

# Диэлектрические свойства твердых растворов $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{--SrTiO}_3$

© В.В. Леманов, А.В. Сотников, Е.П. Смирнова, М. Weihnacht\*, W. Häßler\*

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

\* Institut für Festkörper- und Werkstofforschung Dresden,  
D-01171 Dresden, Germany

(Поступила в Редакцию 2 февраля 1999 г.)

Синтезированы керамические образцы твердых растворов  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{--SrTiO}_3$ . Изучены диэлектрические свойства и построена фазовая диаграмма. Полученные результаты обсуждаются в рамках представлений о релаксорных сегнетоэлектриках для твердых растворов со стороны PMN и с точки зрения потенциальных сегнетоэлектриков со стороны  $\text{SrTiO}_3$ . Введение  $\text{SrTiO}_3$  в PMN вызывает постепенную деградацию релаксорных свойств, а введение PMN в  $\text{SrTiO}_3$  не приводит к инициированию сегнетоэлектрического фазового перехода, что может быть связано с появлением в решетке случайных полей.

Обсуждается также возможность практических применений синтезированной системы.

Сложные соединения со структурой перовскита с общей формулой  $A^{2+}(B'_y B''_{1-y})^{4+}O_3$ , где величина  $y$  определяется валентностью катионов  $B'$  и  $B''$ , представляют собой группу сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом или, как их теперь называют, сегнетоэлектриков-релаксоров. Этот класс сегнетоэлектриков был открыт Смоленским с сотрудниками около 40 лет назад [1]. Классическим представителем сегнетоэлектриков-релаксоров является  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN), который можно рассматривать как модельный объект для сегнетоэлектриков этой группы. Несмотря на большое количество работ, посвященных PMN и другим релаксорам (см., например, [2–8]), физическая природа сегнетоэлектрических релаксоров еще окончательно не выяснена. Поэтому получение новых экспериментальных данных в этой области попрежнему представляет интерес. В частности, интересным может быть изучение эволюции свойств релаксорного сегнетоэлектрика в твердых растворах на его основе по мере разбавления твердого раствора другим (не релаксорным и не сегнетоэлектрическим) компонентом.

Для твердых растворов на основе PMN в литературе имеются данные по двум бинарным системам  $\text{PMN--PbTiO}_3$  (PMN–PT) [9] и PMN с добавлением до 50% La (PMN–LMN) [10] (последнюю систему можно рассматривать как твердый раствор  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{--LaMg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_3$  или  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Mg}_{(1+x)/3}\text{Nb}_{(2-x)/3}\text{O}_3$ ). Изучалось также влияние на диэлектрические свойства PMN малых концентраций различных примесных ионов в А- и В-положениях [11].

В случае твердых растворов системы PMN–LMN было показано, что степень упорядочения по В-подрешетке возрастает при увеличении содержания La и достигает единицы при содержании La 50% [10,12], что объясняется избыточным зарядом ионов La. Известно [12,13], что в чистом PMN наблюдаются области упорядоченной фазы с удвоением ячейки, т.е. при отношении  $\text{Mg:Nb} = 1:1$  вместо стехиометрического отношения 1:2. При этом эффективный заряд формульной единицы  $\text{Pb}_2\text{MgNbO}_6$

равен  $-1$ , а заряд удвоенной ячейки становится равным  $-4$ . Введение в решетку ионов  $\text{La}^{3+}$ , замещающих ион  $\text{Pb}^{2+}$ , приводит к избыточному положительному заряду, который компенсирует заряд, возникающий при удвоении ячейки, что и может способствовать увеличению степени упорядочения.

Для твердых растворов PMN–PT появление третьего иона ( $\text{Ti}^{4+}$ ) в В-подрешетке должно было бы приводить к большому беспорядку в распределении В-ионов и, следовательно, к усилению релаксорных свойств. Однако, как показывает эксперимент [14], при увеличении концентрации  $\text{PbTiO}_3$  фазовый переход становится менее размытым и приобретает черты, характерные для "нормального" сегнетоэлектрика. Такое поведение может быть связано с очень сильной "сегнетоэлектрической активностью" второго компонента,  $\text{PbTiO}_3$ . На фазовой диаграмме PMN–PT в плоскости  $(T_c - x)$  имеются, по-видимому, две ветви, отвечающие переходам в стеклоподобное состояние и в состояние нормального сегнетоэлектрика. Температурная область существования стеклоподобной фазы уменьшается при увеличении концентрации  $x$   $\text{PbTiO}_3$  и полностью исчезает вблизи морфотропной фазовой границы ( $x \cong 0.3$ ). Так, например, в твердом растворе состава 0.8 PMN–0.2 PT при охлаждении наблюдается переход в состояние дипольного стекла при температуре 352 К, а при 324 К происходит обычный сегнетоэлектрический фазовый переход [15].

В настоящей работе предпринято исследование более сложного бинарного твердого раствора на основе PMN, а именно твердого раствора PMN– $\text{SrTiO}_3$  (PMN–ST), в котором замещение происходит как в А-, так и в В-подрешетках. Одинаковая структура и близкие значения постоянных решетки (различие в постоянных решетки составляет 3.5%) позволяли надеяться на получение непрерывного ряда твердых растворов.

В системе PMN–ST вторая компонента ( $\text{SrTiO}_3$ ) не является сегнетоэлектрически активной; с другой стороны, замещение в этой системе основных ионов как в А-, так и в В-подрешетках должно приводить к большей неупорядоченности и, следовательно, к возможному усилению релаксорных свойств.

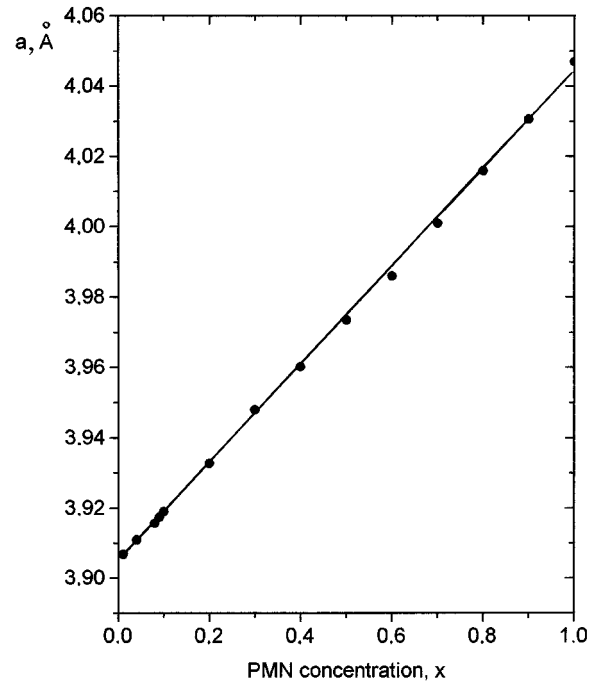
Другой интересный вопрос, связанный с рассматриваемой системой, состоит в инициировании примесями сегнетоэлектрического фазового перехода в потенциальном сегнетоэлектрике  $\text{SrTiO}_3$ . Ранее было показано [16–18], что в твердых растворах на основе  $\text{SrTiO}_3$  с  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$  уже при малых концентрациях второго компонента инициируется сегнетоэлектрический фазовый переход, температура которого зависит от концентрации по закону  $T_c = A(x - x_c)^{1/2}$ , где  $x_c$  — критическая концентрация второго компонента твердого раствора. Оказалось, что в случае Ca, Ba и Pb критическая концентрация  $x_c$  практически одинакова и составляет около 0.002 [18]. Рассматриваемая в настоящей работе система  $(1 - x)\text{SrTiO}_3 - x\text{PMN}$  представляет собой случай, когда в решетке  $\text{SrTiO}_3$  происходит одновременное замещение основных ионов в А- и В-положениях, что, в принципе, могло бы привести к еще меньшим критическим концентрациям.

Наконец, твердые растворы  $x\text{PMN} - (1 - x)\text{SrTiO}_3$  со стороны PMN могут представлять и практический интерес, в частности для применений в виде тонких пленок в устройствах DRAM (динамическая память с произвольной выборкой). В таких устройствах используются сегнетоэлектрики с большой диэлектрической проницаемостью в параэлектрической фазе. Чистый PMN имеет большую диэлектрическую проницаемость в рабочей области температур (не менее 10 000 при 1 kHz и при комнатной температуре), однако она зависит от частоты, поскольку от частоты зависит температура  $T_m$  максимума диэлектрической проницаемости (например,  $T_m = -10^\circ\text{C}$  при 1 kHz и  $T_m = +5^\circ\text{C}$  при 1 MHz). В твердых растворах PMN-ST следует ожидать снижения температуры  $T_m$ , поскольку вторая компонента твердого раствора ( $\text{SrTiO}_3$ ) не является сегнетоэлектрически активной. Это позволит уменьшить (или исключить) частотную дисперсию диэлектрической проницаемости на высоких частотах в рабочей области температур, сохранив при этом достаточно большую ее величину.

## 1. Эксперимент

Керамические образцы твердых растворов PMN-ST изготавливались по обычной керамической технологии. Для получения образцов с минимальным содержанием фазы пироклора использовался общепринятый метод синтеза PMN через промежуточное соединение колумбит,  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  [19]. Предварительный обжиг образцов проводился в платиновых тиглях при температуре 1000–1150°C в зависимости от состава в течение двух часов. Полученная шихта прессовалась в виде дисков диаметром 8 и толщиной 1.5–2 mm при давлении 50 МПа. Окончательный обжиг образцов проводился при температуре 1250–1400°C в течение одного часа. Для предотвращения потерь свинца процесс обжига проводился в атмосфере оксида свинца.

Рентгеноструктурный анализ показал, что все образцы были однофазными и имели структуру перовскита.



**Рис. 1.** Зависимость постоянной решетки от состава твердого раствора  $x\text{PMN} - (1 - x)\text{SrTiO}_3$  при комнатной температуре. Прямая линия — закон Вегарда.

Были проведены измерения параметра решетки твердых растворов при комнатной температуре с использованием германия в качестве эталона.

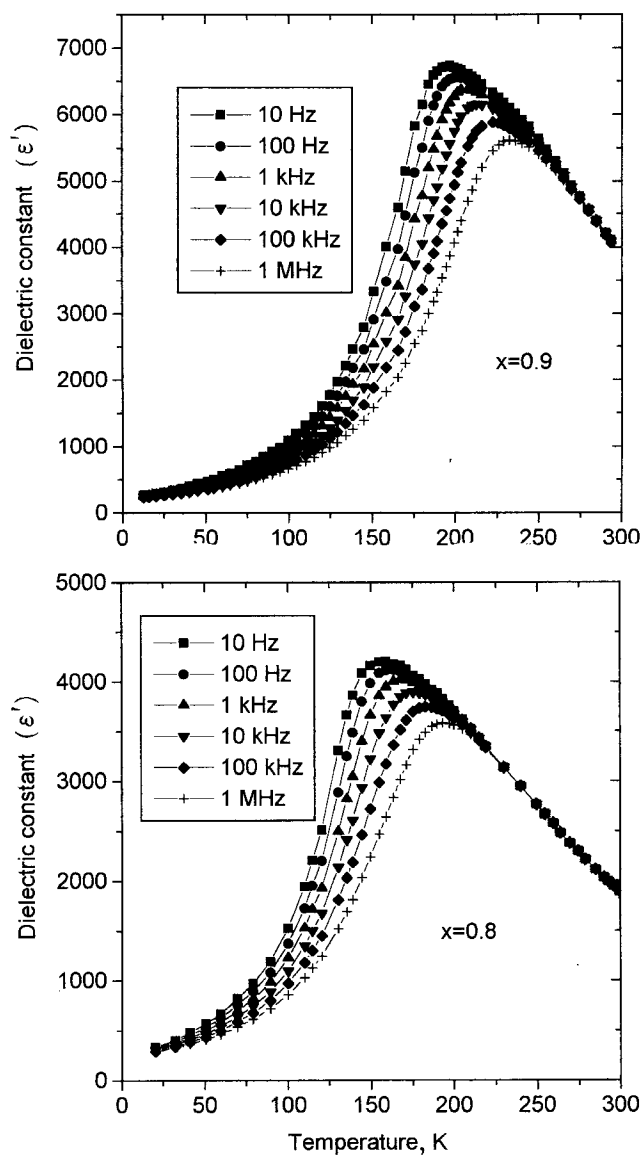
На рис. 1 показана зависимость параметра решетки от состава во всем ряду твердых растворов  $x\text{PMN} - (1 - x)\text{SrTiO}_3$ . Как следует из рис. 1, исследуемая система действительно образует непрерывный ряд твердых растворов, а для параметра решетки наблюдается практически линейная зависимость от состава (закон Вегарда).

Для синтезированных твердых растворов проведены исследования диэлектрических свойств. Образцы для измерений имели диаметр 7 и толщину около 1 mm. В качестве электродов использовалась серебряная паста, которая вжигалась в образцы при температуре около 500°C. Измерения диэлектрической проницаемости проводились на анализаторе импедансов Solartron Si 1260 в диапазоне частот от 10 Hz до 1 MHz при температурах от 4.2 до 300 K. Амплитуда измерительного поля составляла 1 V/cm. Температурные измерения проводились в проточном криостате фирмы Oxford Instruments в режиме охлаждения со скоростью 1 K/min.

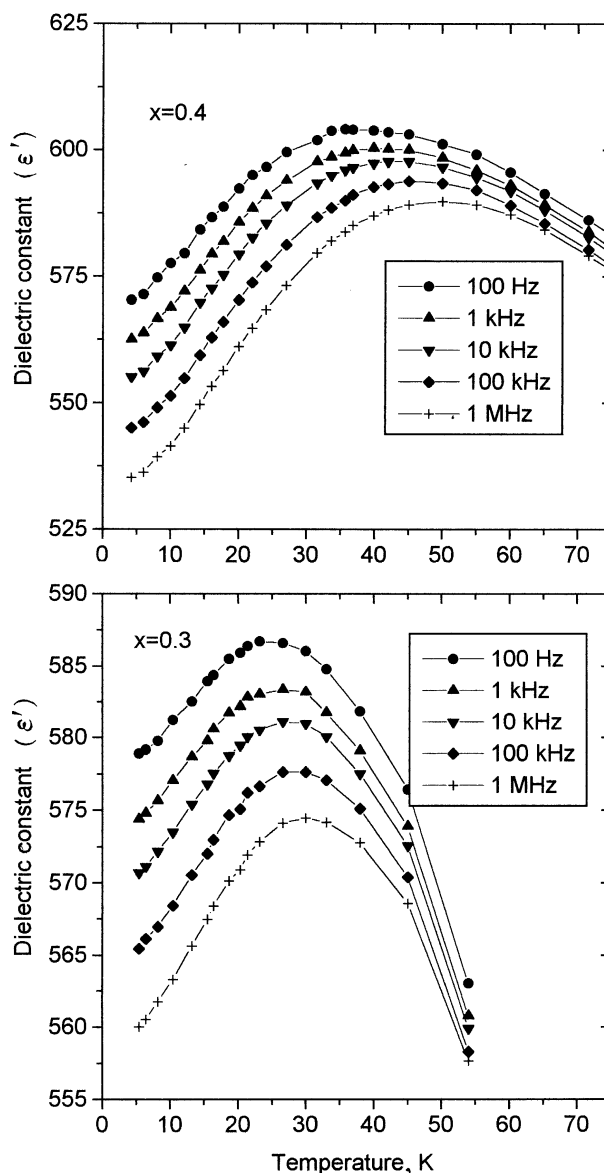
## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2–4 представлены температурные зависимости действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  частей диэлектрической проницаемости для некоторых значений  $x$ . Измерения

показали, что для всех составов при  $x \geq 0.3$  в температурных зависимостях диэлектрической проницаемости наблюдаются максимумы, которые, по-видимому, свидетельствуют о переходе в полярное состояние. Как и в чистом PMN ( $x = 1$ ), температурные зависимости диэлектрической проницаемости характеризуются значительной частотной дисперсией, которая уменьшается по мере уменьшения концентрации  $x$  PMN. Эту дисперсию можно охарактеризовать, в частности, величиной  $\Delta T_m = T_m(1 \text{ MHz}) - T_m(100 \text{ Hz})$ . На рис. 5 приведена зависимость  $\Delta T_m$  от концентрации  $x$ . Видно, что по мере уменьшения концентрации  $\Delta T_m$  уменьшается, что свидетельствует об уменьшении частотной дисперсии диэлектрической проницаемости.



**Рис. 2.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  твердого раствора  $x\text{PMN}-(1-x)\text{SrTiO}_3$  при  $x = 0.9$  и  $x = 0.8$ . На рисунке указаны частоты, на которых проводились измерения.



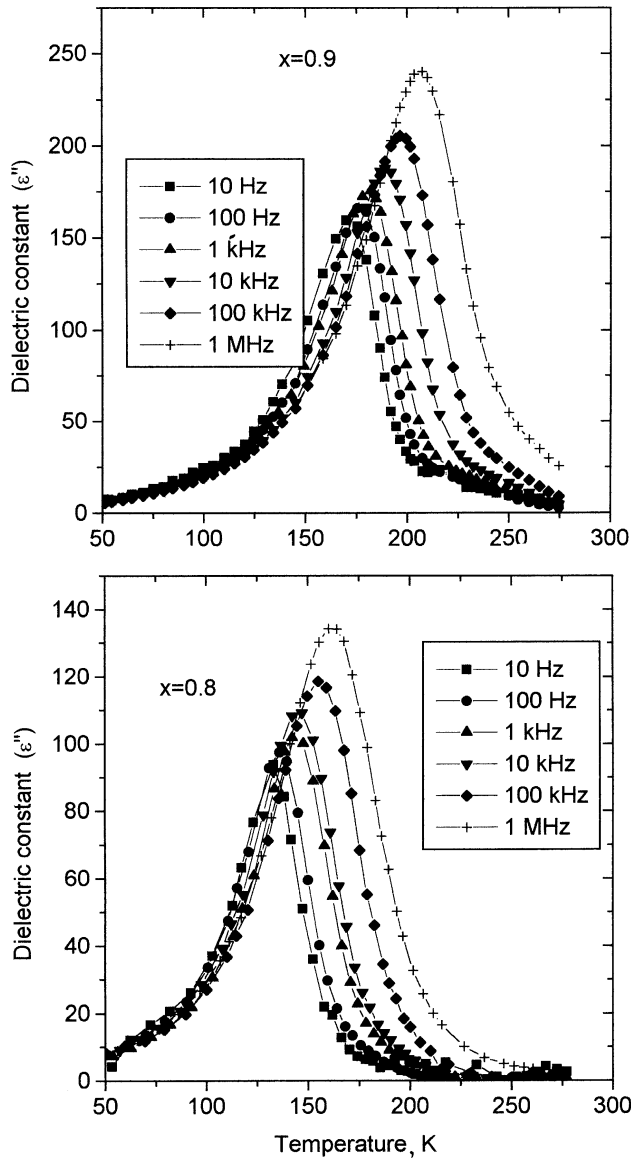
**Рис. 3.** То же, что на рис. 2 при  $x = 0.4$  и  $x = 0.3$ .

Для описания частотной дисперсии целесообразно использовать также соотношение Фогеля–Фульчера

$$\omega = \omega_0 \exp(-U/k(T_m - T_g)),$$

где  $\omega_0$  — частота попыток,  $U$  — энергия активации, а  $T_g$  — температура замерзания.

На рис. 6 приведены экспериментальные зависимости частоты  $\omega/2\pi$  от температуры  $T_m$  при  $x = 0.9$  и  $x = 0.8$ . При построении этих зависимостей использовались данные по температурным зависимостям мнимой части диэлектрической проницаемости на разных частотах. Оказалось, что для всех концентраций при  $x > 0.4$  выполняется соотношение Фогеля–Фульчера, причем при уменьшении концентрации PMN  $x$  температура  $T_g$  монотонно уменьшается от 200 до примерно 10 К.



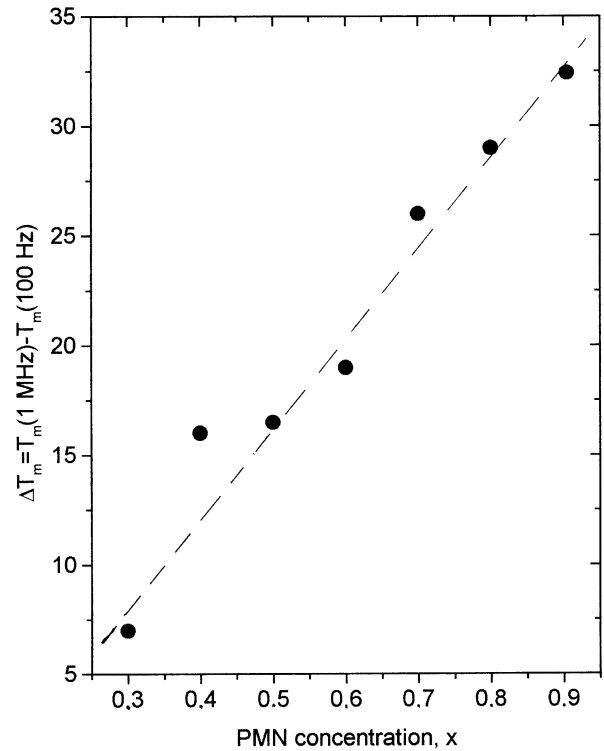
**Рис. 4.** Температурная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon''$  при  $x = 0.9$  и  $x = 0.8$ .

Таким образом, в твердых растворах PMN-ST по мере увеличения концентрации  $\text{SrTiO}_3$  наблюдается ослабление релаксорных свойств, а при концентрации PMN  $x < 0.3$  переход в полярное состояние вообще исчезает.

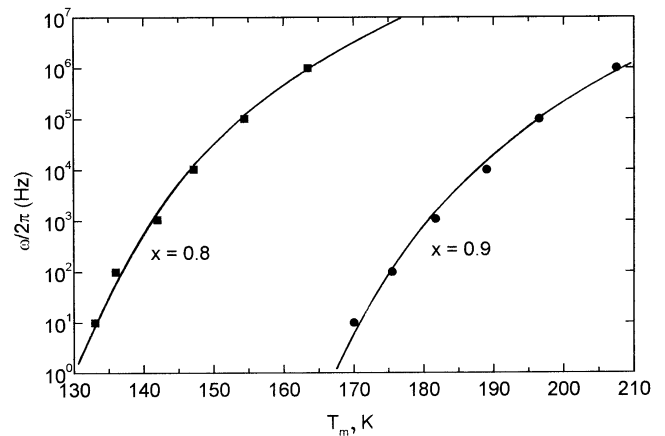
В целом полученные результаты показывают, что эволюция релаксорных свойств в системе PMN-ST оказывается связанной не с увеличением степени беспорядка в PMN при введении  $\text{SrTiO}_3$ , а в основном просто с уменьшением содержания PMN при его разбавлении нейтральным, в смысле сегнетоэлектрической активности, компонентом,  $\text{SrTiO}_3$ .

На рис. 7 приведена фазовая диаграмма исследуемых твердых растворов в координатах  $T_m - x$ . Видно, что температура  $T_m$  является почти линейной функцией от  $x$ . В составах с  $x < 0.3$  переход в полярное состояние

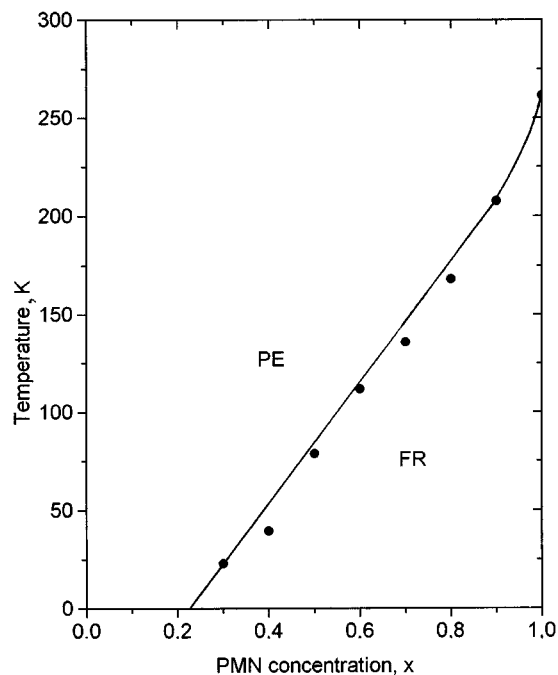
отсутствует. Этот результат оказывается в разительном противоречии с результатами для твердых растворов на основе  $\text{SrTiO}_3$  с  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$ , где, как уже отмечалось, при критической концентрации около 0.002 возникает сегнетоэлектрический фазовый переход. Кроме того, в исследуемой системе отсутствует и зависимость вида  $T_m = A(x - x_c)^{1/2}$ .



**Рис. 5.** Зависимость величины  $\Delta T_m = T_m(1 \text{ MHz}) - T_m(100 \text{ Hz})$ , характеризующей частотную дисперсию, от концентрации  $x$ .



**Рис. 6.** Зависимость частоты  $\omega/2\pi$  от температуры  $T_m$  для  $x = 0.9$  и  $x = 0.8$ . Сплошные линии соответствуют соотношению Фогеля-Фульчера при значениях  $\omega_0 = 1.6 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ,  $U = 0.085 \text{ eV}$  и  $T_g = 129 \text{ K}$  ( $x = 0.9$ ),  $\omega_0 = 2.2 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ,  $U = 0.072 \text{ eV}$  и  $T_g = 100 \text{ K}$  ( $x = 0.8$ ).



**Рис. 7.** Фазовая диаграмма системы  $x$  PMN— $(1 - x)$  SrTiO<sub>3</sub> (температура  $T_m$  определена при частоте 1 kHz). PE — параэлектрик, FR — сегнетоэлектрик-релаксор.

Таким образом, замещение основных ионов в SrTiO<sub>3</sub> одновременно в *A*- и *B*-положениях (причем в *B*-положении основной ион Ti<sup>4+</sup> замещается на комбинацию ионов (Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sup>4+</sup>) не приводит к инициированию сегнетоэлектрического фазового перехода при малых концентрациях, и лишь при концентрациях выше 0.2 инициируется переход в состояние релаксорного сегнетоэлектрика.

Полученный результат показывает, что инициирование примесями сегнетоэлектрических фазовых переходов в потенциальном сегнетоэлектрике SrTiO<sub>3</sub> решающим образом зависит от вида ионов, замещающих основные ионы решетки, и от их положения (*A* или *B*). В исследуемой системе фазовый переход в нормальное сегнетоэлектрическое состояние вообще не происходит ни при каких концентрациях  $x$ . Это может быть связано с тем, что из-за наличия трех разновалентных ионов в *B*-положениях (Ti<sup>4+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Nb<sup>5+</sup>) возникают случайные поля (random fields), которые препятствуют реализации сегнетоэлектрического фазового перехода.

Для возможных практических применений исследуемой системы в устройствах динамической памяти важно высокое значение диэлектрической проницаемости и отсутствие ее частотной дисперсии в рабочем интервале температур. Измерения показывают, что, например, при  $x = 0.9$  диэлектрическая проницаемость остается еще достаточно высокой (около 4000), а температура  $T_m$  снижается примерно до 200 К, что практически исключает частотную дисперсию диэлектрической проницаемости на высоких частотах в рабочем интервале температур.

Авторы благодарят Н.В. Зайцеву за проведение рентгеноструктурных измерений.

В Физико-техническом институте работа выполнялась при финансовой поддержке программы "Физика твердотельных наноструктур" (проект № 97-2017). В Институте физики твердого тела и исследования материалов работа выполнялась при финансовой поддержке Министерства науки и культуры Саксонии.

## Список литературы

- [1] G.A. Smolensky, V.A. Bokov, V.A. Isupov, N.N. Krainik, R.E. Pasynkov, A.I. Sokolov. *Ferroelectrics and Related Materials*, Gordon & Breach (1984).
- [2] L.E. Cross, *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
- [3] D. Viehland, S.J. Jang, L.E. Cross. *Phil. Mag.* **64**, 335 (1991).
- [4] S.N. Dorogovtsev, N.K. Yushin. *Ferroelectrics* **112**, 27 (1990).
- [5] A. Westphal, W. Kleemann, M.D. Glinchuk. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 847 (1992).
- [6] E.V. Colla, E.Y. Koroleva, N.M. Okuneva, S.B. Vakhrushev. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1, 168 (1995).
- [7] A.E. Glazounov, A.K. Tagantsev, A.J. Bell. *Phys. Rev.* **B53**, 11 281 (1996).
- [8] A. Levstik, Z. Kutnjak, C. Filipic, R. Pirc. *Phys. Rev.* **B57**, 11 204 (1998).
- [9] B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. Acad. Press, London—N. Y. (1971).
- [10] Li-Jian Lin, Tai-Bor Wu. *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 1253 (1990).
- [11] D.J. Voss, S.L. Swartz, T.R. Shrout. *Ferroelectrics* **50**, 203 (1983).
- [12] J. Chen, H.M. Chan, M.P. Harmer. *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 593 (1989).
- [13] H.B. Krause, J.M. Cowley, J. Whatley. *Acta Crystal.* **A35**, 1015 (1979).
- [14] S.L. Swartz, T.R. Shrout, W.A. Schulze, L.E. Cross. *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, 311 (1984).
- [15] И.Н. Захарченко, О.А. Бунина, П.Н. Тимонин, Ю.А. Трусов, В.П. Сахненко. *Кристаллография* **43**, 71 (1998).
- [16] J.G. Bednorz, K.A. Müller. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2289 (1984).
- [17] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Syrnikov, E.A. Tarakanov. *Phys. Rev.* **B54**, 3151 (1996).
- [18] В.В. Леманов. *ФТТ* **39**, 1645 (1997).
- [19] S.L. Swartz, T.R. Shrout. *Mater. Res. Bull.* **17**, 1245 (1982).