

Диэлектрические исследования твердых растворов $\text{SrTiO}_3\text{—KTaO}_3$ и $\text{SrTiO}_3\text{—KNbO}_3$

© П.А. Марковин, В.В. Леманов, М.Е. Гужва, П.П. Сырников, Т.А. Шаплыгина

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

E-mail: P.Markovin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 4 октября 2013 г.)

Исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости и петель диэлектрического гистерезиса в керамических образцах твердых растворов $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{—}x\text{KNbO}_3$ и $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{—}x\text{KTaO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) при различной термической обработке образцов. Построены фазовые диаграммы исследованных твердых растворов в координатах $T\text{—}x$. Показано, что после закалки образцов (спонтанное охлаждение при комнатной температуре после длительного прогрева при температуре спекания керамики) температура индуцированного фазового перехода повышается, что обусловлено ослаблением хаотических электрических полей, связанных с неизовалентными примесями, за счет „замороженного“ неравновесного перераспределения этих примесей. При малых x обнаружена сильная диэлектрическая релаксация в области температур 150–250 К. Предложена модель релаксирующих центров, основанная на локальной компенсации зарядов гетеровалянтных примесей.

Работа выполнена при поддержке программ Президиума РАН, ОФН РАН, а также при поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение 8516).

1. Введение

В виртуальных сегнетоэлектриках (квантовых параэлектриках) SrTiO_3 и KTaO_3 фазовый переход подавлен, в частности, квантовыми эффектами (нулевыми колебаниями атомов) [1–3]. Допирование небольшим количеством примесей индуцирует в них полярную фазу [3–11]. Влияние примесей на возникновение сегнетоэлектрического состояния интенсивно изучалось в квантовом параэлектрике SrTiO_3 с A -замещениями в решетке перовскита ABO_3 . Было показано, что сегнетоактивные изовалентные ионы Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} и Cd^{2+} в A -положении индуцируют сегнетоэлектрический переход [3–11] выше некоторой критической концентрации примеси x_c . Влияние B -замещения и одновременного A - и B -замещения ионами различного размера, поляризуемости и валентности на возникновение индуцированной полярной фазы исследовано значительно меньше. Исследования твердых растворов $\text{SrTiO}_3\text{—PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ [12], $\text{SrTiO}_3\text{—SrMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и $\text{SrTiO}_3\text{—SrSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ [13] показывают, что при сложном замещении сегнетоэлектрическое состояние с дальним порядком в этих системах не возникает, даже если ион Sr^{2+} замещается сегнетоактивным ионом Pb^{2+} , в то время как в твердом растворе $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{—}x\text{PbTiO}_3$ сегнетоэлектрическое состояние индуцируется уже при концентрации второго компонента $x \approx 0.002$ [10]. Теоретическое рассмотрение, насколько нам известно, проведено также только для случая твердых растворов с A -замещением $\text{SrTiO}_3\text{—}A\text{TiO}_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Zn}$) [14]. Влияние одновременного гетеровалянтного A - и B -замещения на возникновение полярного состояния в SrTiO_3 и диэлектрические свойства полу-

ченных систем до сих пор практически не изучено. Исследованы две системы с гетеровалянтным одновременным A - и B -замещением: $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{—}x\text{LiNbO}_3$ [15] и $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{—}x\text{BiFeO}_3$ [16] для небольших значений концентраций x , а также $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{—}x\text{KTaO}_3$ для концентрации KTaO_3 $x = 0.15$ [17,18].

В настоящей работе приведены результаты исследования диэлектрических свойств твердых растворов $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{—}x\text{KTaO}_3$ (STO-KTO) и $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{—}x\text{KNbO}_3$ (STO-KNO) с гетеровалянтным замещением в A - и B -позициях (для интервала концентраций $0 \leq x \leq 0.3$), подвергнутых различной термической обработке. Предварительные данные по изучению диэлектрических свойств $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{—}x\text{KNbO}_3$ с $x \leq 0.2$ опубликованы в нашей работе [11]. При изучении этих твердых растворов выяснилось, что они обладают сходными диэлектрическими свойствами, поэтому обсуждение результатов проводится сразу для обеих систем, если не оговорено иное.

2. Методика эксперимента

Для измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь на частотах 1 кГц и 1 МГц в качестве измерителей полного импеданса образца использовались автоматические цифровые мосты: E7-8 — на частоте 1 кГц и E7-12 — на частоте 1 МГц. Относительная погрешность определения значения диэлектрической проницаемости составляла не более 0.2%. Амплитуда измерительного поля для моста E7-8 (1 кГц) составляла ~ 30 В/см, а для моста E7-12 (1 МГц) — ~ 3 В/см.

Для измерения петель диэлектрического гистерезиса и температурных зависимостей спонтанной поляризации была изготовлена полностью автоматизированная установка, работающая по принципу модифицированной схемы Сойера–Тауэра. Установка позволяла проводить измерения образцов с малыми величинами спонтанной и остаточной поляризации в диапазоне частот 50 Hz–1 kHz.

Температура образца, помещенного в гелиевый криостат, контролировалась независимо тремя датчиками: термопарами медь–константан, медь–медь с примесью железа и полупроводниковым датчиком типа КГГ. Во время проведения эксперимента осуществлялся компьютерный контроль за процессом измерения и поддерживалась в зависимости от режима измерения либо заданная температура образца, либо скорость ее изменения. Абсолютная погрешность измерения температуры составляла не более 0.5 K при чувствительности 0.1 K во всем диапазоне температур 5–300 K.

Керамические образцы твердых растворов STO–KTO и STO–KNO изготавливались по стандартной керамической технологии [19,20]. В качестве исходных материалов использовались SrCO₃ марки ЧДА и K₂CO₃, Ta₂O₅, Nb₂O₅, TiO₂ марки ОСЧ. Смеси порошков растирались и прессовались в брикеты с небольшой добавкой изопропилового спирта. Предварительный обжиг производился при температуре 1000–1100°C в течение 2 h, при этом проходили первоначальные реакции: удаление CO₂ и образование зародышей с составом искомого твердого раствора. Затем брикеты дробились и растирались. Из полученной шихты при давлении не менее 50 МПа прессовались таблетки диаметром около 10 mm и толщиной 2 mm. Окончательный обжиг в течение часа проводился в платиновых тиглях при температурах 1300–1400°C. Для измерения использовались образцы с плотностью не менее 0.9 от плотности монокристалла (так называемой рентгеновской), а в лучших образцах плотность составляла до 0.96. Перед измерением образцы вырезались в виде пластинок с размером ~ 4 × 4 × 1 mm. Стороны, на которые наносились контакты, шлифовались. В качестве электродов использовалась серебряная паста, вжигаемая в образец при температуре 500°C. Концентрация x в керамических образцах определялась соотношением исходных материалов в шихте и проверялась с учетом рентгеновских данных для постоянной решетки. По данным рентгеноструктурного анализа керамические образцы STO–KTO и STO–KNO при $x \leq 0.15$ были однофазными и имели структуру кубического перовскита.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В керамических образцах твердых растворов STO–KNO с $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$ и STO–KTO с $x = 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2$ и 0.3 были

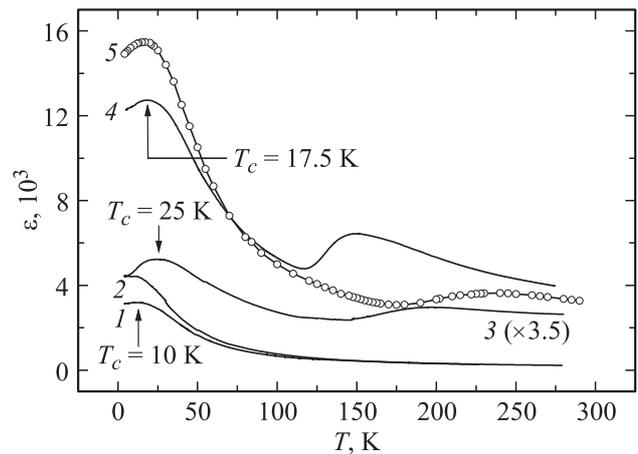


Рис. 1. Зависимость $\varepsilon(T)$ в STO–KNO при различных x на частотах 1 kHz (1–4) и 1 MHz (5). x : 1 — 0.01, 2 — 0, 3 — 0.05. (увеличено в 3.5 раза), 4, 5 — 0.03.

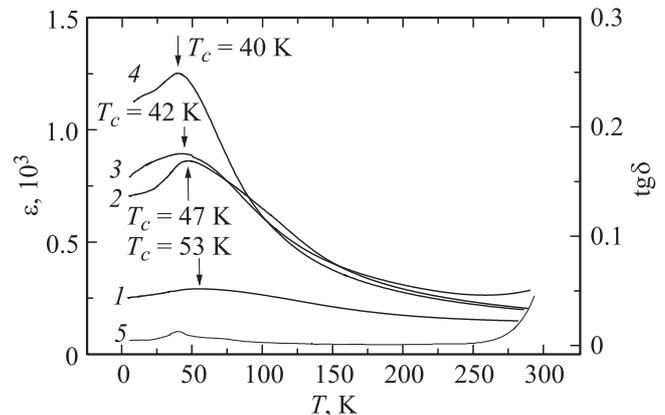


Рис. 2. Зависимости $\varepsilon(T)$ (1–4) и $\operatorname{tg} \delta(T)$ (5) в STO–KNO при различных x на частоте 1 kHz. x : 1 — 0.3, 2 — 0.15, 3, 5 — 0.2, 4 — 0.1.

измерены температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ на частотах 1 kHz и 1 MHz и петли диэлектрического гистерезиса на частоте 50 Hz.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta(T)$ приведены на рис. 1, 2 для твердого раствора STO–KNO и на рис. 3, 4 для STO–KTO. При низких температурах ($T < 50$ K) наблюдается максимум диэлектрической проницаемости, температура и величина которого зависят от концентрации x KNbO₃ (или KTaO₃). В других твердых растворах на основе квантовых параэлектриков [3–11] появление аналогичного низкотемпературного максимума $\varepsilon(T)$ со специфической зависимостью его температуры от концентрации примеси свидетельствовало об индуцированном фазовом переходе в полярное состояние. Поэтому в дальнейшем температуру таких максимумов ε будем обозначать как T_c . При $x < 0.1$ величина T_c практически не зависит от частоты.

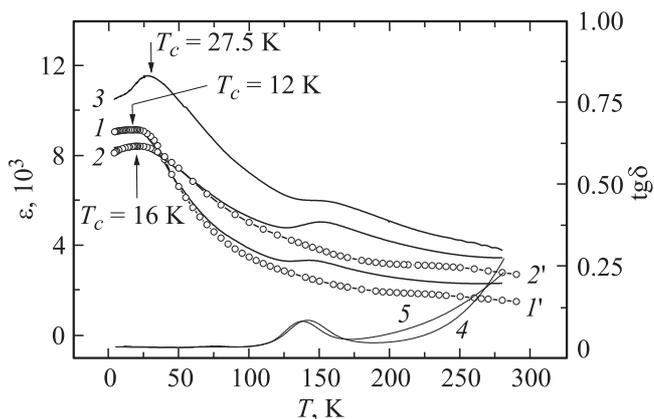


Рис. 3. Зависимости $\varepsilon(T)$ (1, 1', 2, 2', 3) и $\text{tg}\delta(T)$ (4, 5) в STO-KTO при различных x на частотах 1 kHz (1–5) и 1 MHz (1', 2'). x : 1, 1', 5 — 0.01, 2, 2', 4 — 0.02, 3 — 0.05.

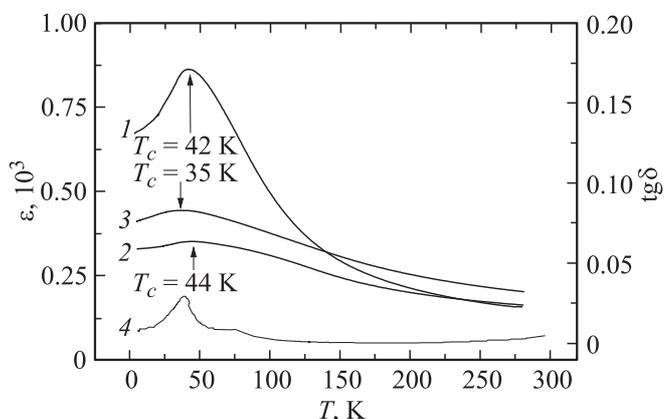


Рис. 4. Зависимости $\varepsilon(T)$ (1–3) и $\text{tg}\delta(T)$ (4) в STO-KTO при различных x на частоте 1 kHz. x : 1, 4 — 0.1, 2 — 0.2, 3 — 0.3.

В области высоких температур (150–250 K) в образцах с $0.01 \leq x \leq 0.05$ наблюдается еще один максимум диэлектрической проницаемости типично релаксационного характера со сдвигом аномалии ε примерно на 100 K в сторону высоких температур при повышении частоты от 1 kHz до 1 MHz. На рис. 5, 6 представлены зависимости T_c от концентрации x в исследованных твердых растворах. При $x < 0.15$ зависимости $T_c(x)$ следуют характерному для систем квантовый параэлектрик–примесь закону изменения температуры индуцированного сегнетоэлектрического фазового перехода с концентрацией примеси [21,22]

$$T_c = A(x - x_c)^{1/2}. \quad (1)$$

Экспериментальные данные согласуются с (1) при $A = 126$ K для STO-KNO и $A = 138$ K для STO-KTO. Значения критических концентраций x_c в обоих твердых растворах оказались одинаковыми: $x_c = 0.007(\pm 0.001)$. На кривой $T_c(x)$ для STO-KTO (рис. 6) также показано значение $T_c = 39$ K для $x = 0.15$ из работы [17]. По данным рентгеноструктурного анализа образцы при

$x > 0.15$ не были однофазными, что может обуславливать немонотонный характер зависимостей $T_c(x)$ при больших x (рис. 5, 6). Измерение петель гистерезиса показало, что при $x > 0.1$ зависимость поляризации от электрического поля $P(E)$ в диапазоне температур 5–300 K в электрических полях до 4 kV/cm является линейной. Аналогичный результат был получен и в работе [17] для STO-KTO с $x = 0.15$ в полях до 15 kV/cm. Измерение петель при $x < 0.1$ было затруднено из-за резкого возрастания проводимости при увеличении электрического поля. Однако при небольших полях зависимость $P(E)$ также была линейной (рис. 7). При повышении напряженности электрического поля E „петли“ приобретали вид (рис. 7), характерный для материалов с нелинейной зависимостью проводимости от электрического поля. Исследования проводимости на постоянном токе показали, что проводимость в изучаемых твердых растворах при $x < 0.1$ носит существенно нелинейный характер. Зависимость плотности тока j от E имеет вид $j = \sigma(T) \cdot E + a(T) \exp[b(T)E]$, где σ , a и b — параметры. Типичный для STO-KTO и STO-KNO

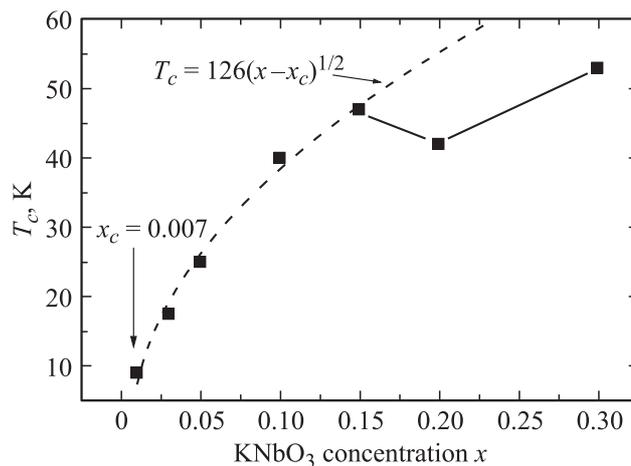


Рис. 5. Зависимость $T_c(x)$ в твердом растворе STO-KNO.

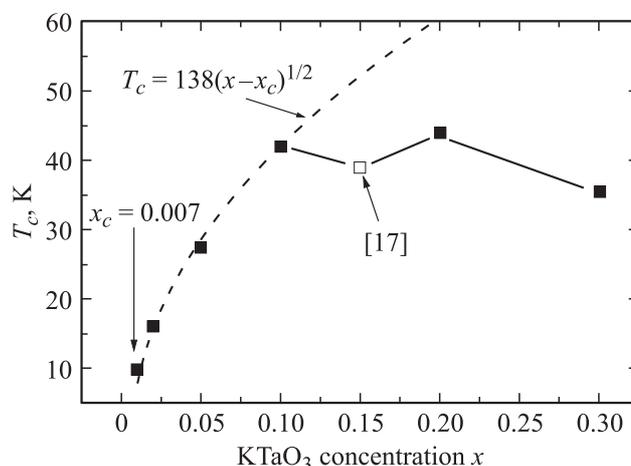


Рис. 6. Зависимость $T_c(x)$ в твердом растворе STO-KTO.

вид зависимости $j(E)$ представлен на рис. 8 на примере STO–KTO. Подобная зависимость характерна при движении носителей через потенциальный барьер, например через p – n -переход или барьер Шоттки, и может быть связана с прыжковой проводимостью [23–26]. В качестве барьера Шоттки могли выступать нанесенные на образец контакты, однако проведенные измерения диэлектрической проницаемости и проводимости на одних и тех же образцах с различными контактами (Ag, амальгама In, графит) показали, что зависимости $\epsilon(T)$ и $j(E)$ имеют одинаковый вид для всех исследованных контактов и способов их нанесения. Таким образом, нелинейность проводимости, по-видимому, отражает объемные свойства исследуемых материалов.

Трудности исследования диэлектрического гистерезиса, отсутствие петель в слабых полях не позволяют сделать однозначный вывод о характере низкотемпературного состояния, связанного с максимумом ϵ при T_c .

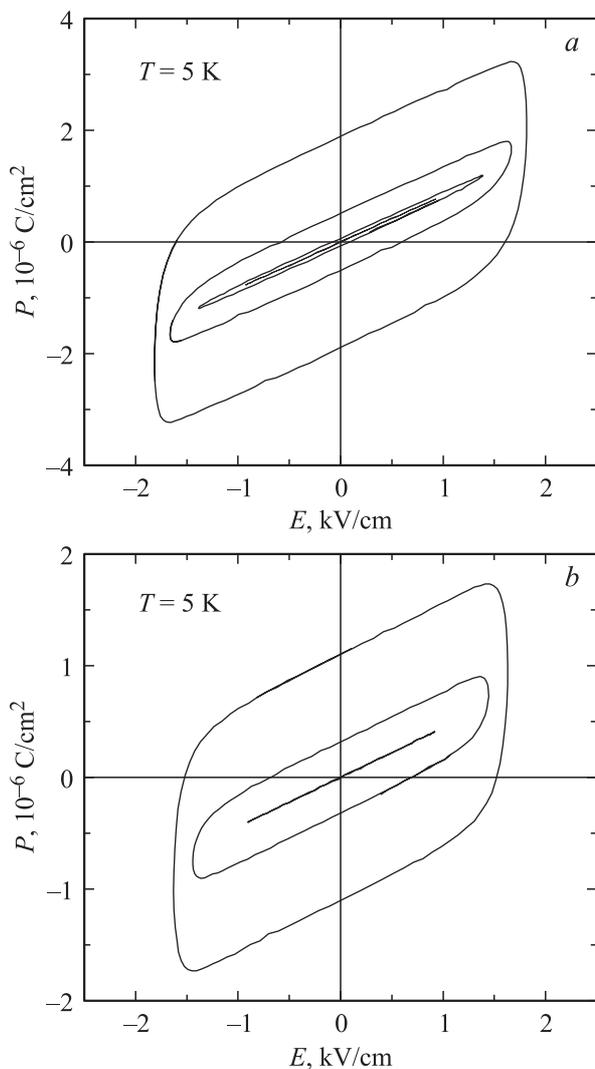


Рис. 7. Зависимости $P(E)$ при различных амплитудах электрического поля в STO–KNO с $x = 0.03$ (a) и STO–KTO с $x = 0.02$ (b).

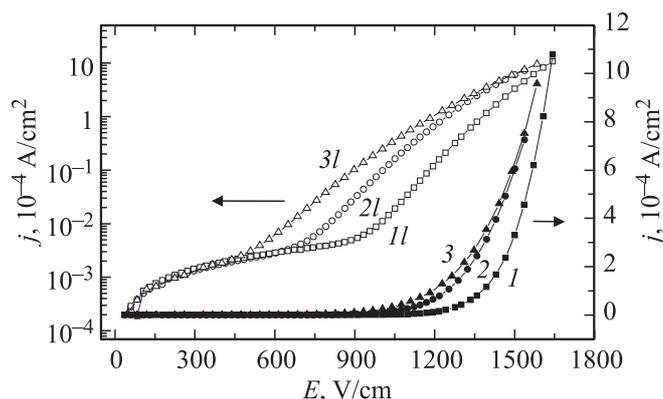


Рис. 8. Зависимости $j(E)$ в STO–KTO с $x = 0.01$ в линейном и логарифмическом (l) масштабах. T, К: 1, 1l — 5, 2, 2l — 45, 3, 3l — 90.

Слабая дисперсия ϵ в окрестности температуры T_c указывает на то, что природа низкотемпературного максимума не релаксационная. При этом зависимость $T_c(x)$ соответствует закону (1), характерному для температуры индуцированного примесями перехода в полярную фазу в квантовом параэлектрике [21,22]. Эти доводы позволяют предположить, что в STO–KNO и STO–KTO с $x > x_c$ при низких температурах образуется полярная фаза без макроскопического дальнего порядка с отличной от нуля поляризацией в нанобластях. Значение критической концентрации $x_c \approx 0.007$ в STO–KNO и STO–KTO в 3.5 раза больше, чем значение $x_c \approx 0.002$ в твердых растворах SrTiO_3 с изовалентным замещением ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ и x_g в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$) [3–7,10,14]. Повышение x_c в системах $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{KNbO}_3$ и $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{KTaO}_3$ резонно связать с подавлением перехода в сегнетоэлектрическое состояние хаотическими электрическими полями направленных случайным образом дипольных моментов, возникающих при зарядовой компенсации неэквивалентных примесей. Полярная фаза при $x > x_c$ из-за влияния хаотических полей может не обладать дальним порядком в макроскопическом масштабе, так как рост радиуса корреляции пространственных флуктуаций параметра порядка при фазовом переходе будет ограничен масштабом неоднородностей хаотического поля. В результате может образоваться состояние с полярными нанобластями с закрепленной в них поляризацией. При достаточно большой подвижности центры, участвующие в зарядовой компенсации, при определенной температуре могут дать наблюдаемый в эксперименте в диапазоне 150–250 К релаксационный вклад в ϵ .

4. Релаксирующие центры

Проанализируем природу возможных комплексов зарядовой компенсации примесей и их роль в формировании диэлектрических свойств твердых растворов

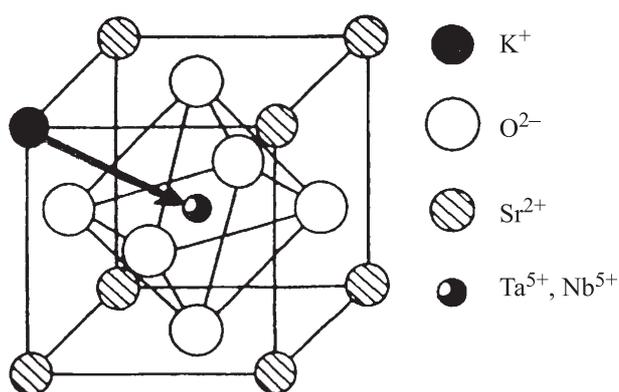


Рис. 9. Элементарная ячейка $SrTiO_3$, в которой Sr^{2+} замещен ионом K^+ , а Ti^{4+} — ионом Ta^{5+} или Nb^{5+} (стрелкой показано направление дипольного момента).

$STO-KTO$ и $STO-KNO$. В обеих системах K^+ замещает Sr^{2+} , а Nb^{5+} (или Ta^{5+}) замещает Ti^{4+} . Если ионы K^+ и Ta^{5+} (Nb^{5+}) расположены в одной элементарной ячейке, то происходит их взаимная зарядовая компенсация с образованием диполя (рис. 9), который может иметь одну из восьми возможных случайных ориентаций вдоль направления типа $\langle 111 \rangle$. В перовскитах ABO_3 каждый атом A -подрешетки имеет восемь ближайших соседей в B -подрешетке, и наоборот. При равномерном распределении примесных ионов в $SrTiO_3$ уже при $x = x_{th} = 0.125 \approx 0.1$ (x_{th} — пороговая концентрация) каждая пара ионов $K^+ - Ta^{5+}$ ($K^+ - Nb^{5+}$) будет находиться в положении ближайших соседей и зарядовая компенсация при $x \geq x_{th}$ будет осуществляться так, как показано на рис. 9. При $x \geq 0.1 \approx x_{th}$ релаксационный максимум практически отсутствует. Это означает, что диполи, образованные комплексами $[K^+ - Ta^{5+}(Nb^{5+})]$, являются „замороженными“ при комнатной и более низких температурах. Такие диполи являются доминирующими центрами зарядовой компенсации при $x \geq 0.1$, они участвуют в формировании хаотических полей, но не вносят вклад в релаксацию.

При малых концентрациях (x существенно меньше 0.1), когда ионы K^+ и Nb^{5+} (Ta^{5+}) находятся относительно далеко друг от друга, для каждого из них становится необходимой локальная компенсация недостаточного или избыточного заряда, которая может реализоваться лишь за счет дефектов решетки: вакансий и дефектов в позиции внедрения (межузельных). Полная зарядовая компенсация в масштабах элементарной ячейки с участием дефектов требует наличия в ячейке двух одинаковых примесных ионов: например, если на два иона K^+ образуется одна вакансия кислорода V_O [$2K_{Sr}^+ - V_O$], а на два иона $Ta^{5+}(Nb^{5+})$ — одна вакансия стронция V_{Sr} [$2Ta_{Ti}^{5+}(2Nb_{Ti}^{5+}) - V_{Sr}$]. Статистическая вероятность этого меньше, чем для образования комплексов $[K^+ - Ta^{5+}(Nb^{5+})]$ с самокомпенсацией примеси. Гораздо вероятнее образование более простых центров с частичной локальной зарядовой компенсацией, таких

как $[K_{Sr}^+ - V_O]$, или состоящих из ионов $Ta^{5+}(Nb^{5+})$ и внедренного кислорода O_i^{2-} [$Ta^{5+}(Nb^{5+}) - O_i^{2-}$], а также простых комплексов с участием дефектов по катионам матрицы $SrTiO_3$. Полная зарядовая компенсация будет осуществляться уже в масштабе нескольких ячеек. Все типы „дефектных“ комплексов образуют диполи, создающие хаотические поля, а те, для которых возможна тепловая реориентация в диапазоне 150–250 К („динамические“ диполи), будут вносить вклад и в диэлектрическую релаксацию. В кислородно-октаэдрических перовскитах вакансии по кислороду обладают большей подвижностью, чем вакансии по катионам [13,19,27,28]. Поэтому при изготовлении керамических образцов в твердых растворах $STO-KTO$ и $STO-KNO$ во время обжига на воздухе при $\sim 1400^\circ C$ комплексам с дефектами по кислороду образовываться легче, и диполи именно таких комплексов будут обладать большей способностью к реориентации за счет перескоков кислорода по эквивалентным позициям (V_O или O_i^{2-}). Реализация этого условия исключает возможность вклада в релаксацию центров типа $[2K_{Sr}^+ - V_O]$ (с двумя одинаковыми примесными ионами в ячейке), так как с учетом электростатических сил при наиболее выгодной структуре таких центров в ней отсутствуют эквивалентные позиции для перескоков кислорода. Резюмируя приведенные выше аргументы, следует ожидать, что в образцах $STO-KTO$ и $STO-KNO$ с концентрацией примеси $0.01 \leq x \leq 0.05$ будут образовываться в небольшом количестве комплексы $[K^+ - Ta^{5+}(Nb^{5+})]$ и значительное число комплексов с дефектами по кислороду типа $[K_{Sr}^+ - V_O]$ или $[Ta^{5+}(Nb^{5+}) - O_i^{2-}]$. Термоактивационные прыжки ионов кислорода по вакансиям или позициям внедрения вокруг катионов в таких комплексах и являются причиной наблюдаемой диэлектрической релаксации. Число и тех и других центров зарядовой компенсации должно зависеть от термической обработки образцов. При медленном снижении температуры от высокой температуры обжига образцов доля центров типа $[K_{Sr}^+ - V_O]$ от центров $[K^+ - Ta^{5+}(Nb^{5+})]$ должна быть меньше, чем при быстром охлаждении (закалке). Следовательно, при закалке число центров $[K^+ - Ta^{5+}(Nb^{5+})]$, которые могли бы образовываться в результате электростатического взаимодействия при медленном охлаждении, должно уменьшаться, а доля центров типа $[K_{Sr}^+ - V_O]$ — возрастать. Для проверки этого была проведена закалка образцов $STO-KTO$ с $x = 0.01$ и $STO-KNO$ с $x = 0.03$. Образцы выдерживались при температуре $1400^\circ C$ в течение часа, а затем спонтанно охлаждались при комнатной температуре на воздухе. Эту процедуру можно назвать „мягкой закалкой“ (в отличие от закалки, когда образцы охлаждаются на специально охлаждаемой металлической поверхности). Оказалось, что закалка значительно усиливает релаксацию (рис. 10). Одновременно с этим почти в 3 раза увеличивается значение диэлектрической проницаемости при $T > 200$ К. Таким образом, в результате закалки концентрация „динамических“ ди-

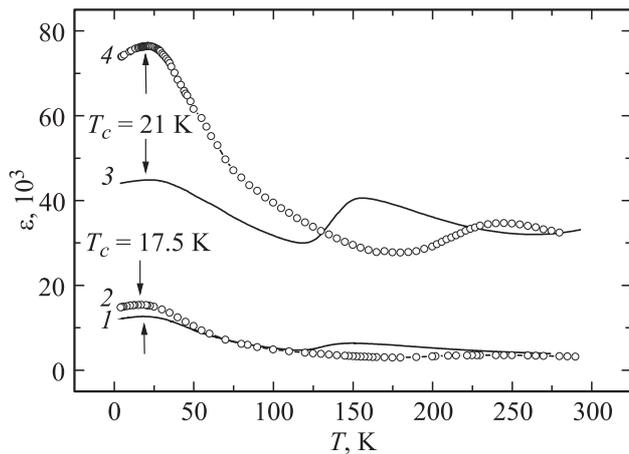


Рис. 10. Зависимости $\varepsilon(T)$ в STO-KNO с $x = 0.03$ до (1, 2) и после (3, 4) закалки. 1, 3 — на частоте 1 kHz, 2, 4 — на частоте 1 MHz.

полей типа $[K_{Sr}^+ - V_O]$ увеличилась, а „замороженных“ $[K^+ - Ta^{5+}(Nb^{5+})]$ уменьшилась. Температура T_c после закалки возросла примерно на 3 K (рис. 10), что указывает на важную роль хаотических полей „замороженных“ дипольных моментов в подавлении перехода в полярное состояние. При закалке резко возрастает и величина ε при низких температурах (рис. 10). Это также свидетельствует о том, что жестко закрепленные диполи $[K^+ - Ta^{5+}(Nb^{5+})]$ стало меньше и хаотические поля после закалки в основном создаются „динамическими“ диполями, которые более подвижны. На рис. 10 представлены диэлектрические измерения до и после закалки для STO-KNO с $x = 0.03$. Для STO-KTO с $x = 0.01$ закалка приводит к аналогичным результатам. Эти эксперименты подтверждают предлагаемые модели центров зарядовой компенсации.

Рассмотрим вопрос о параметрах, характеризующих реориентирующиеся центры. В работах [13, 28] диэлектрическая релаксация, подобная релаксации в наших системах, была исследована в твердых растворах $SrTiO_3 - SrMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ и $SrTiO_3 - SrSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$. Было показано, что их релаксационные свойства описываются моделью Дебая с соотношением Аррениуса для времени релаксации $\tau = \tau_0 \exp(U/kT)$, где U — энергия активации для переориентации релаксирующих центров. Обработка наших экспериментальных данных в рамках этой модели аналогично [13, 28] дает для STO-KTO и STO-KNO оценку $U = 0.25$ eV, $\tau_0 = 10^{-12}$ s. В модели, предлагаемой в настоящей работе, релаксация определяется перескоками кислорода по двенадцати положениям вокруг иона K^+ или по шести вокруг $Ta^{5+}(Nb^{5+})$. Обратное время релаксации $\tau_0^{-1} = \omega_0$ в рассматриваемой модели должно быть порядка дебаевских частот, поэтому значение $\tau_0 \approx 10^{-12}$ s представляется разумным. Значение $U = 0.25$ eV для энергии активации при движении ионов кислорода вблизи дефекта (именно вблизи дефекта, как в нашем случае) в кислородно-

октаэдрических перовскитах представляется вполне разумным. Так, энергия активации для движения межузельного кислорода O_i^{2-} для центра $Fe^{3+} - O_i^{2-}$ в $KTaO_3$ составляет ~ 0.34 eV [27], а энергия активации для движения ионов кислорода в центре $Ca^{2+} - V_O$ в $KTaO_3$ оказывается совсем незначительной: $U = 0.08$ eV [29].

Полученные данные по диэлектрической релаксации в $(1-x)SrTiO_3 - xKTaO_3$ и $(1-x)SrTiO_3 - xKNbO_3$ хорошо согласуются с результатами исследования диэлектрической релаксации в системах $SrTiO_3 - SrMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ и $SrTiO_3 - SrSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ [13, 28], где также рассматривалась модель локальной компенсации. В [13] наряду с этой моделью рассматривалась возможность объяснения гигантской диэлектрической релаксации максвелл-вагнеровским механизмом релаксации [30], который возникает в неоднородных диэлектриках вследствие накопления свободных зарядов на поверхностях раздела компонентов. Такой вклад возможен в исследованных нами керамических материалах и, скорее всего, существует. Выделить вклад максвелл-вагнеровского механизма на основе проведенных исследований не представляется возможным. Однако наличие пороговой концентрации $x_{th} \approx 0.1$, при которой релаксационные максимумы в STO-KNO и STO-KTO исчезают, и эксперименты с закалкой подтверждают модель локальной компенсации и позволяют сделать вывод в пользу этой модели для объяснения экспериментальных данных.

5. Заключение

Подводя итоги работы, можно сделать следующие выводы.

На основе диэлектрических исследований получены фазовые диаграммы и определены значения критических концентраций x_c новых твердых растворов на основе $SrTiO_3$ с гетеровалентным замещением $(1-x)SrTiO_3 - xKNbO_3$ и $(1-x)SrTiO_3 - xKTaO_3$. Показано, что особенности поведения твердых растворов $SrTiO_3$ с неизовалентным замещением по сравнению с изовалентными можно связать с подавлением перехода в полярное состояние хаотическим полем дипольных моментов, возникающих при зарядовой компенсации неизовалентной примеси. Предложена модель комплексов зарядовой компенсации.

Авторы благодарят Н.В. Зайцеву за проведение рентгеноструктурного анализа образцов, а О.Е. Квятковского, В.К. Ярмаркина и В.А. Трепакова за обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] K.A. Muller, H. Burkard. Phys. Rev. B **19**, 3593 (1979).
- [2] W. Zhong, D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **53**, 5047 (1996).
- [3] О.Е. Квятковский. ФТТ **43**, 1345 (2001).
- [4] U. Bianchi, J. Dec, W. Kleemann, J.G. Bednorz. Phys. Rev. B **51**, 8737 (1995).

- [5] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Syrnikov, E.A. Tarakanov. *Phys. Rev. B* **52**, 3151 (1996).
- [6] М.Е. Гужва, В. Клеemann, В.В. Леманов, П.А. Марковин. *ФТТ* **39**, 704 (1997).
- [7] М.Е. Гужва, В.В. Леманов, П.А. Марковин. *ФТТ* **43**, 2058 (2001).
- [8] R. Wang, Y. Inaguma, M. Itoh. *Mater. Res. Bull.* **36**, 1693 (2001).
- [9] C. Menoret, J.M. Kim, M. Dunlop, H. Dammark, O. Hernandez. *Phys. Rev. B* **65**, 224 104 (2002).
- [10] В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, Е.А. Тараканов. *ФТТ* **39**, 714 (1997).
- [11] М.Е. Гужва, В.В. Леманов, Р.А. Марковин, Т.А. Шаплигина. *Ferroelectrics* **218**, 93 (1998).
- [12] В.В. Леманов, А.В. Сотников, Е.П. Смирнова, М. Weihnacht, W. Häbler. *ФТТ* **41**, 1091 (1999).
- [13] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht. *ФТТ* **44**, 1948 (2002).
- [14] О.Е. Квятковский. *ФТТ* **44**, 1087 (2002).
- [15] Е.П. Смирнова, А.В. Сотников, Н.В. Зайцева, М. Weihnacht, В.В. Леманов. *ФТТ* **50**, 119 (2008).
- [16] Е.П. Смирнова, А.В. Сотников, Н. Schmidt, Н.В. Зайцева, М. Weihnacht. *ФТТ* **51**, 2348 (2009).
- [17] В.В. Леманов, В.А. Трепаков, П.П. Сырников, М. Савинов, Л. Ястрабик. *ФТТ* **39**, 1838 (1997).
- [18] В.А. Трепаков, В.С. Вихнин, П.П. Сырников, Ф. Смутный, М. Савинов, Л. Ястрабик. *ФТТ* **39**, 2040 (1997).
- [19] Ф. Ионе, Д. Ширане. *Сегнетоэлектрические кристаллы*. Мир, М. (1965). 555 с.
- [20] Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. *Пьезоэлектрическая керамика*. Наука, М. (1974). 288 с.
- [21] В.Е. Vugmeister, M.D. Glinchuk. *Rev. Mod. Phys.* **62**, 993 (1990).
- [22] U.T. Höchli, K. Knorr, A. Loidl. *Adv. Phys.* **39**, 405 (1990).
- [23] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела*. Наука, М. (1978). 792 с.
- [24] В.М. Фридкин. *Сегнетоэлектрики-полупроводники*. Наука, М. (1976). 408 с.
- [25] S.K. Dey, J.-J. Lee, P. Alluri. *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 3142 (1995).
- [26] M. Sayer, A. Mansingh, A.K. Arora, A. Lo. *Integr. Ferroelectrics* **1**, 129 (1992).
- [27] Л.С. Сочава, В.Э. Бурсиан, А.Г. Раздобарин. *ФТТ* **42**, 1595 (2000).
- [28] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, A.V. Sotnicov, M. Weihnacht. *Appl. Phys. Lett.* **1**, 4205 (2000).
- [29] G.A. Samara, L.A. Boatner. *Phys. Rev. B* **61**, 3889 (2000).
- [30] А.Р. Хиппель. *Диэлектрики и волны*. ИЛ, М. (1960). 440 с.