289 (1984).
- [5] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht, R. Kunze. *Solid State Commun.* **110**, 611 (1999).
- [6] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Syrnikov, E.A. Tarakanov. *Phys. Rev.* **B54**, 10, 3151 (1996).
- [7] М.Е. Гужва, В. Клеemann, В.В. Леманов, П.А. Марковин. *ФТТ* **39**, 4, 704 (1997).
- [8] В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, Е.А. Тараканов. *ФТТ* **39**, 4, 714 (1997).
- [9] M.E. Guzhva, V.V. Lemanov, P.A. Markovin, T.A. Shaplygina. *Ferroelectrics* **218**, 93 (1998).
- [10] Ф. Ионе, Д. Ширане. *Сегнетоэлектрические кристаллы*. Мир, М. (1965). 555 с.
- [11] Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. *Пьезоэлектрическая керамика*. Наука, М. (1974). 288 с.
- [12] М. Лайнс, А. Гласс. *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*. Мир, М. (1981). 736 с.
- [13] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*. Наука, М. (1995). 304 с.
- [14] Дж. Барфут. *Введение в физику сегнетоэлектрических явлений*. Мир, М. (1970). 352 с.
- [15] T. Mitsui, W.B. Westphal. *Phys. Rev.* **124**, 5, 1354 (1961).
- [16] С.Л. Гинзбург. *Необратимые явления в спиновых стеклах*. Наука, М. (1989). 151 с.
- [17] J. Dec, W. Kleemann, U. Bianchi, J.G. Bednorz. *Europhys. Lett.* **29**, 1, 31 (1995).
- [18] В.В. Леманов. *ФТТ* **39**, 9, 1645 (1997).