

Акустические аномалии в твердых растворах $\text{SrTiO}_3\text{—BiFeO}_3$ © Е. Смирнова¹, А. Сотников^{1,2}, Н. Зайцева¹, Н. Schmidt²¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия² Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden, Dresden, Germany

E-mail: esmirnoffa@gmail.com

(Поступила в Редакцию 5 июня 2017 г.)

Представлены результаты акустического исследования твердых растворов $\text{SrTiO}_3\text{—BiFeO}_3$ в диапазоне температур от 100 до 650 К. Измерение скорости и затухания продольной ультразвуковой моды на частоте 10 МГц проводилось эхо-импульсным методом. Наблюдаемые аномалии скорости и затухания коррелируют с максимумами диэлектрической проницаемости в температурном диапазоне релаксорного состояния. Кроме того, выявлены пики затухания в температурном диапазоне 400–600 К, определяющие характерные для релаксоров температуры Бернса и T^* . Полученные результаты позволили уточнить фазовую диаграмму системы твердых растворов $\text{SrTiO}_3\text{—BiFeO}_3$.

DOI: 10.21883/FTT.2018.01.45296.181

1. Введение

Твердые растворы, обладающие релаксорными свойствами, широко используются для изготовления конденсаторов, электромеханических и электрооптических устройств, а также рассматриваются в качестве перспективных электрокалорических материалов [1–6]. Релаксорное поведение наблюдается как у твердых растворов, одной из компонент которых является соединение-релаксор, так и у мультикомпонентных составов, компонентами которых являются обычные сегнетоэлектрики. Особое место среди таких твердых растворов занимает система $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{—}x\text{BiFeO}_3$. SrTiO_3 (STO) относится к виртуальным сегнетоэлектрикам, в которых сегнетоэлектрическая фаза подавляется квантовыми флуктуациями (нулевыми колебаниями) вплоть до самых низких температур [7–10]. В случае STO предполагается, что, в дополнение к квантовым флуктуациям, тетрагональные искажения решетки перовскита ABO_3 , связанные с антиферродисторсионным AFD переходом из кубической $Pm\bar{3}m$ фазы в неполярную тетрагональную $I4/mcm$ фазу при 110 К, также влияют на подавление сегнетоэлектрического перехода [11]. Небольшое количество изовалентных примесей может индуцировать в STO низкотемпературный сегнетоэлектрический переход или переход в стеклоподобное полярное состояние. При А-замещении иона Sr в решетке перовскита на Ba [12–14], Pb [15], Ca [16–19], Cd [20] и Bi [21] наблюдается обычный сегнетоэлектрический переход или релаксорное сегнетоэлектрическое состояние.

В семействе сегнетоманетиков BiFeO_3 (BFO) выделяется высокими температурами Кюри $T_C \approx 1093$ К и Нееля $T_N \approx 637$ К [22–24]. Сообщалось о чрезвычайно высоких величинах спонтанной поляризации около $60\text{—}100 \mu\text{Ccm}^{-2}$ при низком коэрцитивном поле 12KV/cm [25,26] для монокристаллов, керамики

($40 \mu\text{Ccm}^{-2}$) [27] и пленок феррита висмута (вплоть до $158 \mu\text{Ccm}^{-2}$) [28,29] при комнатной температуре. Введение редкоземельных магнитоактивных ионов в положение иона Bi в керамических твердых растворах на основе BFO приводит к возникновению слабого ферромагнетизма и появлению линейного магнитоэлектрического эффекта [30–32]. Отмечается также, что замещение Fe на ионы переходных металлов в поликристаллических пленках феррита висмута приводит к увеличению поляризации и намагниченности [33]. Перечисленные выше свойства указывают на перспективность использования BFO как базового компонента твердых растворов при создании новых материалов с полезными для различных применений свойствами. В системе $(1-x)\text{STO—}x\text{BFO}$ нами было обнаружено возникновение полярного состояния, которое характеризуется максимумами диэлектрической проницаемости с температурами T_m , ее дисперсией и петлями поляризации [34,35]. При самых малых концентрациях зависимость $T_m(x)$ описывается соотношением $T_m = A(x - x_c)^{1/2}$ с критической концентрацией $x_c \approx 0.002$, что является величиной типичной для виртуальных сегнетоэлектриков, в которых сегнетоэлектрический фазовый переход индуцируется примесями [12,14,17]. Измеренные при различных температурах спектры диэлектрической проницаемости и построенные на их основе зависимости $\epsilon'(T)$ на разных частотах для концентраций $0 < x \leq 0.2$ демонстрируют поведение, типичное для релаксоров, а именно размытые максимумы диэлектрической проницаемости со сдвигом температуры максимума T_m в область более высоких температур с увеличением частоты измерений [34,35]. Однако определения частотной зависимости диэлектрической проницаемости и T_m недостаточно для описания релаксорного состояния. В настоящее время надежно установлено, что основные свойства релаксоров проявляются в существовании еще двух характерных темпе-

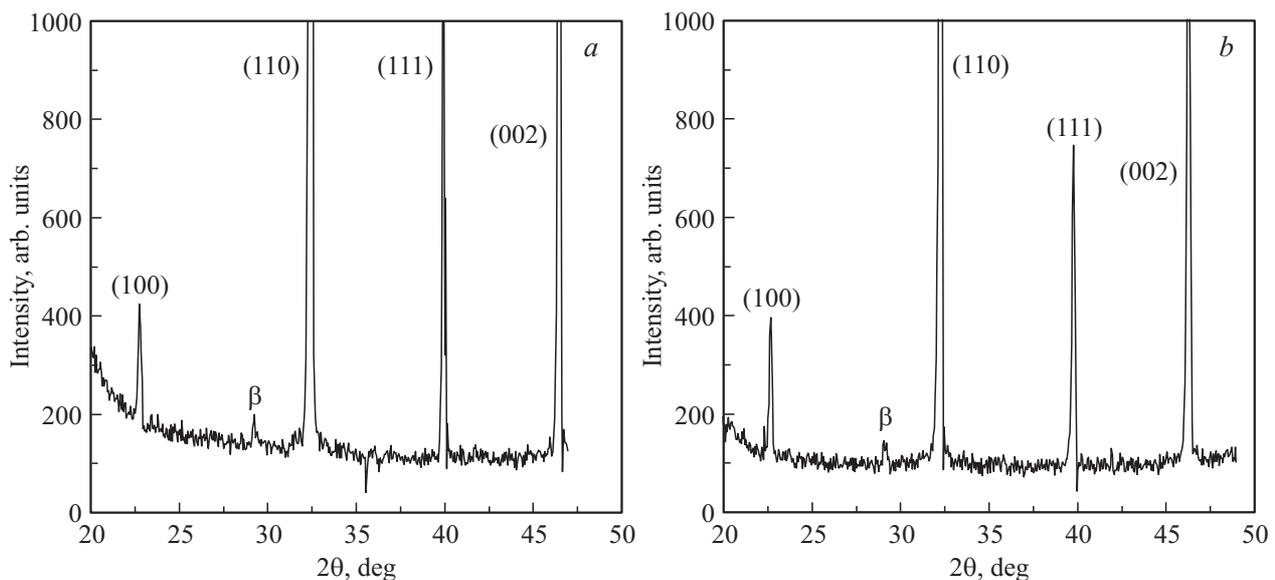


Рис. 1. Рентгенограммы твердых растворов $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{BiFeO}_3$: а) $x = 0.1$ и б) $x = 0.3$, в интервале углов от 10° до 50° по 2θ .

ратур. Прежде всего, это температура Бернса T_B , при которой, согласно общепризнанной модели, происходит зарождение полярных областей PNR в параэлектрической матрице [36–38]. Температура отклонения обратной величины диэлектрической проницаемости от закона Кюри–Вейсса T_d рассматривалась в качестве температуры Бернса [39,40]. Изменения параметра решетки и отклики акустической эмиссии были обнаружены при температуре Бернса в наиболее изученном релаксоре магнитообате свинца (PMN) и для монокристаллов семейства цинкониобата свинца [41,42]. Пики затухания ультразвуковой волны при T_B наблюдались в PMN и твердых растворах на его основе, а также в релаксорах с магнитным упорядочением [43,44]. При интерпретации результатов упругого рассеяния нейтронов [45–47], акустической эмиссии и затухания ультразвуковых волн [41–44,48–51] было высказано предположение о существовании еще одной характерной температуры T^* , определенной в диапазоне температур 400–500 К и характеризующей сегрегацию PNR. Следует заметить, что $T_m < T^* < T_B$.

Целью настоящего исследования было получение информации о релаксорном состоянии в системе твердых растворов $(1-x)\text{STO}-x\text{BFO}$ и коррекция фазовой диаграммы системы с учетом полученных результатов.

2. Эксперимент

Образцы твердых растворов $(1-x)\text{STO}-x\text{BFO}$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) изготавливались по обычной керамической технологии. В качестве исходных реактивов использовались оксиды TiO_2 , Fe_2O_3 , Bi_2O_3 и карбонат стронция SrCO_3 . Синтез и спекание керамики проводились в платиновых тиглях при температуре 1100°C в течение 24 h и температурах 1320 – 1300°C в течение одного

часа соответственно. Плотность полученных образцов составляла 92–94% от рентгеновской плотности. Для проведения рентгеноструктурных исследований синтезированных образцов использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 с излучением $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, 38 kV, 18 mA. Сканирование проводилось в интервале углов 2θ от 10° до 160° .

Диэлектрические свойства измерялись с помощью анализатора импедансов Solartron SI 1260 в интервале частот от 10 Hz до 1 MHz при температурах от 90 до 400–600 К. 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 . Скорость и затухание продольной акустической волны V_L в зависимости от температуры измерялась ультразвуковым эхо-импульсным методом с помощью установки RITEC Advanced Ultrasonic Measurement System RAM-5000 на частоте 10 MHz. Образцы для акустических измерений представляли собой керамические бруски размером $5 \times 5 \times 8 \text{ mm}$. Температурные измерения в диапазоне от 100 до 350 К проводились в криостате фирмы Oxford Instruments, а в диапазоне от 300 до 650 К в печи фирмы Carbolite при стабилизации температуры с точностью 0.1 К или в режиме охлаждения со скоростью 1 K/min.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Рентгеноструктурный анализ при комнатной температуре показал, что синтезированные составы имеют кубическую структуру. В качестве примера, на рис. 1

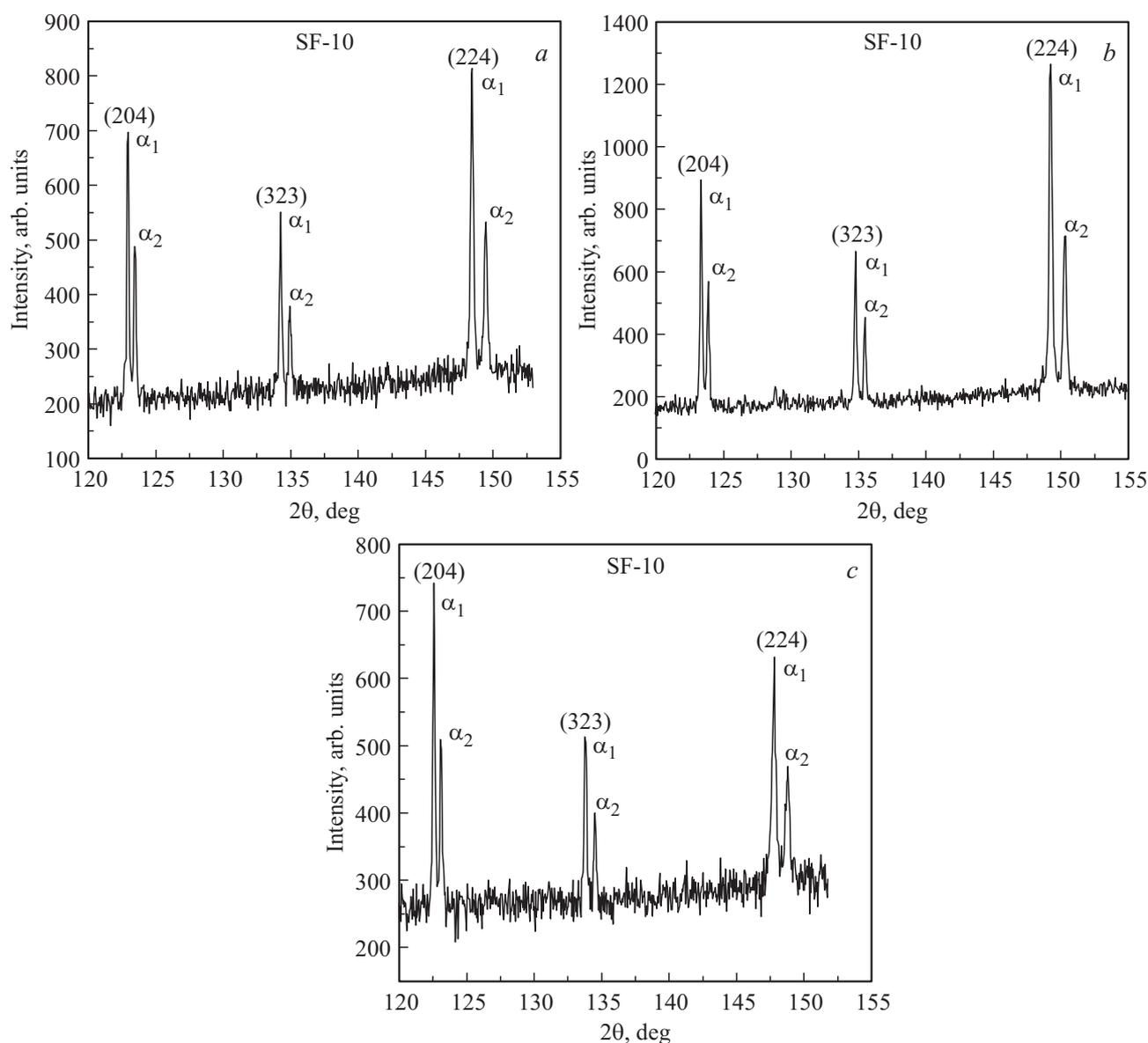


Рис. 2. Рентгенограммы твердых растворов $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{--}x\text{BiFeO}_3$: а) $x = 0.1$, б) $x = 0.2$ и в) $x = 0.3$, в интервале углов от 120° до 155° по 2θ .

приведены рентгенограммы в интервале углов от 10° до 50° по 2θ для составов с концентрацией феррита висмута 0.1 и 0.3. Из полученных экспериментальных данных следует, что все образцы являются однофазными со структурой перовскита. На рис. 2 приведены рентгенограммы исследованных образцов в интервале углов от 120° до 155° по 2θ . Этот интервал углов наиболее пригоден для определения параметров кристаллической решетки. Значения параметров варьируются от $a = 3.9126 \pm 0.0003 \text{ \AA}$ ($x = 0.1$) до $a = 3.9270 \pm 0.0003 \text{ \AA}$ ($x = 0.3$). Кроме того, так как дифракционные рефлексы (204), (323), (224) расщепляются только на 2 пика: α_1 и α_2 в соотношении 2 : 1, можно сделать вывод, что все три состава являются кубическими. В противном случае отражения расщепились

бы на большее количество рефлексов, что характерно для других сингоний [52].

На рис. 3, в качестве примера, приведен фрагмент спектров действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' для состава с концентрацией $x = 0.3$. Полученные спектры диэлектрической проницаемости подтверждают типичное для релаксоров поведение, рассмотренное нами в работе [35]. Температуры размытых максимумов диэлектрической проницаемости T_m на частоте 1 КHz варьируются от 215 К ($x = 0.1$) до 360 К ($x = 0.3$). Обращает на себя внимание тот факт, что при повышении концентрации феррита висмута и соответственно изменении T_m твердых растворов на 145° градусов, кристаллографическая структура остается кубической без явных признаков ромбических искажений.

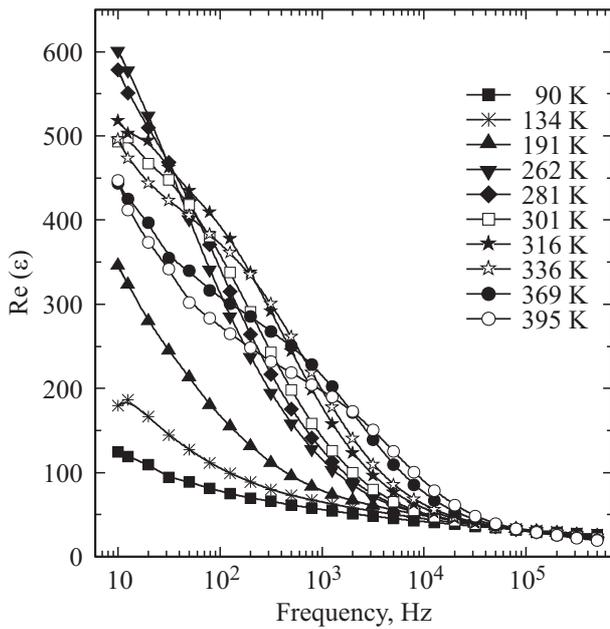


Рис. 3. Фрагмент спектров действительной части диэлектрической проницаемости ϵ для состава с концентрацией $x = 0.3$.

Измеренные температурные зависимости скорости звука V_L составов с концентрацией $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 представлены на рис. 4–6. Для состава с $x = 0.1$ (рис. 4) наблюдается „скачок“ вниз скорости звука при температуре антиферродисторсионного (AFD)-перехода $T_a = 255$ K, который существует у всех твердых растворов при $x \leq 0.1$ [34,35]. Температура этого перехода увеличивается с ростом концентрации x и существенно превышает температуру максимума диэлектрической

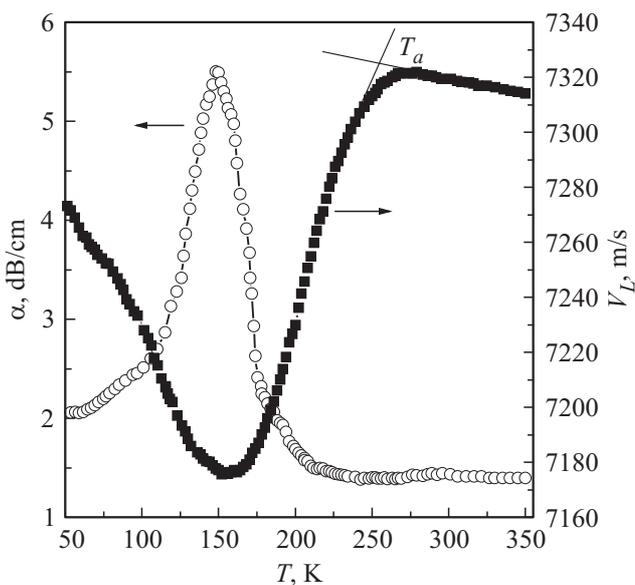


Рис. 4. Температурные зависимости скорости V_L и затухания α продольной ультразвуковой волны для твердого раствора $0.9\text{SrTiO}_3-0.1\text{BiFeO}_3$.

проницаемости T_m , определяющую в данном случае релаксорное состояние и равную 215 K (1 KHz) для $x = 0.1$. Таким образом, у твердых растворов с концентраций феррита висмута $0 < x \leq 0.1$ наблюдается сосуществование сегнетоэлектрической и антиферродисторсионных неустойчивостей при температурах ниже T_a . Температурная зависимость затухания ультразвуковой волны $\alpha(T)$ демонстрирует пик при „скачке“ скорости звука при AFD-переходе (рис. 4), что является характерной чертой фазовых переходов.

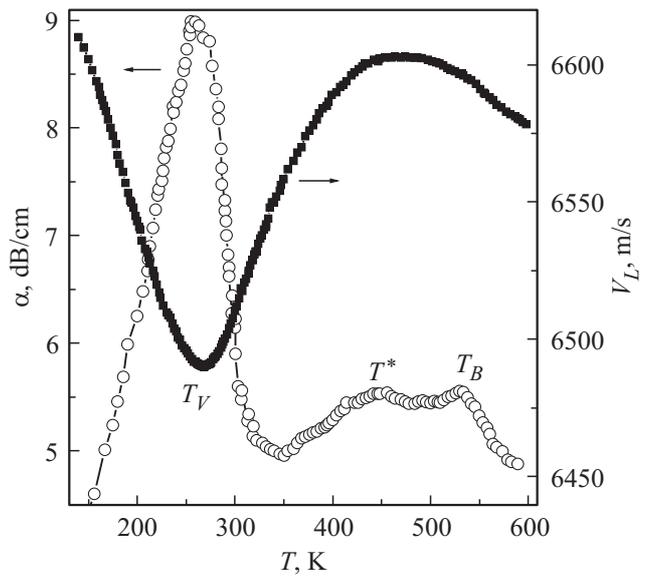


Рис. 5. Температурные зависимости скорости V_L и затухания α продольной ультразвуковой волны для твердого раствора $0.8\text{SrTiO}_3-0.2\text{BiFeO}_3$.

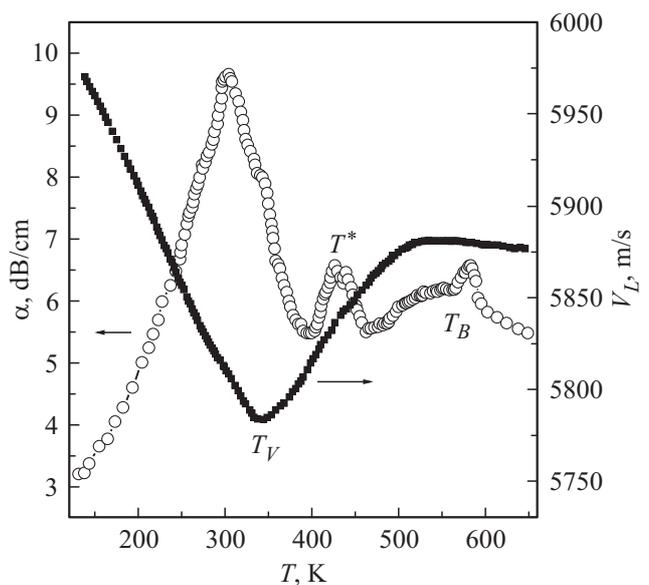


Рис. 6. Температурные зависимости скорости V_L и затухания α продольной ультразвуковой волны для твердого раствора $0.7\text{SrTiO}_3-0.3\text{BiFeO}_3$.

Следует заметить, что в классических релаксорах (например, в магнониобате свинца и твердых растворах на его основе) температура минимума зависимости скорости звука T_V , практически, совпадает с T_m [43 и ссылки там же].

Именно такое поведение демонстрируют температурные зависимости скорости звука $V_L(T)$ для твердых растворов 0.8 STO–0.2 BFO и 0.7 STO–0.3 BFO (рис. 5, 6). Кроме минимумов скорости, соответствующих релаксорному состоянию, у этих составов обнаружены пики затухания при температурах T_V , а также размытые максимумы затухания $\alpha(T)$ в высокотемпературном диапазоне 400–600 К. Как уже указывалось, пики затухания ультразвуковой волны наблюдались при температуре Бернса T_B и температуре T^* в наиболее изученном релаксоре PMN (рис. 7). Выявленные высокотемпературные аномалии затухания звука подтверждают релаксорное состояние твердых растворов с $x = 0.2$ и 0.3 , а также позволяют определить температуры Бернса ($T_B = 532$ и 584 К соответственно для $x = 0.2$ и 0.3) и T^* ($T^* = 450$ и 430 К соответственно). Интересен тот факт, что при наличии диэлектрической релаксации, характерной для релаксоров, высокотемпературных пиков затухания у составов с $x \leq 0.1$ нами не обнаружено (рис. 4), что стимулирует дальнейшее исследование.

Известно, что соотношение Кюри–Вейсса выполняется у релаксоров для зависимостей $\epsilon'(T)$ при температурах примерно на 150 К выше T_m [39]. По температуре, при которой происходит отклонение кривой $1/\epsilon'(T)$ от линейной зависимости, оценивалась температура T_d , которая рассматривалась в качестве температуры Бернса для измеренных составов [35]. Следует заметить, что

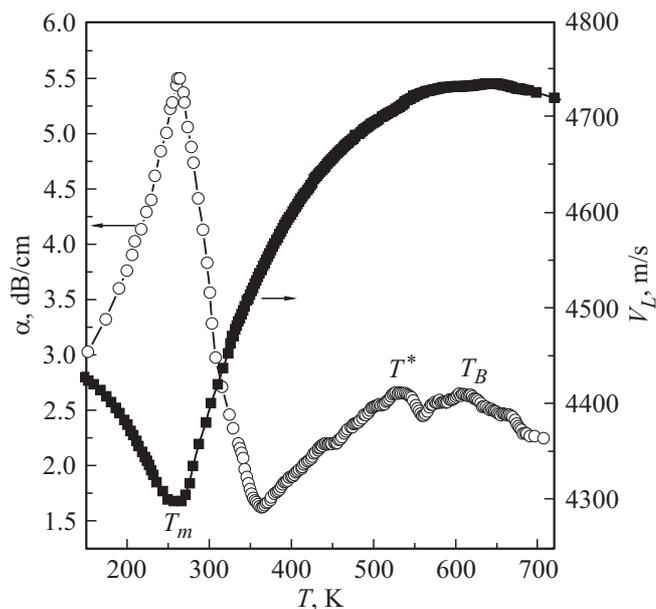


Рис. 7. Температурные зависимости скорости V_L и затухания α продольной ультразвуковой волны для PMN при характерных температурах T_m , T^* и T_B .

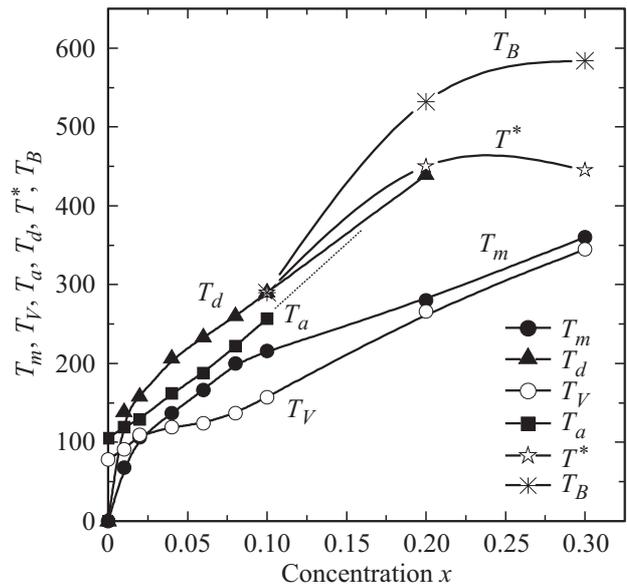


Рис. 8. Фрагмент фазовой диаграммы системы твердых растворов $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{BiFeO}_3$. Приведены концентрационные зависимости $T_V(x)$, $T_m(x)$, $T_d(x)$, температуры антиферродисторсионного перехода T_a , температуры Бернса T_B , а также T^* .

в силу нелинейности $1/\epsilon'(T)$ величина T_d зависит от диапазона температур измерения, превышающего T_m . Так, сравнение величины T_d , полученной для составов с $x = 0.2$ и 0.3 , с величиной T_B , определенной по аномалии затухания звука, указывает на приблизительность оценки температуры Бернса по результатам диэлектрических измерений.

Полученные акустические данные позволили уточнить фазовую диаграмму твердых растворов системы $(1-x)\text{STO}-x\text{BFO}$ в той области концентраций x и температур, при которых происходит подавление антиферродисторсионной неустойчивости, а релаксорное состояние характеризуется температурами Бернса и T^* (рис. 8). Особенностью данной системы является тот факт, что, в диапазоне концентраций $0 < x \leq 0.1$ при сосуществовании антиферродисторсионной и сегнетоэлектрической неустойчивостей, наблюдается только диэлектрическая релаксация, которая приписывается релаксорному состоянию. Явные признаки релаксорного состояния, включающие в себя, помимо диэлектрической релаксации, акустические аномалии при температурах Бернса и T^* выявлены начиная с концентрации феррита висмута $x = 0.2$.

4. Заключение

Таким образом, проведены систематические исследования системы твердых растворов $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{BiFeO}_3$ при $0.1 \leq x \leq 0.3$ в широком температурном диапазоне. Обнаружены аномалии скорости и затухания звука при характерных для релаксорного

состояния температурах (T_m , T_B и T^*) для составов с $x > 0.1$. На основании полученных экспериментальных данных уточнена фазовая диаграмма системы.

Список литературы

- [1] J. Kuwata, K. Uchino, S. Nomura. *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, 1298 (1982).
- [2] S.W. Choi, T.R. Shrout, S.J. Jang, A.S. Bhalla. *Ferroelectrics* **100**, 29 (1989).
- [3] S.-E. Park, T.R. Shrout. *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997).
- [4] G. Xu. *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 011011 (2010).
- [5] S. Zhang, F. Li. *J. Appl. Phys.* **111**, 031301 (2012).
- [6] Y. Liu, J.F. Scott, B. Dkhil. *APL Mater.* **4**, 064109 (2016).
- [7] K.A. Müller, H. Burkard. *Phys. Rev. B* **19**, 3593 (1979).
- [8] W. Zhong, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **53**, 5047 (1996).
- [9] M.A. Saifi, L.E. Cross. *Phys. Rev. B* **2**, 677 (1970).
- [10] H. Hemberger, M. Nicklas, R. Viana, R. Lunkenheimer, A. Loidl, R. Bohmer. *J. Phys. Condens. Matter* **8**, 4673 (1996).
- [11] A. Yamanaka, M. Kataoka, Y. Inaba, K. Inoue, B. Henlen, E. Courtens. *Europhys. Lett.* **50**, 688 (2000).
- [12] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Sirkov, E.A. Tarakanov. *Phys. Rev. B* **52**, 315 (1996).
- [13] В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, Е.А. Тараканов. *ФТТ* **37**, 2476 (1995).
- [14] R. Wang, Y. Inaguma, M. Itoh. *Mater. Res. Bull.* **36**, 1693 (2001).
- [15] В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, Е.А. Тараканов. *ФТТ* **39**, 714 (1997).
- [16] J.G. Bednorz, K.A. Müller. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2289 (1984).
- [17] U. Bianchi, J. Dec, W. Kleemann, J.G. Bednorz. *Phys. Rev. B* **51**, 8737 (1995).
- [18] U. Bianchi, W. Kleemann, J.G. Bednorz. *J. Phys. Condens. Matter* **6**, 1229 (1994).
- [19] W. Kleemann, H. Schremmer. *Phys. Rev. B* **40**, 7428 (1989).
- [20] M.E. Guzva, V.V. Lemanov, P.A. Markovin, T.A. Shapligina. *Ferroelectrics* **218**, 93 (1998).
- [21] C. Ang, Z. Yu, P.M. Vilarinho, J.L. Baptista. *Phys. Rev. B* **57**, 7403 (1998).
- [22] Ю.Н. Веневцев, Г.С. Жданов, С.П. Соловьев. *Кристаллография* **5**, (1960).
- [23] С.В. Киселев, Р.П. Озеров, Г.С. Жданов. *Докл. АН СССР* **145**, 1255 (1962).
- [24] Yu.F. Popov, A.M. Kadomtsev, G.P. Vorobiev, A.K. Zvezdin. *Ferroelectrics* **162**, 135 (1994).
- [25] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 022907 (2007).
- [26] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville1, J.F. Marucco, S. Fusil. *Phys. Rev. B* **76**, 024116 (2007).
- [27] V.V. Shvartsman, W. Kleemann, R. Hanmount, J. Krisel. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 2115 (2007).
- [28] J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh. *Science* **299**, 1719 (2003).
- [29] K.Y. Yun, D. Ricinchi, T. Kanashima, M. Okuyama. *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L647 (2004).
- [30] V.R. Palkar, C. Kundaliya Darshan, S.K. Malik, S. Bhattacharya. *Phys. Rev. B* **69**, 212102(3) (2004).
- [31] V.A. Khomchenko, D.A. Kiselev, J.M. Viera, J. Li, A.L. Kholkin, A.M.L. Lopes, Y.G. Pogorelov, J.P. Araujo, M. Maglione. *J. Appl. Phys.* **103**, 024105(6) (2008).
- [32] B. Kundys, A. Maignan, C. Martin. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 3, 112905 (2008).
- [33] H. Naganuma, N. Shimura, J. Miura, H. Shima, S. Yasui, K. Nishida, T. Katoda, T. Iijima, H. Funakubo, S. Okamura. *J. Appl. Phys.* **103**, 314 (2008).
- [34] Е.П. Смирнова, А.В. Сотников, Н. Schmidt, Н.В. Зайцева, М. Weihnacht. *ФТТ* **51**, 2348 (2009).
- [35] Е.П. Смирнова, А.В. Сотников, Н.В. Зайцева, Н. Schmidt, М. Weihnacht. *ФТТ* **56**, 960 (2014).
- [36] G. Burns, B.A. Scott. *Solid State Commun.* **13**, 423 (1973).
- [37] G. Burns, F.H. Dacol. *Solid State Commun.* **48**, 853 (1983).
- [38] G. Burns, F.H. Dacol. *Phys. Rev. B* **28**, 2527 (1983).
- [39] D. Vieland, J.F. Li, S.J. Jang, L.E. Cross, M. Wuttig. *Phys. Rev. B* **46**, 8013 (1992).
- [40] E.P. Smirnova, A.V. Sotnikov, O.E. Kvyatkovskii, M. Weihnacht, V.V. Lemanov. *J. Appl. Phys.* **101**, 84117 (2007).
- [41] B. Dkhil, P. Gemeiner, A. Al-Barakaty, L. Bellaiche, E. Dul'kin, E. Mojaev, M. Roth. *Phys. Rev. B* **80**, 064103 (2009).
- [42] E. Dul'kin, M. Roth, P.-E. Janolin, B. Dkhil. *Phys. Rev. B* **73**, 012102 (2006).
- [43] E. Smirnova, A. Sotnikov, S. Kitorov, N. Zaitseva, H. Schmidt, M. Weihnacht. *J. Appl. Phys.* **115**, 054101 (2014).
- [44] E. Smirnova, S. Smirnov, A. Sotnikov, H. Schmidt, M. Weihnacht. *Ferroelectrics* **469**, 67 (2014).
- [45] A. Nabereznov, S. Vakhrushev, B. Donner, D. Strauch, H. Modden. *Eur. Phys. J. B* **11**, 13 (1999).
- [46] K. Hirota, Z.-G. Ye, S. Wakimoto, P.M. Gehring, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **65**, 104105 (2002).
- [47] G. Xu, G. Shirane, J.R.D. Copley, P.M. Gehring. *Phys. Rev. B* **69**, 064112 (2004).
- [48] P.M. Gehring, S.-E. Park, G. Shirane. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5216 (2000).
- [49] P.M. Gehring, S.-E. Park, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **63**, 224109 (2001).
- [50] G. Shirane, P.M. Gehring. *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, Suppl. A, 227 (2001).
- [51] T.-Y. Koo, P.M. Gehring, G. Shirane, V. Kiryukhin, G. Lee, S.-W. Cheong. *Phys. Rev. B* **65**, 144113 (2002).
- [52] Е.Г. Фесенко. *Семейство перовскитов и сегнетоэлектричество*. Атомиздат, М. (1972). 248 с.