

УДК 537.226.4

© 1990

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{KTaO}_3 : \text{Li}$ В МИЛЛИМЕТРОВОМ ДИАПАЗОНЕ СВЧ

Г. В. Белокопытов, И. В. Иванов, И. Ю. Сыромятников

Получены зависимости тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости кристаллов $\text{KTaO}_3 : \text{Li}$ с различной степенью легирования литием (0, 2, 5, 10 % по шихте) в диапазоне частот 25—37 ГГц в интервале температур 4.2—100 К. Измерения проводились методом диэлектрического резонатора. У группы кристаллов с 5%-ной примесью лития отмечена аномалия температурного хода диэлектрической проницаемости.

Свойства виртуального сегнетоэлектрика танталата калия (KTaO_3) существенно меняются при замещении калия литием. Вследствие малого полного радиуса ионы Li^+ , замещая ионы K^+ , занимают нецентральное положение относительно узлов исходной решетки, образуя систему диполей [1], способных к упорядочению при низких температурах.

Диэлектрические свойства $\text{KTaO}_3 : \text{Li}$ совместно определяются релаксацией примесных ионов и мягкой модой. При этом исходная кристаллическая решетка выступает в качестве субстрата, высокая поляризуемость которого обеспечивает эффективное взаимодействие в системе нецентральных ионов. С другой стороны, под влиянием легирования изменяются свойства самой решетки, в том числе частота мягкой моды и ангармонические константы взаимодействия.

В известных работах [1-5] исследование диэлектрических свойств $\text{KTaO}_3 : \text{Li}$ велось преимущественно с целью получения информации о коллективных эффектах в подсистеме нецентральных ионов. Соответственно систематические измерения проводились, как правило, на достаточно низких частотах, где в диэлектрическом отклике доминировали процессы релаксации ионов лития.

Некоторые данные о диэлектрической проницаемости и потерях монокристаллов $\text{KTaO}_3 : \text{Li}$ в коротковолновой части СВЧ диапазона имеются лишь в работах [3, 6, 7], однако они не могут претендовать на полноту.

В настоящей работе исследованы диэлектрическая проницаемость и потери кристаллов $\text{KTaO}_3 : \text{Li}$ в диапазоне частот 25—37 ГГц и интервале температур 4.2—100 К, т. е. в условиях, где диэлектрический отклик определяется поляризуемостью мягкой моды и содержит информацию о ее свойствах.

1. Техника эксперимента

Измерения проводились на установке [8] методом диэлектрического резонатора (ДР). Применение метода ДР на миллиметровых волнах встречает ряд весьма существенных трудностей, связанных с опознанием и обработкой резонансных откликов образца в условиях неустранимой изрезанности амплитудно-частотной характеристики измерительного СВЧ тракта и широкодиапазонного свип-генератора. Влияние этих факторов усугубляется при относительно слабой связи ДР с трактом, как это имело место при исследовании кристаллов танталата калия [9].

Перечисленные трудности удалось преодолеть лишь в результате создания автоматизированного измерительного комплекса, осуществляющего управляемый поиск, опознание, отбраковку и одновременную обработку резонансных откликов ДР на нескольких типах колебаний. Применение данного комплекса позволило расширить температурный интервал, в котором производились измерения с 4.2—10 [7] до 4.2—100 К.

Относительное изменение диэлектрической проницаемости определялось по смещению собственных частот диэлектрического резонатора из исследуемого материала с точностью 0.5 %. Если $\epsilon \gg 1$, то для собственных частот резонатора независимо от его формы $f\sqrt{\epsilon} = \text{const}$. Абсолютные значения ϵ при 4.2 К находились по измерениям собственных частот сферических ДР. Такие абсолютные измерения более удобно проводить в диапазоне 9—11 ГГц, полученные данные совпали с результатами оценок по формуле Рэлея—Джинса [4]. Определение значений $\text{tg } \delta$ проводилось по добротности ДР.

Эксперименты проводились с монокристаллами танталата калия беспримесными и легированными литием, полученными методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве K_2CO_3 , Ta_2O_5 и Li_2CO_3 . В легированных кристаллах доля ионов лития составляла (по шихте) $x=0.02$, 0.05 и 0.1.

Линейные размеры образцов составляли около 1 мм, при этом в силу высокой диэлектрической проницаемости на длине образца укладывалось несколько волн в диапазоне 25—37 ГГц. Работа с образцами меньшего объема была затруднена вследствие тепловых расстройек [9]; кроме того, в кристаллах меньших размеров увеличивается влияние поверхностных слоев [10], которое проявляется, в частности, как «дрейф» собственных частот ДР [11].

Ранее при исследовании диэлектрических потерь титаната стронция, который, так же как и танталат калия, является виртуальным сегнетоэлектриком, было обнаружено, что уровень СВЧ потерь в кристаллах может быть существенно уменьшен после термической обработки [12]. В связи с этим ряд кристаллов $\text{KTaO}_3 : \text{Li}$ подвергался отжигу при $T = 800\text{--}1000^\circ\text{C}$ в течение 4—10 ч как на воздухе, так и в кислороде с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Однако существенных изменений диэлектрических свойств зафиксировано не было.

2. Результаты эксперимента

Температурные зависимости изменения диэлектрической проницаемости кристаллов танталата калия с различными концентрациями лития представлены на рис. 1. Абсолютные значения ϵ при 4.2 К приведены в таблице. Линейная зависимость $\epsilon(4.2\text{ К}) = (17 + 230x) \cdot 10^{-5}$, где x — концентрация лития в шихте, хорошо согласуется с результатами [1]. Это обстоятельство существенно, поскольку одинаковая концентрация Li в шихте не гарантирует одинаковой концентрации Li в кристаллической решетке. Так, согласно [5], в шихте соотношение Li : K в 3.5 раза выше, чем в кристалле, однако там же приводятся примеры, где это соотношение, судя по всему, нарушается.

В интервале температур выше 55 К зависимость $\epsilon(T)$ подчиняется закону Кюри—Вейсса

$$\epsilon(T) = c / (T - T_c), \quad (1)$$

константы T_c и c также указаны в таблице. По мере уменьшения температуры крутизна зависимости $\epsilon(T)$ уменьшается и отступление от закона Кюри—Вейсса становится все более значительным.

Аналізу низкотемпературной стабилизации диэлектрической проницаемости был посвящен ряд работ [13—16]. Баррет [13], рассматривая в рамках модели Слэтера ангармонические колебания «сегнетоактивных» ио-

Параметры модельных теорий мягкой моды [13, 14, 16], полученных из эксперимента, для образцов $\text{KTaO}_3 : \text{Li}$ с различной концентрацией Li (x). Значения тангенса угла диэлектрических потерь при $T=4.2$ К, полученные в данном эксперименте и по данным работы [6]

Параметры	x			
	0	0.02	0.05	0.1
$C \cdot 10^{-5}$	2	1.2	1	1.75
T_c , К	-18	-30	-105	-420
T_1 , К	66	73.3	84.1	34
$\epsilon_{4.2 \text{ К}}$	4000	1800	680	400
$T_1^2 \cdot 10^{-3}$	4.4	5.4	7.1	1.2
$(-T_c/C) \cdot 10^5$	9	25	105	240
$(T_1^2/C) \cdot 10^2$	2.2	4.4	7.1	1.15
$\text{tg } \delta \cdot 10^4$	1.2	4	3*	2.2
$\text{tg } \delta \cdot 10^4$ [6]	0.15	0.5	11**	0.2

* У группы образцов без аномалии диэлектрической проницаемости. ** С аномалией.

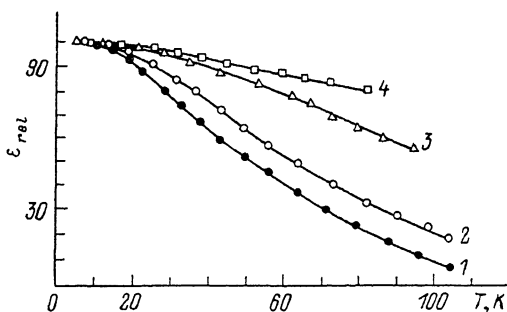
нов, установил, что с учетом влияния квантовых нулевых флуктуаций при низких температурах вместо (1) имеет место следующая зависимость:

$$\epsilon(T) = C \left[\sqrt{\frac{T_1}{2}} \text{cth} \left(\frac{T_1}{2T} \right) - T_c \right]. \quad (2)$$

Обоснование формулы (2) в рамках современной концепции мягкой моды было получено в [14]. Рассматривая ангармоническое взаимодействие мягкой TO -моды с другой модой решетки (TA), авторы [14] в приближении среднего поля установили, что зависимость частоты мягкой моды $\bar{\omega}_{TO}$ от температуры имеет вид

$$\bar{\omega}_{TO}^2 = \omega_{TO}^2 + \frac{C_c^3}{2\Omega} \text{cth} \left(\frac{\hbar\Omega}{2kT} \right), \quad (3)$$

Рис. 1. Зависимость изменения диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{\text{rel}} = \epsilon_{4.2 \text{ К}} / \epsilon \cdot 10^2$) от температуры $\text{KTaO}_3 : \text{Li}$ с различной концентрацией Li (x).
 x : 1 — 0, 2 — 0.02, 3 — 0.05, 4 — 0.1.



где ω_{TO} — частота TO -моды в гармоническом приближении (до перенормировки с учетом тепловых колебаний); Ω — эффективная частота колебаний решетки, взаимодействующих с мягкой модой; C_c — эффективная константа ангармонической связи. Поскольку, согласно формуле Лиддена—Сакса—Теллера, $\epsilon = \Pi / \bar{\omega}_{TO}^2$, где Π — константа, практически не зависящая от температуры, мы можем, сопоставляя (2) и (3), получить соотношения, устанавливающие связь констант C , T_c и T_1 с параметрами модели [14]

$$T_c/C = -\omega_{TO}^2/\Pi, \quad T_1^2/C = \hbar C_c^3/k\Pi, \quad kT_1 = \hbar\Omega. \quad (4)$$

Кроме нулевых флуктуаций, существенное влияние на низкотемпературное поведение $\epsilon(T)$ должны оказывать примесные ионы лития. Влияние дефектов на мягкую моду при низких температурах было рассмотрено в [15]. Оказалось, что для дефектного кристалла также должна иметь место за-

зависимость (3). Иными словами, и случайные во времени тепловые колебания, и случайное распределенное в пространстве поле дефектов благодаря ангармонизму кристаллической решетки воздействуют на мягкую моду подобным образом. При этом, согласно [15], для достаточно малых концентраций дефектов x имеют место

$$\omega_{T0}^2 \sim \omega_0^2 (1 - \lambda x), \quad C_e^3 \sim C_0^3 (1 - \beta x),$$

$$\Omega^2 \sim \Omega_0^2 (1 - \alpha x).$$

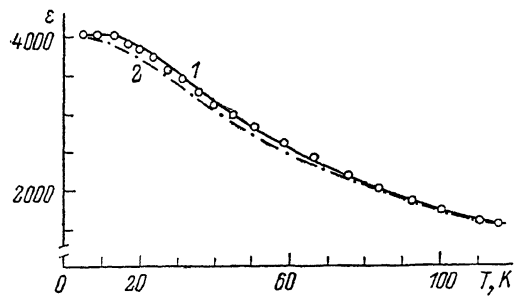


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры беспримесного KTaO_3 . 1, 2 — расчетные теоретические кривые (2) [15] и (5) [16] соответственно.

Полученные нами экспериментальные зависимости $\epsilon(T)$ хорошо аппроксимируются формулой Баррета (2) (рис. 2). Константы аппроксимации представлены в таблице. Здесь же приведены величины T_1^1 , (T_c/C) и (T_1^2/C) . При увеличении концентрации лития наблюдается монотонный, но нелинейный рост жесткости решетки (т. е. ω_{T0}^2), однако величины T_1^2 и C меняются немонотонно: при $x \leq 0.05$ налицо тенденции к их увеличению, а при $x=0.1$ их значения заметно убывают. Следует отметить, что

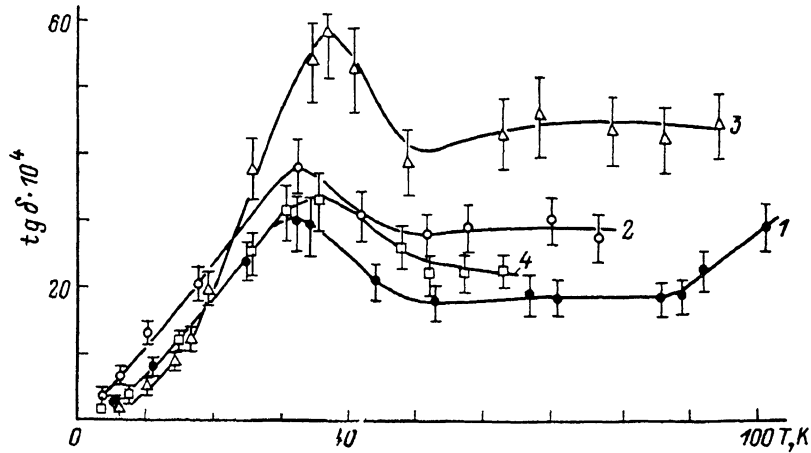


Рис. 3. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от $\text{tg } \delta$ температуры $\text{KTaO}_3 : \text{Li}$ с различной концентрацией Li (x). x : 1 — 0, 2 — 0.02, 3 — 0.05, 4 — 0.1.

для беспримесных кристаллов ($x=0$) хорошее описание хода $\epsilon(T)$ (рис. 2) дает также формула, предложенная Вендиком [16]

$$\epsilon(T) = \epsilon_{j0} \left[\frac{\Theta_F}{T_c} \Psi \left(\frac{T}{\Theta_F} \right) - 1 \right], \quad (5)$$

где

$$\Psi(z) = \frac{1}{4} + z^2 \int_0^{1/z} \frac{xdx}{e^x - 1}.$$

Для KTaO_3 параметры (5) равны: $\epsilon_{j0} = -2.3 \cdot 10^5$, $T_c = -18$ К, $\Theta_F = 168$ К. Исходные посылки [16] близки к [13, 14], отличие состоит лишь в том, что совокупность колебаний кристалла, взаимодействующих с мягкой модой, в [16] не заменяется осциллятором с эквивалентными параметрами Ω и C_e , а вместо этого постулируется дебаевское распределение осцилляторов по энергиям. Такое допущение предпочтительно для беспримесного кри-

сталла, однако для легированных кристаллов $\text{KTaO}_3 : \text{Li}$ адекватной оказывается аппроксимация (2), указывающая на то, что с мягкой модой эффективно взаимодействуют лишь фононы, лежащие в узком интервале частот. Этот результат не тривиален, поскольку, строго говоря, формула (3) для примесных кристаллов была обоснована в [15] лишь для конкретной ситуации влияния вакансий на структурный сегнетоэлектрический фазовый переход в SrTiO_3 .

Кроме того, ее применение предполагает изотропию диэлектрических свойств, в то время как полярное состояние при низких температурах не обладает кубической симметрией.

На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от температуры, полученные на кристаллах с различной степенью легирования. Сведения о наименьших величинах потерь, зафиксированных при 4.2 К в диапазоне 25—37 ГГц, содержатся в таблице. Там же для сравнения приведены результаты измерений $\text{tg } \delta$ на более низких частотах [6]. В целом потери на миллиметровых волнах имеют более высокий уровень, чем в диапазоне 12—14 ГГц, однако по сравнению с кристаллами других сегнетоэлектриков они оказываются

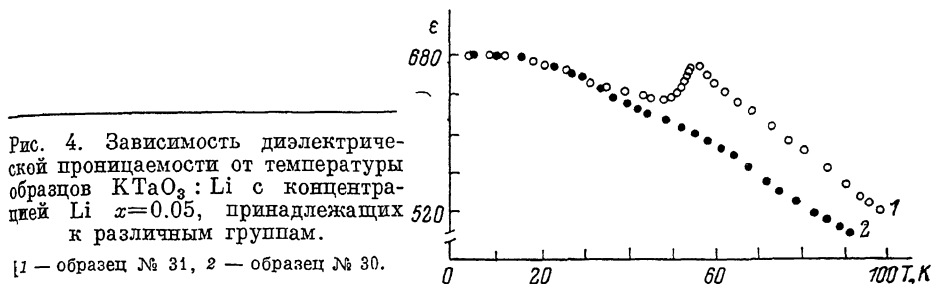


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры образцов $\text{KTaO}_3 : \text{Li}$ с концентрацией $\text{Li } x=0.05$, принадлежащих к различным группам.

[1 — образец № 31, 2 — образец № 30.

чрезвычайно малыми, особенно если сравнивать СВЧ потери при температурах ниже точки фазового перехода.

Уровень СВЧ потерь при $T > 30$ К, наблюдавшихся в эксперименте, был одного порядка с теоретическим пределом, вытекающим из оценок трех- и четырехфононных процессов рассеяния [17]. Следует отметить, что воспроизводимость значений $\text{tg } \delta$ на образцах различных кристаллов была заметно выше, чем при измерениях на более низких частотах.

На температурной зависимости $\text{tg } \delta (T)$ у всех кристаллов наблюдался характерный максимум в области 30 К, который с ростом концентрации лития несколько смещался в область более высоких температур. Этот максимум, известный по измерениям в беспримесном KTaO_3 на более низких частотах [18], связан с взаимодействием мягкой моды с продольной акустической ветвью в фононном спектре танталата калия.

У группы кристаллов с примесью лития $x=0.05$ отмечена аномалия температурного хода диэлектрической проницаемости: зафиксирован локальный максимум амплитудой до 2.5 % в районе 50 К. Вид зависимостей $\epsilon (T)$, снятых как во время охлаждения образца, так и при нагревании совпадает, температурный гистерезис отсутствует. Эти кристаллы имеют и в 3 раза больший уровень потерь при 4.2 К, чем у образцов с тем же легированием, но без данной аномалии; начиная с 15 К потери у двух этих групп совпадают. Совпадает и ход зависимости $\epsilon (T)$ вне области аномалии (рис. 4). Выше области аномалии зависимость у этой группы кристаллов также удовлетворяет закону Кюри—Вейсса с $C=0.9 \cdot 10^5$.

Попытки привлечь простые модели для объяснения причины возникновения наблюдавшейся аномалии сопряжены с очевидными трудностями. Так, если рассматривать особенность в поведении $\epsilon (T)$ как результат взаимодействия мягкой TO -моды с подсистемой примесных ионов при переходе в фазу с дипольным порядком, то остается неясным, почему аномалия наблюдается в районе 50 К, в то время как фазовый переход в полярную фазу происходит, судя по данным [5], при 30 К. Неясно также, чем

объяснить отсутствие подобных аномалий у кристаллов с другим уровнем легирования.

В [19] выдвинуто предположение о возможности в $\text{KTaO}_3 : \text{Li}$ еще одного фазового перехода в сегнетоэлектрическую фазу с квадрупольным упорядочением. Однако, согласно модели [19], такой переход 1-го рода и должен сопровождаться температурным гистерезисом, что противоречит результатам наблюдений.

Авторы выражают глубокую благодарность П. П. Сырникову за предоставление монокристаллов $\text{KTaO}_3 : \text{Li}$ для исследования.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Hochli U. T., Weible H. E., Boatner L. A. // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 41. N 20. P. 1410—1413.
- [2] Смоленский Г. А., Сотников А. В. и др. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1984. Т. 47. № 3. С. 603—606.
- [3] Поплавко Ю. М., Бовтун В. П., Гейфман И. Н. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1984. Т. 47. № 4. С. 648—651.
- [4] Смоленский Г. А., Сотников А. В., Сырников И. П., Юшин Н. К. ЖЭТФ. 1983. Т. 37. № 1. С. 30—33.
- [5] Van der Klink J. J., Rytz D., Borsa F., Hochli U. T. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 1. P. 89—101.
- [6] Белокопытов Г. В., Иванов И. В., Решетников М. Е. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 8. С. 2543—2545.
- [7] Белокопытов Г. В., Иванов И. В. и др. // Изв. вузов, физика. 1988. Т. 31. № 1. С. 3—7.
- [8] Иванов И. В., Сыромятников И. Ю. // Препринт физич. ф-та МГУ 7/1989. 1989.
- [9] Белокопытов Г. В., Иванов И. В., Петров Д. Г., Решетников М. Е. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 2. С. 545—547.
- [10] Барфут Дж., Тейлор Дж. Полярные диэлектрики и их применение. М.: Мир, 1981. 485 с.
- [11] Белокопытов Г. В., Иванов И. В., Решетников М. Е., Усачев А. Б. // ЖТФ. 1985. Т. 55. № 10. С. 2085—2086.
- [12] Иванов И. В., Бузин И. М., Белокопытов Г. В. и др. // Изв. вузов, физика. 1981. Т. 24. № 1. С. 6—28.
- [13] Barrett J. H. // Phys. Rev. 1952. V. 88. N 1. P. 118—120.
- [14] Chaves A. S., Barreto F. C. S., Ribeiro L. A. A. // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. N 10. P. 618—621.
- [15] Плакида Н. М., Насрулов Х. // Сообщения ОИЯИ, № P17-84-378. Дубна, 1984.
- [16] Вендик О. Г. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 4. С. 989—998.
- [17] Вакс В. Г. Введение в макроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973. 264 с.
- [18] Бузин И. М., Иванов И. В., Чистяев В. А. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 3. С. 2848—2849.
- [19] Ивлиев М. П., Сахненко В. П. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 2. С. 632—634.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
17 июля 1989 г.
В окончательной редакции
30 декабря 1989 г.