

Полярное состояние в твердом растворе  $\text{SrTiO}_3\text{--KTaO}_3$ 

© В.В. Леманов, В.А. Трепаков, П.П. Сырников, М. Савинов\*, Л. Ястрабик\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия\* Институт физики Чешской академии наук,  
18040 Прага 8, Чешская республика

(Поступила в Редакцию 18 апреля 1997 г.)

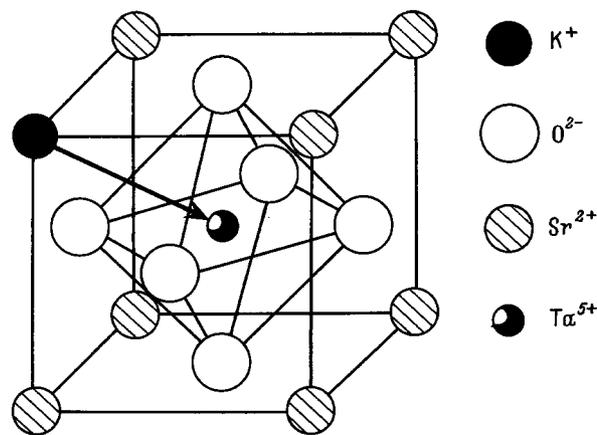
Исследовались диэлектрические свойства керамических образцов твердого раствора  $0.85\text{SrTiO}_3\text{--}0.15\text{KTaO}_3$ . В температурной зависимости диэлектрической проницаемости наблюдались максимумы с сильной частотной дисперсией, которая описывается законом Фогеля–Фульчера с характерной температурой  $T_g = 26$  К. Обнаруженные особенности связаны, по-видимому, с переходом в полярное стеклоподобное состояние.

Известно, что введение небольшого количества примесей в потенциальный сегнетоэлектрик  $\text{SrTiO}_3$  инициирует сегнетоэлектрический фазовый переход, который в чистом  $\text{SrTiO}_3$  подавлен квантовыми флуктуациями [1]. В настоящее время проведены исследования фазовых переходов в  $\text{SrTiO}_3$  с добавками двухвалентных металлов  $\text{Ca}^{2+}$  [2],  $\text{Ba}^{2+}$  [3] и  $\text{Pb}^{2+}$  [4]. Показано, что при относительно малой концентрации  $x$  двухвалентных металлов температура перехода в полярное состояние изменяется по закону  $T_c = A(x - x_c)^{1/2}$ , где  $x_c$  — критическая концентрация (квантовый предел). Для всех трех исследованных примесей критическая концентрация примерно одинакова и составляет  $x_c = 0.002$  [5]. При больших значениях  $x$  температура сегнетоэлектрического фазового перехода зависит от  $x$  по линейному закону [5]  $T_c = (T_{c1} - T_0)x + T_0$ , где  $T_{c1}$  — температура сегнетоэлектрического перехода во втором компоненте твердого раствора, а  $T_0$  — температура Кюри–Вейсса для  $\text{SrTiO}_3$ , составляющая  $\sim 40$  К. Рассматриваемые примесные ионы занимают позиции А в структуре перовскита. Представляет интерес исследовать и другие виды примесей: четырехвалентные ионы примеси в положениях В и гетеровалентные ионы примеси, которые занимают одновременно положения А и В и осуществляют тем самым взаимную компенсацию [6]. Примером такой системы, которая и является объектом исследования в настоящей работе, может быть твердый раствор  $\text{SrTiO}_3\text{--KTaO}_3$ . В этом твердом растворе на основе  $\text{SrTiO}_3$  ион  $\text{K}^+$  замещает  $\text{Sr}^{2+}$ , а ион  $\text{Ta}^{5+}$  замещает  $\text{Ti}^{4+}$ , так что происходит взаимная компенсация зарядов. При этом наиболее вероятным представляется размещение примесных ионов в положениях ближайших соседей, а образующийся при этом диполь  $\text{K}^+\text{--Ta}^{5+}$  может иметь одну из восьми возможных ориентаций типа  $\langle 111 \rangle$  (рис. 1). При низких температурах такие диполи практически полностью заморожены. Действительно, частота реориентации диполей определяется выражением  $\nu = \nu_0 \exp(-U/kT)$ , и при типичных значениях  $\nu_0 = 10^{12}$  Hz и  $U = 0.5$  eV имеем  $\nu = 10^{-8}$  Hz при  $T = 100$  К.

Таким образом, при исследовании системы  $\text{SrTiO}_3\text{--KTaO}_3$  возникают по крайней мере два вопроса: 1) может ли добавление одного потенциального

сегнетоэлектрика ( $\text{KTaO}_3$ ) к другому ( $\text{SrTiO}_3$ ) инициировать в последнем сегнетоэлектрический фазовый переход; 2) какова специфика поведения такой системы, содержащей замороженные диполи. Отметим здесь же, что ранее эта система исследовалась Веничевым и др. [7], однако полученные результаты и их интерпретация представляются спорными.

В настоящей работе проведены исследования диэлектрических свойств керамических образцов только одного состава твердого раствора  $0.85\text{SrTiO}_3\text{--}0.15\text{KTaO}_3$ . Образцы изготавливались по обычной керамической технологии из особо чистых химических реактивов  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Обжиг образцов проводился при температуре  $1350^\circ\text{C}$ . По данным рентгеноструктурного анализа образцы были однофазными со структурой перовскита и с параметром кристаллической решетки, равным  $3.918$  Å. При параметрах решетки  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{KTaO}_3$ , равных  $3.905$  и  $3.989$  Å соответственно, и при линейной концентрационной зависимости параметра решетки, как это имеет место, например, для  $\text{SrTiO}_3\text{--BaTiO}_3$  [3], получаем что для указанного состава параметр решетки должен составлять  $3.917$  Å, что согласуется с экспериментальным значением.



**Рис. 1.** Ячейка  $\text{SrTiO}_3$ , в которой ион  $\text{Sr}^{2+}$  замещен на ион  $\text{K}^+$ , а ион  $\text{Ti}^{4+}$  — на ион  $\text{Ta}^{5+}$ . Стрелка обозначает диполь, образованный недостаточным и избыточным зарядами ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Ta}^{5+}$  соответственно.

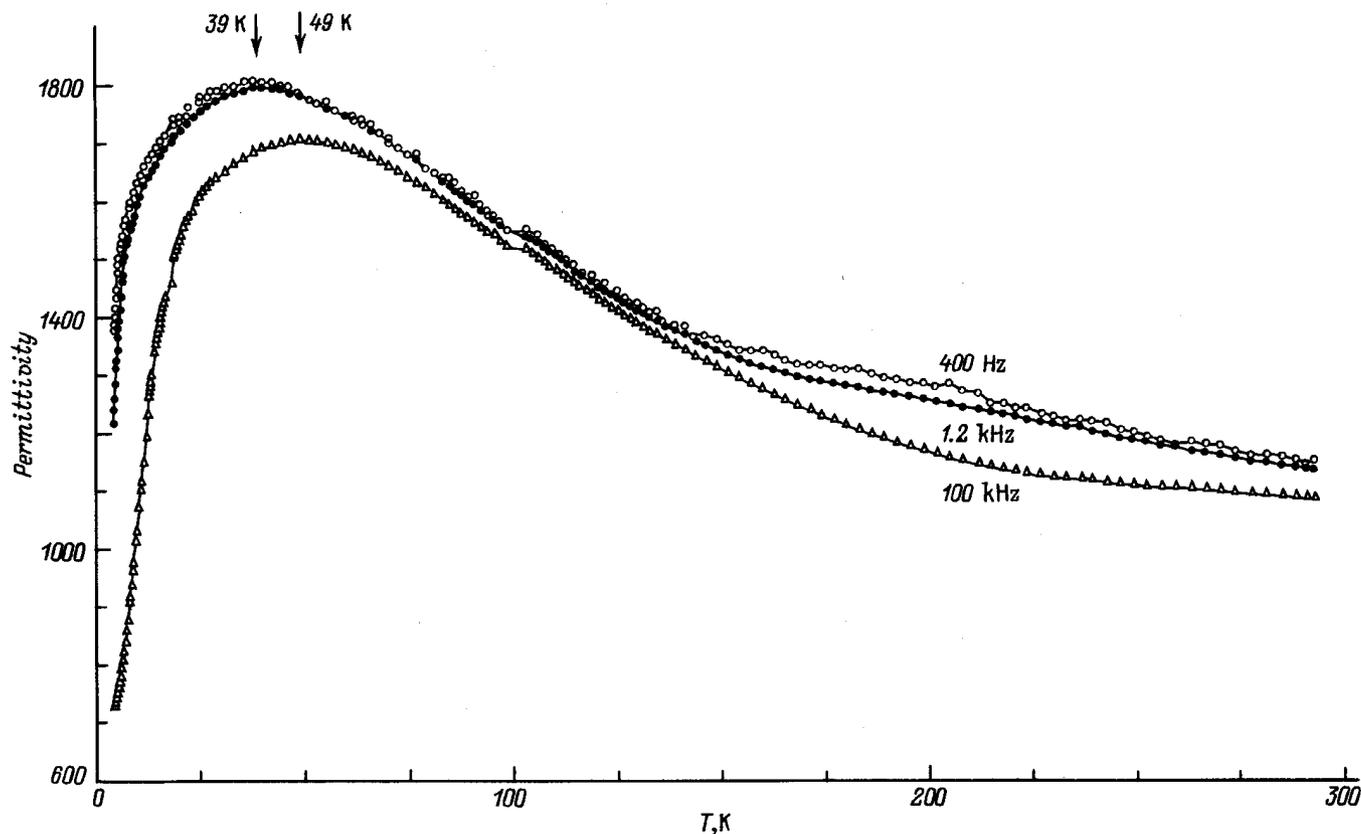


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамики  $0.85\text{SrTiO}_3-0.15\text{KTaO}_3$  на частотах 400 Hz, 1.2 kHz и 100 kHz.

Измерения диэлектрической проницаемости выполнялись с помощью измерителя импедансов 4192A LF Hewlett-Packard в диапазоне частот от 400 Hz до 1 MHz, для регистрации петель сегнетоэлектрического гистерезиса использовалась модифицированная схема Сойера-Тауэра на частоте 50 Hz. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости измерялись в интервале температур от 4.2 до 300 K.

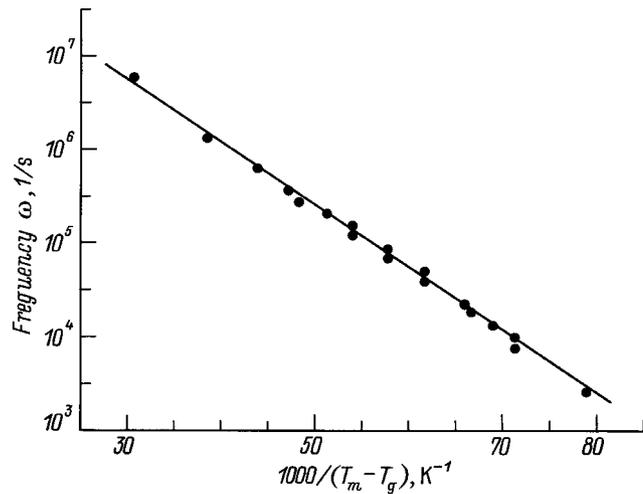
На рис. 2 приведена температурная зависимость диэлектрической проницаемости для трех разных частот. Как видно из этого рисунка, при температуре  $T_m$  около 40 K наблюдается максимум диэлектрической проницаемости, что свидетельствует, по-видимому, о переходе в полярное состояние. Отметим, что указанное значение температуры  $T_m$  примерно соответствует линейному закону для концентрационной зависимости температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в твердом растворе двух потенциальных сегнетоэлектриков  $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{KTaO}_3$  с температурами Кюри-Вейсса  $T_{01}$  и  $T_{02}$

$$T_c = T_{01}(1-x) + T_{02}x,$$

где, согласно литературным данным [8], температуры  $T_{01}$  и  $T_{02}$  составляют около 40 и 13 K соответственно. Такой закон должен выполняться для средних значений  $x$ , и

для  $x = 0.15$  приведенное соотношение дает  $T_c = 36$  K, что разумно согласуется с экспериментальной величиной  $T_m$ . По аналогии с двухвалентными примесями в А-положениях [5] для температуры  $T_c$  можно ожидать зависимости типа  $(x-x_c)^{1/2}$  и  $(x_c-x)^{1/2}$  при малых и больших  $x$  соответственно.

Как показывает анализ экспериментальных результатов, в относительно широком интервале температур (150–70 K при  $T > T_m$  и 10–4.2 K при  $T < T_m$ ) диэлектрическая проницаемость следует закону Кюри-Вейсса  $C/(T-T_0)$ , где  $T_0 < 0$ , а отношение коэффициентов  $C$  при  $T < T_m$  и  $T > T_m$  составляет около 10, что, казалось бы, свидетельствует о фазовом переходе первого рода. Однако отсутствие гистерезиса в температурной зависимости диэлектрической проницаемости не позволяет сделать такого вывода. Оказалось также, что петли сегнетоэлектрического гистерезиса в электрических полях до 15 kV/cm отсутствуют. Отсутствие петель в принципе может быть связано с большими значениями коэрцитивных полей. Вместе с тем относительно сильная частотная дисперсия диэлектрической проницаемости ( $T_m = 39$  K при 400 Hz и  $T_m = 58$  K при 1 MHz) позволяет предположить наличие стеклоподобного поведения. Это предположение подтверждается тем, что данные по частотной дисперсии удовлетворительно описываются



**Рис. 3.** Зависимость частоты  $\omega$  от обратной температуры  $1/(T_m - T_g)$  ( $T_m$  — температура максимума диэлектрической проницаемости). Прямая линия соответствует соотношению Фогеля–Фульчера  $\omega = \omega_0 \exp(-U/k(T - T_g))$  при  $T_g = 26$  К,  $U = 0.013$  эВ и  $\omega_0 = 5 \cdot 10^8$  с $^{-1}$ .

соотношением Фогеля–Фульчера (рис. 3)

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

при  $T_g = 26$  К,  $U = 0.013$  эВ и  $\omega_0 = 5 \cdot 10^8$  с $^{-1}$ .

Как следует из рис. 2, в температурной зависимости диэлектрической проницаемости наблюдается еще одна область дисперсии при температурах выше 150 К. Другая особенность состоит в очень большом значении диэлектрической проницаемости (свыше 1000) при комнатной температуре.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения полярного состояния в твердом растворе двух потенциальных сегнетоэлектриков, в которых основные ионы замещаются гетеровалентными ионами одновременно в положениях *A* и *B*. Переход в полярное состояние при этом происходит таким же образом, как для случая малых концентраций изовалентных примесных ионов, например ионов  $\text{Ba}^{2+}$  в  $\text{SrTiO}_3$  [3], т.е. наблюдаются максимум в температурной зависимости диэлектрической проницаемости и сильная частотная дисперсия диэлектрической проницаемости. С другой стороны, такие особенности, как закон Кюри–Вейсса с отрицательно температурой Кюри–Вейсса, и по крайней мере две области дисперсии диэлектрической проницаемости и большое ее значение при высоких температурах могут быть связаны со спецификой исследованного твердого раствора, содержащего замороженные диполи со случайной ориентацией. Дальнейшие исследования в этом направлении необходимо провести для всего возможного диапазона значений  $x$ . Представляет также интерес изучить влияние на фазовые переходы различного распределения неизовалентных примесных ионов. Это распределение можно контролировать отжигом и

закалкой образцов с высокой температуры или путем приложения электрического поля при высоких температурах для создания упорядоченной структуры примесных диполей, которая может быть заморожена при низких температурах.

Авторы признательны П.А. Марковину за полезные обсуждения.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 96-02-17822).

## Список литературы

- [1] K.A. Müller, H. Burkard. Phys. Rev. **B19**, 3593 (1979).
- [2] J.G. Bednorz, K.A. Müller. Phys. Rev. Lett. **52**, 2289 (1984).
- [3] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Syrnikov, E.A. Tarakanov. Phys. Rev. **B54**, 315 (1996).
- [4] В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, Е.А. Тараканов. ФТТ **39**, 4, 714 (1997).
- [5] В.В. Леманов. ФТТ **39**, 9, 1645 (1997).
- [6] В.В. Леманов, Н.В. Зайцева, Е.П. Смирнова, П.П. Сырников. ФТТ **37**, 6, 1854 (1995).
- [7] Ю.Н. Веневцев, Е.Д. Политова, С.А. Иванов. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титана бария. М. (1985). 256 с.
- [8] M.E. Lines, A.M. Glass. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Clarendon Press, Oxford (1977).