

06,11

# Антиферродисторсионный переход и диэлектрическая релаксация в $\text{SrTiO}_3\text{—SrMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$

© Е.П. Смирнова, Н.В. Зайцева, Е.Г. Гук, А.В. Сотников

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: esmirnoffa@gmail.com

Поступила в Редакцию 25 августа 2022 г.

В окончательной редакции 25 августа 2022 г.

Принята к публикации 6 сентября 2022 г.

Проведены диэлектрические и акустические исследования твердых растворов  $(1-x)\text{SrTiO}_3 - x\text{SrMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ . Получена зависимость температуры антиферродисторсионного фазового перехода от концентрации  $x$  второй компоненты. Обнаружено подавление диэлектрической релаксации при  $x \leq 0.03$  и температурах ниже температуры антиферродисторсионного перехода, а также сосуществование диэлектрической релаксации и антиферродисторсионной неустойчивости при  $0.03 < x \leq 0.15$ . Обсуждаются причины размытия зависимости относительной скорости звука в области перехода и особенностей взаимодействия антиферродисторсионной неустойчивости и диэлектрической подсистемы.

**Ключевые слова:** антиферродисторсионный переход, диэлектрическая релаксация, акустические свойства.

DOI: 10.21883/FIT.2023.01.53933.464

## 1. Введение

Среди многочисленных соединений со структурой перовскита титанат стронция  $\text{SrTiO}_3$  обладает самой низкой температурой антиферродисторсионного (АФД) фазового перехода  $T_a \approx 105$  К [1,2]. Температуры  $T_a$  для других соединений варьируются от  $\sim 1000$  К ( $\text{SrRuO}_3$ ) до  $\sim 2000$  К ( $\text{CdTiO}_3$ ). Например, для  $\text{CaTiO}_3$   $T_a \approx 1500$  К [3]. Как известно, особенностью  $\text{SrTiO}_3$  является и то, что сегнетоэлектрический переход не реализуется вплоть до самых низких температур и, соответственно,  $\text{SrTiO}_3$  является виртуальным сегнетоэлектриком. Принято считать, что сегнетоэлектрическая фаза в титанате стронция подавляется квантовыми флуктуациями [2]. Однако такое состояние неустойчиво, и внешние воздействия, такие как постоянное электрическое поле, механическое давление, примеси и, в случае твердых растворов, вторая сегнетоактивная компонента приводят к возникновению сегнетоэлектричества (см., например, [4–8]). Антиферродисторсионный переход (несобственный сегнетоэластический переход) из кубической  $Pm\bar{3}m$  в тетрагональную  $I4/mcm$  фазу наряду с квантовыми флуктуациями также рассматривается как возможная причина подавления сегнетоэлектрического состояния в  $\text{SrTiO}_3$  [9]. Температура  $T_a$  АФД-перехода либо увеличивается, либо уменьшается в зависимости от концентрации примесей и/или второй компоненты твердого раствора. Так, при введении ионов  $A = \text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  в решетку перовскита  $\text{ABO}_3$ ,  $T_a$  уменьшается [10], а при  $A = \text{Ca}^{2+}$  увеличивается [11]. Как правило, АФД-переход подавляется сегнетоэлектрическим переходом при их сближении по температуре [10,12].

Температура перехода  $T_a$  может быть близка к комнатной, как, например, в случаях  $\text{SrTiO}_3\text{—Ca}^{2+}$  и  $\text{SrTiO}_3\text{—Gd}^{3+}$  [13]. Поскольку АФД-переход в таких составах реализуется при переходе из кубической структуры в тетрагональную, то предполагает существование сегнетоэластических доменов в низкотемпературной фазе. Влияние антиферродисторсионного перехода на индуцированный внешними воздействиями сегнетоэлектрический переход и/или на диэлектрические и упругие свойства титаната стронция приобретает особое значение, учитывая активное использование номинально чистого и допированного примесями  $\text{SrTiO}_3$  как нелинейного диэлектрического материала с малыми потерями, а также в качестве компоненты при синтезе сегнетоэлектрической керамики [14]. Титанат стронция широко используется для изготовления тонкопленочных конденсаторов [15,16], электрооптических модуляторов [17], нелинейно-оптических устройств [18], также в мемристорах [19,20]. Поэтому, исследование сосуществования и взаимовлияния антиферродисторсионного и сегнетоэлектрического переходов имеет не только фундаментальное, но и практическое значение. Ключевую роль в таких исследованиях играют диэлектрические и упругие свойства системы. В качестве объекта исследования были выбраны твердые растворы системы  $(1-x)\text{SrTiO}_3 - x\text{SrMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (STO-SMN), для которой ранее наблюдалась и исследовалась, так называемая, гигантская диэлектрическая релаксация [21,22].

## 2. Эксперимент

Образцы твердых растворов были получены с помощью обычной керамической технологии. Использовались

оксиды Mg, Ti, Nb, Sc, SrCO<sub>3</sub> особой чистоты (осч) и синтезировался прекурсор — колумбит (MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>). Спекание образцов, в зависимости от состава, проводилось при 1450–1470°C в течение 1.5 h. Рентгеноструктурное исследование, проведенное при комнатной температуре, показало, что образцы с  $x \leq 0.15$  были однофазными и имели кубическую структуру перовскита. При концентрации SMN более 0.15 не представлялось возможным изготовление однофазных образцов, что, по видимому, обусловлено пределом растворимости ромбоэдрического соединения SMN в системе STO-SMN. Все образцы имели плотность, равную или большую, чем 94% по отношению к теоретической плотности соответствующих составов. Детальное описание технологии изготовления образцов опубликовано в работе [21].

Образцы для диэлектрических измерений имели диаметр 8 mm и толщину 1 mm. В качестве электродов использовалась серебряная паста, вожженная в образцы при температуре 500°C. Измерения спектров диэлектрической проницаемости в диапазоне 10 Hz–1 MHz проводились с помощью анализатора PSM 1735. Амплитуда переменного электрического поля составляла 1 V/cm. Скорость продольной акустической волны в зависимости от температуры измерялась с помощью ультразвукового импульсно-фазового метода (установка „ФОНОН-Н“) на частоте 10 MHz. Измерения затухания звука при комнатной температуре проводились на частоте 20 MHz. В качестве преобразователей использовались резонансные пластинки ниобата лития Y+36° среза. Эти измерения проводились на керамических брусках размером 8 × 5 × 5 mm<sup>3</sup>.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Обнаружены аномалии скорости звука  $V$  и, соответственно, относительной скорости  $V_r$  в виде ступеньки в образцах номинально чистого титаната стронция (рис. 1) и в составах  $(1-x)$ STO– $x$ SMN с  $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.1$  и  $0.15$  (рис. 1–4), характерные для АФД-перехода из кубической в тетрагональную фазу (см., например, [10–12]).

Относительная скорость звука  $V_r$  определяется как отношение скорости при данной температуре  $V$  к скорости  $V_0$  при начальной температуре измерения. На этих же рисунках представлены зависимости действительной части диэлектрической проницаемости, измеренные на частотах от 10 Hz до 1 MHz.

Температура АФД-перехода  $T_a$  определялась как точка пересечения прямых линий экстраполяции зависимости  $V_r$  от температуры при высоких температурах и линий наибольшего наклона аномалии в виде ступеньки (прямые линии на рис. 1–3 для  $0 \leq x \leq 0.05$ ).

Совокупность результатов акустических и диэлектрических измерений показала, что для составов с  $x \leq 0.03$  диэлектрическая релаксация возникает только

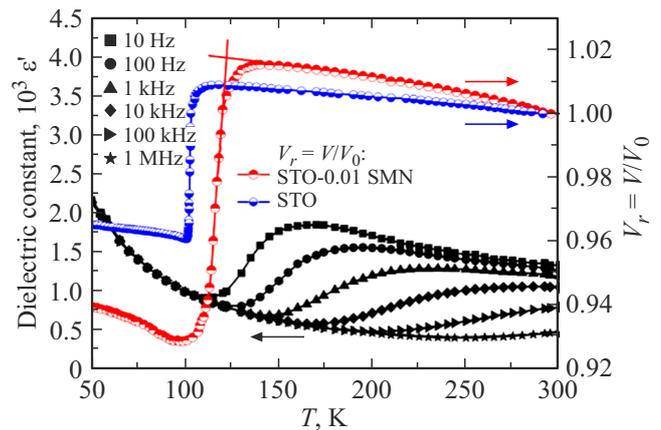


Рис. 1. Зависимости относительной скорости звука  $V_r$  от температуры для  $(1-x)$ STO– $x$ SMN ( $x = 0$  и  $0.01$ ), а также диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$ , измеренной на разных частотах, для  $x = 0.01$ .

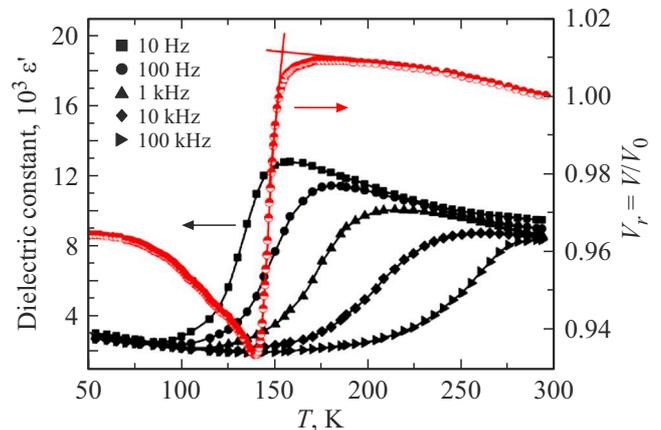
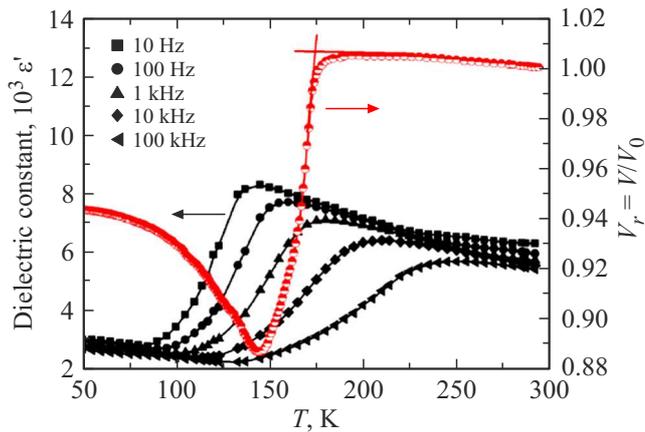


Рис. 2. Зависимость относительной скорости звука  $V_r$  от температуры и действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$ , измеренной на разных частотах, для твердого раствора SrTiO<sub>3</sub>–0.03SrMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>.

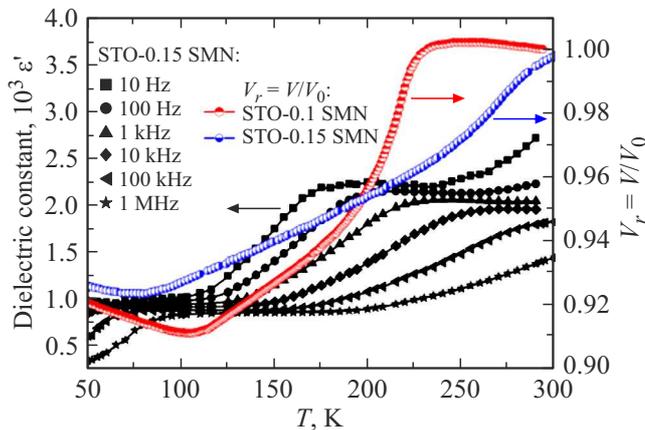
выше АФД-перехода, уже в кубической фазе (рис. 1, 2). Твердый раствор с  $x = 0.05$  демонстрирует релаксацию, возникающую в области антиферродисторсионного перехода (рис. 3). Наблюдается рост  $T_a$  с увеличением концентрации  $x$  (рис. 5, вставка), что качественно соответствует данным работы [23], в которой измерения модуля сдвига проводились на частотах в области 25 Hz.

В случае самых высоких концентраций ( $x = 0.1$  и  $0.15$ ) релаксация также происходит в области перехода, но значительно меняется вид зависимости скорости звука  $V_r$  от температуры (рис. 4). Это уже не традиционная для АФД-перехода „ступенька“ зависимости скорости звука от температуры, а такая зависимость  $V_r(T)$ , которая скорее характерна для размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов (релаксоров) [12,24].

Особенностью поведения релаксоров является то, что скорость ультразвуковой волны постепенно уменьшает-



**Рис. 3.** Зависимость относительной скорости звука  $V_r$  от температуры и действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$ , измеренной на разных частотах, для твердого раствора  $\text{SrTiO}_3\text{--}0.05\text{SrMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ .



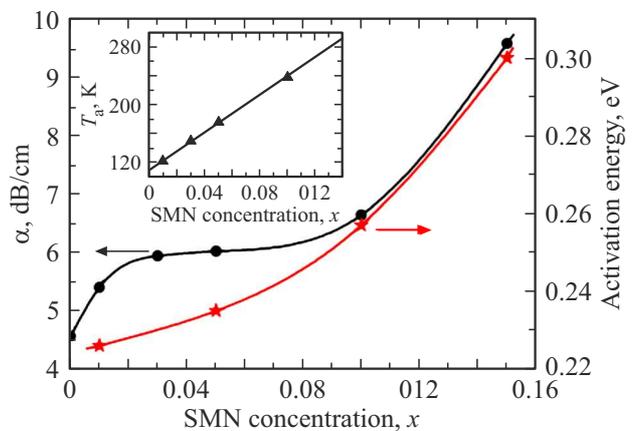
**Рис. 4.** Зависимость  $V_r$  от температуры для  $(1-x)\text{STO}\text{--}x\text{SMN}$  ( $x = 0.1$  и  $0.15$ ), а также диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$ , измеренной на разных частотах, для  $x = 0.15$ .

ся с понижением температуры, достигает минимума при некоторой температуре  $T_{\min}$ , а затем снова начинает возрастать. Смягчение упругой постоянной  $C(T)$  и соответствующее уменьшение скорости  $V$  (как известно,  $C = \rho V^2$ ) объясняется появлением в параэлектрической матрице полярных областей (PNRs) с локальной сегнетоэлектрической поляризацией  $P_{\text{loc}}$ , влияние которых оценивается как  $\delta C = \rho(\delta V)^2 \propto -g^2(P_{\text{loc}})^2$ , где  $g$  — коэффициент электрострикции [24,25]. По аналогии, можно предположить, что локальные дефекты — диэлектрические диполи в решетке титаната стронция, характеризующейся высокой поляризуемостью, приводят к наблюдаемому размытию и виду  $V_r(T)$  и в случае рассматриваемой системы STO-SMN.

Возможный вид таких диполей представляет собой вариант локального заряда, создаваемого примесью на месте иона-хозяина в сочетании с компенсацией за

счет вакансии кислорода. Учитывая электростатическое взаимодействие, наиболее благоприятна конфигурация, в которой ионы примеси и связанные вакансии являются ближайшими соседями. В данном случае это комплексы  $[\text{Mg}_{\text{Ti}}^{+2}\text{--V}_\text{O}]$  [21]. Именно термически активированная переориентация таких диполей за счет перескока вакансий кислорода (или, точнее, ионов кислорода, перескакивающих через кислородные вакансии) предполагается в качестве причины наблюдаемой дебаевской диэлектрической релаксации (с энергией активации  $U = 0.22\text{--}0.3$  eV и  $\tau_0 = 10^{-11}\text{--}10^{-12}$  s). Сильная поляризуемость решетки титаната стронция, связанная с существованием мягкой сегнетоэлектрической моды, может привести к тому, что диполи поляризуют решетку в непосредственной области вокруг себя, формируя полярные области [26]. Взаимодействие полярных областей с упругой подсистемой через электростриксию, величина которой в титанате стронция достаточно велика [27], может оказывать, подобно релаксорам, влияние на скорость звука.

Можно предположить также, что образующиеся диполи обладают не только дипольными моментами, способными создавать локальную поляризацию в такой сильно поляризуемой решетке, как в титанате стронция, но и являются упругими диполями [28]. В пользу такого предположения свидетельствует и рост коэффициента затухания ультразвука  $\alpha$  с увеличением концентрации SMN с максимальной величиной для  $x = 0.15$  (рис. 5). Для малых концентраций SMN, при температурах ниже  $T_a$ , диэлектрическая релаксация подавляется за счет взаимодействия полярных областей (за счет электрострикционного взаимодействия) и/или упругих диполей с сегнетоэластическими доменами, существующими в АФД-фазе. При температурах выше  $T_a$ , такое взаимодействие исчезает, и релаксация ярко проявляется в виде так называемой „гигантской релаксации“ (рис. 2). Подавлению релаксации способствует относительно низкая энергия



**Рис. 5.** Зависимость коэффициента затухания звука  $\alpha$  и энергии активации  $U$  от концентрации второй компоненты  $x$  твердого раствора  $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{--}x\text{SrMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ . На вставке: температура антиферродисторсионного перехода  $T_a$  в зависимости от концентрации  $x$ .

активации, наблюдаемая для концентраций с  $x \leq 0.03$ . Зависимость энергии активации от концентрации  $x$ , полученная при обработке спектров диэлектрической проницаемости, представлена на рис. 5. С ростом энергии активации диполи становятся более устойчивыми и уже при концентрациях 0.05–0.15, в области „ступеньки“  $T_a$ , диэлектрическая релаксация возникает (рис. 3, 4). Таким образом, наблюдается сосуществование антиферродисторсионной неустойчивости в области перехода и диэлектрической релаксации, обусловленной диполями, в системе STO-SMN.

Известно также, что дефекты решетки обычно вызывает деформацию ближайших областей кристалла. В случае  $\text{SrTiO}_3$  это изменение угла поворота  $\varphi$  вокруг кубической оси чередующихся октаэдров  $\text{TiO}_6$  в локальных областях, то есть локальное изменение вторичного параметра порядка, определяющего его АФД (несобственный сегнетоэластический) переход [2]. Это обстоятельство, возможно, является еще одной причиной размытия зависимости скорости звука от температуры за счет взаимодействия ультразвуковой волны с такими локальными областями деформации при АФД-переходе в системе STO-SMN. Перечисленные варианты взаимодействий в STO-SMN указывают на возможности размытия АФД-перехода, но нуждаются в дополнительных экспериментальных и теоретических исследованиях.

#### 4. Заключение

Комплексное исследование акустических и диэлектрических свойств твердых растворов  $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{SrMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ , демонстрирующих „гигантскую релаксацию“, показало определяющее влияние антиферродисторсионного перехода на возникновение и эволюцию диэлектрической релаксации. Эффект проявляется в подавлении релаксации при низких концентрациях  $x \leq 0.03$  и в ее взаимодействии с антиферродисторсионной подсистемой в области перехода при  $0.03 < x \leq 0.15$ . Наблюдается также размытие антиферродисторсионного перехода при  $x = 0.01$  и 0.15, обусловленное, как предполагается, влиянием на антиферродисторсионную неустойчивость среды дефектов-диполей, ответственных за диэлектрическую релаксацию. Рассматриваются возможные механизмы такого влияния.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] K.A. Müller, H. Burkard. *Phys. Rev. B* **19**, 7, 3593 (1979).
- [2] М. Лайнс, А. Глас. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с.
- [3] V.V. Lemanov. *Ferroelectrics* **346**, 1, 97 (2007).

- [4] J.G. Bednorz, K.A. Müller. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 25, 2289 (1984).
- [5] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Syrnikov, E.A. Tarakanov. *Phys. Rev. B* **54**, 5, 3151 (1996).
- [6] R. Wang, Y. Inaguma, M. Itoh. *Mater. Res. Bull.* **36**, 9, 1693 (2001).
- [7] В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, Е.А. Тараканов. *ФТТ* **39**, 4, 714 (1997).
- [8] Е.П. Смирнова, А.В. Сотников, Н.В. Зайцева, М. Weihnacht, В.В. Леманов. *ФТТ* **50**, 1, 119 (2008).
- [9] Y. Yamanaka, M. Kataoka, Y. Inabe, K. Inoue, B. Helen, E. Courtens. *Europhys. Lett.* **50**, 5, 688 (2000).
- [10] Е.П. Смирнова, А.В. Сотников, R. Kunze, M. Weihnacht, O.E. Kvyatkovskii, V.V. Lemanov. *Solid State Commun.* **133**, 7, 421 (2005).
- [11] R. Ranjan, D. Pandey, N.P. Lalla. *Phys Rev Lett.* **84**, 16, 3726 (2000).
- [12] Е.П. Смирнова, А.В. Сотников, С.И. Смирнов, М. Weihnacht. *ФТТ* **50**, 11, 2054 (2008).
- [13] E. McCalla, J. Walter, C. Leighton. *Chem. Mater.* **28**, 21, 7973 (2016).
- [14] К. Окадзак. *Технология керамических диэлектриков*. Энергия, М. (1976). 336 с.
- [15] Анараки Х. Сохраби, Н.В. Гапоненко, М.В. Руденко, А.Ф. Гук, С.М. Завадский, Д.А. Голосов, Б.С. Колосницын, В.В. Колос, А.Н. Петлицкий, А.С. Турцевич. *ФТП* **48**, 12, 1724 (2014).
- [16] A.G. Schrott, J.A. Misewich. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 26, 4770 (2003).
- [17] J.E. Ortmann, M.A. Duncan, A.A. Demkov. *Opt. Mater. Express* **9**, 7, 2982 (2019).
- [18] A. Rubano, M. Scigaj, F. Sánchez, G. Herranz, D. Paparo. *J. Phys. Condens. Matter* **32**, 13, 135001 (2020).
- [19] C. Ma, Z. Luo, W. Huang, L. Zhao, Q. Chen, Y. Lin, X. Liu, Z. Chen, C. Liu, H. Sun, X. Jin, Y. Yin, X. Li. *Nature Commun.* **11**, 1439 (2020).
- [20] C. Funck, C. Bäumer, S. Wiefels, T. Hennen, R. Waser, S. Homann-Eifert, R. Dittmann, S. Menzel. *Phys. Rev. B* **102**, 3, 035307 (2020).
- [21] В.В. Леманов, А.В. Сотников, Е.П. Смирнова, М. Weihnacht. *ФТТ* **44**, 11, 1948 (2002).
- [22] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, A.V. Sotnikov, M. Weihnacht. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 25, 4205 (2000).
- [23] В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, Е.В. Ухин. *ФТТ* **46**, 7, 1283 (2004).
- [24] Г.А. Смоленский, Н.К. Юшин, С.И. Смирнов. *ФТТ* **27**, 3, 492 (1985).
- [25] J.C. Slonczewski, H. Thomas. *Phys. Rev. B* **1**, 9, 3599 (1970).
- [26] G.A. Samara. *J. Phys. Condens. Matter* **15**, 9, R367 (2003).
- [27] G. Rupprecht, W.H. Winter. *Phys. Rev.* **155**, 3, 1019 (1967).
- [28] А. Новик, Б. Берри. *Релаксационные явления в кристаллах*. Атомиздат, М. (1975). 472 с.

Редактор К.В. Емцев