

Структурный фазовый переход в твердых растворах (1 - x)SrTiO₃ + xSrMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃

© В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, Е.В. Ухин*

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

* Воронежский государственный технический университет,
Воронеж, Россия

(Поступила в Редакцию 4 декабря 2003 г.)

В керамических образцах твердых растворов (1 - x)SrTiO₃ + xSrMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ методом крутильных колебаний изучены температурные зависимости модуля сдвига и внутреннего трения в интервале 80–300 К. Установлено, что температура T_a структурного фазового перехода $O_h^1 - D_{4h}^{18}$ в этих твердых растворах возрастает при увеличении x , хотя постоянная решетки при этом увеличивается. Обсуждаются вклады в зависимость $T_a(x)$, обусловленные изменением объема и изменениями, связанными с введением второго компонента твердого раствора („примесный“ вклад). Показано также, что связанная с дефектами релаксация, которая была ранее обнаружена при изучении диэлектрических свойств этих материалов, проявляется в виде пиков внутреннего трения.

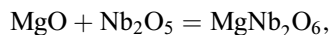
Работа поддержана грантом президента РФ НШ-2168.2003.2, программой „Физика твердотельных наноструктур“ и программой Отделения физических наук РАН.

В титанате стронция, SrTiO₃, при температуре $T_a = 105 - 110$ К происходит несобственный ферроэластический фазовый переход с удвоением ячейки (мягкая мода на границе зоны Бриллюэна) и изменением симметрии $O_h^1 - D_{4h}^{18}$ (этот переход называют также антиферродисторсионным). В твердых растворах на основе SrTiO₃ типа Sr_{1-x}A_xTiO₃ изменение температуры перехода T_a коррелирует с изменением параметра решетки [1]: для A = Ca температура T_a растет [2], а параметр решетки a уменьшается; для A = Pb и Ba температура перехода T_a снижается [3,4], а параметр решетки возрастает. Отметим, что во всех указанных твердых растворах введение небольшого количества второго компонента индуцирует сегнетоэлектрический фазовый переход при низких температурах [1].

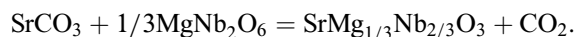
Представляло интерес выяснить характер зависимости $T_a(x)$ в твердых растворах SrTi_{1-x}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_xO₃, где ионы Mg²⁺ и Nb⁵⁺ замещают ионы Ti⁴⁺. В этих твердых растворах обнаружена очень сильная диэлектрическая релаксация [5], поэтому интересно установить, проявляется ли такая релаксация в упругих свойствах.

1. Эксперимент

Образцы (1 - x)SrTiO₃ + xSrMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ готовились по керамической технологии [5]. В качестве исходных реактивов использовались карбонат стронция и оксиды Ti, Mg и Nb особой чистоты. Керамика SrMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ приготавливалась в две стадии: сначала получали колумбит MgNb₂O₆



а затем синтезировали SrMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃



Синтез колумбита проводился при 1000°C в течение 20 h. Перед окончательным спеканием образцы пресовались под давлением 200 МПа (2 kbar) и спекались при 1460°C в течение 1.5 h. В отличие от небольших образцов диаметром 8 mm и толщиной 2 mm [5] в настоящей работе изготавливались большие керамические пластины размером 1.5 × 4.5 cm с толщиной от 0.4 до 1.4 cm, из которых вырезались образцы для измерений размером 1.5 × 0.2 × 0.2 cm. Все образцы имели плотность от 94 до 97% от рентгеновской плотности.

Рентгенодифракционные измерения проводились на дифрактометре Дрон-2 при комнатной температуре. Параметры решетки измерялись на порошках с внутренним эталоном из Ge.

Измерения модуля сдвига G и добротности Q выполнялись на установке, представляющей собой обратный крутильный маятник [6]. Длинный закручивающий стержень соединялся с образцом, нижний конец которого закреплялся неподвижно. С помощью специальной электромагнитной системы осуществлялось периодическое закручивание стержня, а вместе с ним и образца на частоте резонанса составного вибратора (закручивающий стержень-образец), которая в нашем случае составляла 25 Hz. Для измерения малых крутильных деформаций использовались фотоэлектрические датчики. Внутреннее трение (обратная добротность Q^{-1}) измерялось по декременту свободно затухающих колебаний. Модуль сдвига G измерялся по периоду (частоте) резонансных колебаний. Максимальные значения сдвиговых напряжений в образце составляли около 10 МПа. Такие напряжения соответствовали сдвиговым деформациям порядка 10^{-4} и углам закрутки образца около 0.1°. Все измерения проводились при амплитудах деформации, существенно меньших, чем максимальные.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 приведена зависимость параметра решетки от концентрации x в твердом растворе $(1-x)\text{SrTiO}_3 + x\text{SrMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$.

Кристаллы $\text{SrMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ относятся к тригональной сингонии и имеют пространственную группу D_{3d}^3 с постоянными решетками $a = 5.66 \text{ \AA}$, $c = 6.98 \text{ \AA}$ [7]. Параметр приведенной перовскитовой ячейки равен $a_p = 4.01 \text{ \AA}$. Как следует из рис. 1, параметр решетки твердого раствора как функция x изменяется, следуя линейному закону Vegard (Vegard) между параметрами решетки SrTiO_3 ($a = 3.905 \text{ \AA}$) и приведенным параметром решетки $\text{SrMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($a_p = 4.01 \text{ \AA}$). Наклон зависимости $a(x)$ составляет $da/dx = 0.1 \text{ \AA}$. При концентрации $x > 0.15$ линейная зависимость $a(x)$ нарушается, и при $x = 0.2$ образцы оказываются двухфазными, из чего следует, что предел растворимости $\text{SrMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ в SrTiO_3 находится при x между 0.15 и 0.2.

На рис. 2 приведены температурные зависимости $G/G(300 \text{ K})$ и внутреннего трения Q^{-1} для образцов с $x = 0, 0.01, 0.03, 0.07$ и 0.15 . Как следует из рис. 2, температурные зависимости модуля сдвига в области фазового перехода имеют такой же вид, как в монокристаллах SrTiO_3 при крутильных колебаниях вокруг направления $[110]$ [8]. Именно при такой ориентации монокристалла в изменения модуля сдвига при фазовом переходе доминирующий вклад вносит движение доменных стенок. В керамических образцах это изменение оказывается таким же или даже несколько ббльшим (для $x = 0.07$ и 0.15), чем в монокристалле чистого титаната стронция (отметим, что размытая аномалия модуля сдвига для образца с $x = 0.15$ связана, по-видимому, с близостью этой концентрации к пределу растворимости). Таким образом, в керамике при среднем размере зерен около $10 \mu\text{m}$ структурные домены вносят в упругие свойства вклад, не меньший, чем в монокристаллах. В случае монокристаллов доминирующий вклад доменов в изменения модуля сдвига в области фазового перехода подтвержден экспериментами со статическими сдвиговыми напряжениями [8]. Эти напряжения делают образец монокристаллом, и изменения модуля сдвига при фазовом переходе уменьшаются примерно на порядок. К сожалению, такие эксперименты не удается выполнить на керамических образцах из-за их относительной хрупкости.

Рассмотрим далее температурную зависимость внутреннего трения $Q^{-1}(T)$. Как следует из рис. 2, b , на зависимости $Q^{-1}(T)$ наблюдаются две аномалии: значительное возрастание внутреннего трения при температурах около 100 K и пики внутреннего трения при температурах примерно $130, 135$ и 165 K для концентраций $x = 0.03, 0.07$ и 0.15 соответственно. Первая аномалия связана с тем, что переменные упругие напряжения вызывают движение доменных стенок, что и

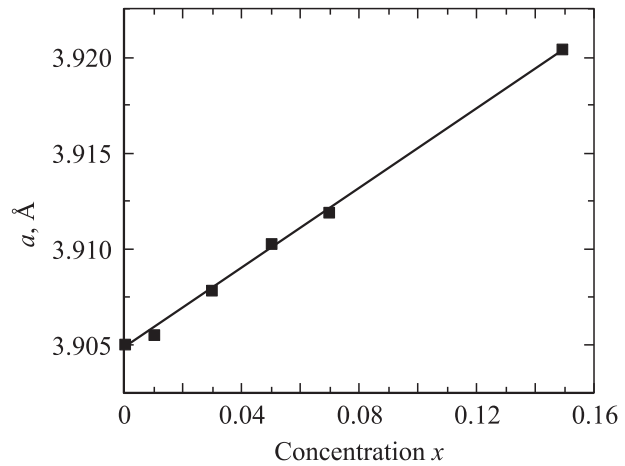


Рис. 1. Концентрационная зависимость параметра решетки в твердом растворе $(1-x)\text{SrTiO}_3 + x\text{SrMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$.

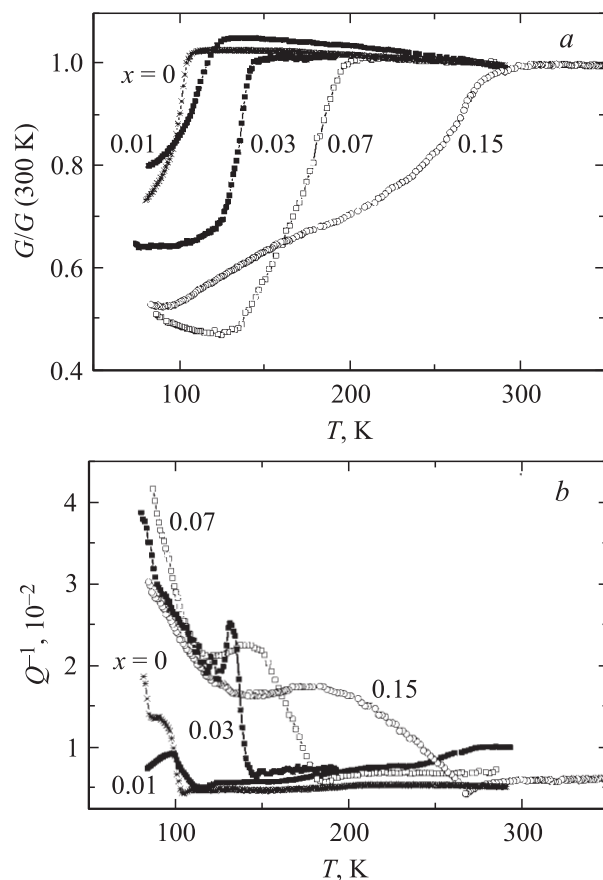


Рис. 2. Температурные зависимости относительного модуля сдвига $G/G(300 \text{ K})$ (a) и внутреннего трения Q^{-1} (b) в образцах твердого раствора $(1-x)\text{SrTiO}_3 + x\text{SrMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ при различных x .

приводит к возрастанию потерь. Что касается пиков внутреннего трения, то они могут быть связаны с реориентацией дефектов типа $\{\text{Mg}^{2+} - \text{V}_\text{O}\}$ под действием упругих напряжений [9]. Эти дефекты представля-

ют собой электрические и упругие диполи, состоящие из иона Mg^{2+} в позиции Ti^{4+} в решетке SrTiO_3 и расположенной рядом вакансии V_{O} иона O^{2-} , обеспечивающей электронейтральность. Ранее был сделан вывод [5], что реориентация именно таких дефектов под действием переменного электрического поля приводит к гигантской диэлектрической релаксации. В образцах, использованных в настоящей работе, также наблюдается диэлектрическая релаксация, хотя и не столь сильная, как в работе [5]. Наше предположение, что пики внутреннего трения связаны с реориентацией именно таких дефектов, подтверждается двумя экспериментальными фактами.

По данным работы [5] частоты диэлектрической релаксации определяются соотношением Аррениуса

$$\omega = \omega_0 \exp(-U/kT). \quad (1)$$

Из экспериментальных данных по диэлектрической релаксации следует [5], что при $x = 0.03, 0.07$ и 0.15 энергия активации U составляет соответственно $0.21, 0.24$ и 0.3 eV, а для частоты ω_0 получены следующие значения (в единицах 10^{-11} s^{-1}): $1.1, 2.5$ и 5 . Если пики внутреннего трения связаны с теми же дефектами, то, используя эти данные, можно рассчитать температуры, при которых должны появляться пики внутреннего трения для частоты 25 Hz . Для концентраций $x = 0.03, 0.07$ и 0.15 получаем соответственно $120, 130$ и 160 K , что вполне удовлетворительно согласуется с экспериментально полученными значениями $130, 135$ и 165 K (рис. 2, b).

Второй факт состоит в том, что при наличии дефектов, связанных с вакансиями кислорода, отжиг образцов при высокой температуре с последующей закалкой должен приводить к усилению потерь внутреннего трения. Действительно, как следует из рис. 3, отжиг при 1300°C с последующей закалкой на комнатную температуру привел к увеличению потерь.

Механизм потерь на внутреннее трение аналогичен механизму диэлектрических потерь.

При диэлектрических потерях дефект $\{\text{Mg}^{2+}-V_{\text{O}}\}$ следует рассматривать как электрический диполь, который реориентируется под действием переменного электрического поля [5]. В случае потерь на внутреннее трение тот же дефект выступает как упругий диполь, симметрия которого нарушается под действием упругих деформаций [9]. При релаксационном механизме потерь имеем

$$G = G_\infty - \delta G / (1 + \omega^2 \tau^2), \quad (2)$$

$$Q^{-1} = (\delta G / G) \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2).$$

Здесь $\delta G = G_\infty - G_0$; при $\omega \tau \gg 1$ $G = G_\infty$, при $\omega \tau \ll 1$ $G = G_0$. G_∞ — модуль сдвига, в который релаксирующие дефекты „не успевают“ внести свой вклад, G_0 — модуль сдвига, в который релаксирующие дефекты вносят полный вклад.

Для времени релаксации τ в (2) выполняется соотношение Аррениуса, поэтому при снижении температуры

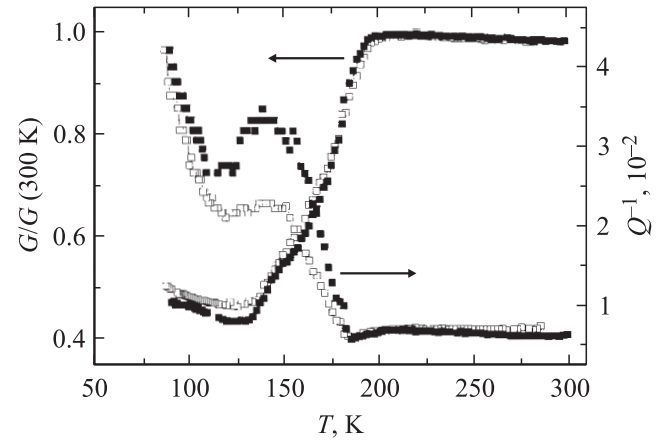


Рис. 3. То же, что на рис. 2, для $x = 0.07$ в исходном образце (светлые точки) и в образце, закаленном на комнатную температуру после отжига при 1300°C (темные точки).

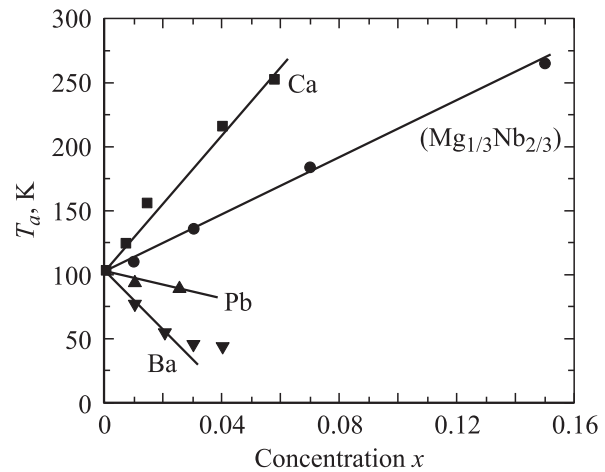


Рис. 4. Зависимость температуры T_a несобственного ферроэластического фазового перехода от концентрации x в твердом растворе $(1-x)\text{SrTiO}_3 + x\text{SrMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. Для сравнения приведены также данные для твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{TiO}_3$, где $\text{A} = \text{Ca}$ [2], Pb [3] и Ba [4].

модуль сдвига должен возрастать от G_0 при высоких температурах до G_∞ при низких.

Оценим величину $\delta G = G_\infty - G_0$ исходя из экспериментальной величины потерь на внутреннее трение. Из (2) следует, что при $\omega \tau = 1$ получаем $Q^{-1} = Q_{\text{max}}^{-1} = \delta G / 2G$. Экспериментальная величина Q_{max}^{-1} (превышение над фоном) составляет порядка 10^{-2} . Изменение модуля сдвига должно иметь тот же порядок величины, т. е. $\delta G / G \approx 10^{-2}$. Такое изменение в наших экспериментах практически невозможно надежно зафиксировать на фоне громадного изменения модуля сдвига при фазовом переходе.

Рассмотрим далее вопрос о зависимости температуры фазового перехода T_a от концентрации твердого раствора x . Определим температуру T_a по зависимостям $G(T)$ (рис. 2, 3) как такую температуру, при которой $G(T)$

Температура T_a фазового перехода $O_h^1 - D_{4h}^{18}$ в твердых растворах на основе SrTiO_3 : $\text{SrTi}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{TiO}_3$

Замещающий ион	dT_a/dx , 10^2K	$(\partial T_a/\partial V)_x(\partial V/\partial x)$, 10^2K	$(\partial T_a/\partial x)_V$, 10^2K
B: $(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})$	11	-2.38	13.4
A: Ca	26	1	25
A: Pb	-6	-0.4	-5.6
A: Ba	-25	-2.2	-23

составляет 0.8 от $G(T)$ при той же температуре, но без фазового перехода. Полученные таким образом значения температуры T_a представлены на рис. 4 в зависимости от x . На этом же рисунке для сравнения приведены данные для твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{TiO}_3$, где $A = \text{Ca}$ [2], Pb [3] и Ba [4] (отметим, что для Pb и Ba в настоящее время получены более полные данные [10]).

Из рис. 4 и результатов измерений постоянной решетки твердых растворов следует, что для случаев Ca , Pb и Ba имеется, как уже отмечалось выше, корреляция между изменениями $T_a(x)$ и $a(x)$. При уменьшении параметра решетки в твердом растворе температура перехода T_a возрастает (Ca), при увеличении параметра решетки температура T_a снижается (Pb и Ba). В твердом растворе $\text{SrTi}_{1-x}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_3$ ситуация оказывается обратной: постоянная решетки в твердом растворе увеличивается (рис. 1), а температура перехода T_a при этом возрастает.

Изменение температуры перехода в твердом растворе можно записать в виде

$$dT_a/dx = (\partial T_a/\partial x)_V + (\partial T_a/\partial V)_x(\partial V/\partial x). \quad (3)$$

Член $(\partial T_a/\partial x)_V$ в этом выражении представляет собой вклад второго компонента твердого раствора в изменение температуры перехода при постоянном объеме („примесный“ вклад), второй член в правой части (3) определяет зависимость температуры перехода от объема (объемный вклад).

Объемный вклад можно переписать в виде

$$(\partial T_a/\partial V)_x(\partial V/\partial x) = -B(\partial T_a/\partial p)_x(1/V)(\partial V/\partial x). \quad (4)$$

Здесь B — объемный модуль, а $(\partial T_a/\partial p)_x$ — изменение температуры перехода при всестороннем давлении.

Для SrTiO_3 $B = 1.8 \cdot 10^{11}$ Па, $\partial T_a/\partial p = 1.7 \cdot 10^{-8}$ К/Па [11]. Из рис. 1 следует, что $(1/a)da/dx = +2.6 \cdot 10^{-2}$ или $(1/V)(\partial V/\partial x) = +7.8 \cdot 10^{-2}$. Тогда из (4) получаем для объемного вклада $(\partial T_a/\partial V)_x(\partial V/\partial x) = -2.38 \cdot 10^2$ К. Используя далее (3) и экспериментальное значение $dT_a/dx = 11 \cdot 10^2$ К, определяем примесный вклад $(\partial T_a/\partial x)_V = +13.4 \cdot 10^2$ К.

Значения объемного и примесного вкладов в зависимость $T_a(x)$ приведены в таблице. Здесь же для сравнения представлены данные для других твердых растворов

на основе SrTiO_3 [1]. Из таблицы следует, что для твердых растворов замещения в А-позиции знаки объемного и примесного вкладов в изменение T_a совпадают, но примесный вклад на порядок больше объемного. В случае В-замещения знаки вкладов противоположны, а по абсолютной величине примесный вклад примерно в 6 раз превышает объемный.

Авторы благодарят Н.В. Зайцеву за проведение рентгенодифракционных измерений, В.В. Красовскую, Б.С. Вчерашнего и В.А. Янковскую за приготовление образцов.

Список литературы

- [1] V.V. Lemanov. *Ferroelectrics* **226**, 133 (1999).
- [2] U. Bianchi. Ph.D Thesis. Gerhard-Mercator-Universität, Duisburg (1996).
- [3] K.S. Aleksandrov, A.I. Krupny, V.J. Fritzbeg, A.N. Rubulis. *Phys. Stat. Sol. (a)* **15**, K177 (1973).
- [4] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Syrnikov, E.A. Tarakanov. *Phys. Rev. B* **54**, 3151 (1996).
- [5] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht. *ФТТ* **44**, 1948 (2002).
- [6] С.А. Гриднев, В.И. Кудряш, Л.А. Шувалов. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **43**, 8, 1718 (1979).
- [7] F.S. Galasso. *Structure. Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds*. Pergamon, Oxford (1969).
- [8] В.В. Леманов, С.А. Гриднев, Е.В. Ухин. *ФТТ* **44**, 1106 (2002).
- [9] A.S. Nowick, B.S. Berry. *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*. Acad. Press, N.Y.-London (1972). [А. Новик, Б. Берри. Релаксационные явления в кристаллах. М. (1975)].
- [10] В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, А.В. Сотников, М. Weihnacht. В печати.
- [11] G. Sorge, G. Schmidt, E. Hegenbarth, C.H. Frenzel. *Phys. Stat. Sol.* **37**, K17 (1970).