

Диэлектрическая проницаемость и фазовые переходы в системе $\text{SrTiO}_3\text{--KTaO}_3$

© В.А. Трепаков, В.С. Вихнин, П.П. Сырников, Ф. Смутный*, М. Савинов*, Л. Ястрабик*

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

* Институт физики Академии наук Чешской Республики,
18040 Прага 8, Чешская Республика

(Поступила в Редакцию 25 апреля 1997 г.)

В твердом растворе $(\text{SrTiO}_3)_{0.85}\text{--}(\text{KTaO}_3)_{0.15}$ обнаружено необычное поведение диэлектрической проницаемости и потерь в области температур $5\div 300$ К и частот 100 Hz– 1 MHz. Диэлектрическая проницаемость обнаруживает широкий максимум в области 40 К, подчиняющийся закону Кюри–Вейсса на высокотемпературном крыле, и наличие низкотемпературных релаксационных вкладов. При этом, хотя в области $T > 40$ К система ведет себя как вполне эргодичная, однородно упорядочивающаяся, с понижением температуры однородное полярное упорядочение сменяется двумя низкотемпературными фазовыми переходами в стеклоподобное состояние. В качестве механизма диэлектрической релаксации и наблюдаемых фазовых превращений рассматриваются реориентации и упорядочение в системе электронных и дырочных поляронов, образующихся в процессе зарядовой компенсации случайно распределенных в подрешетках гетеровалентных ионов Sr^{2+} , K^+ и Ti^{4+} , Ta^{5+} .

Необычные свойства и фазовые переходы (ФП) номинально чистых и допированных титаната стронция SrTiO_3 и танталата калия KTaO_3 активно исследуются. Сами по себе SrTiO_3 и KTaO_3 являются модельными представителями семейства ABO_3 окислов со структурой типа перовскита с кубической симметрией ($O_h^1, m3m$) [1]. KTaO_3 (постоянная решетки $a_0 = 3.9885$ Å) сохраняет симметрию O_h^1 по крайней мере до 80 мК [2]. SrTiO_3 ($a_0 = 3.9051$ Å) испытывает антиферродисторсный ФП ($O_h^1 \rightarrow D_{4h}^{18}$) при $T \approx 110$ К. Оба материала являются ярко выраженными виртуальными (потенциальными) сегнетоэлектриками типа смещения, или, как их еще называют, "квантовыми параэлектриками", величина и температурная зависимость диэлектрической проницаемости которых ϵ' определяется наличием низкочастотной TO -мягкой фононной моды, следуя соотношению Лиддана–Сакса–Теллера. С понижением температуры частота мягкой моды уменьшается и диэлектрическая восприимчивость возрастает с экстраполяционной температурой Кюри $T_C \approx 17\text{--}40$ К (по данным разных авторов, например, [1,3]) для SrTiO_3 и 1 К для KTaO_3 [4]. Однако ниже 40 К для SrTiO_3 и ниже 20 К для KTaO_3 смягчение TO -моды практически прекращается, восприимчивость насыщается, не достигая максимума, и оба материала остаются параэлектриками, переходя в "квантовое параэлектрическое" состояние, где принято считать, что полярное упорядочение дестабилизируется квантовыми флюктуациями. Будучи допированными подходящими добавками (по сути, твердые растворы с участием KTaO_3 или SrTiO_3), виртуальные сегнетоэлектрики демонстрируют появление многообразных еще не вполне ясных и активно исследуемых "multi-scale ordering"-эффектов от неоднородного упорядочения в системе дипольных медленно релаксирующих примесей и дипольного стекла, до однородного сегнетоэлектрического состояния (см., например, [3,5–9] и литературу в них). Вместе с тем, свойства твердых растворов непосредственно

$\text{SrTiO}_3\text{--KTaO}_3$, как и сама возможность получения нового сегнетоэлектрика или антисегнетоэлектрика из двух параэлектриков со структурой перовскита (за исключением, пожалуй, работ посвященных твердым растворам $\text{SrTiO}_3\text{--CaTiO}_3$ (например, [3,10])) практически не изучались. Нам известны лишь сообщения [11,12], где была предпринята попытка исследовать фазовую диаграмму $\text{SrTiO}_3\text{--KTaO}_3$. Однако результаты [11,12] трудно признать убедительными.

Твердые растворы $\text{SrTiO}_3\text{--KTaO}_3$ интересны еще и потому, что позиции A -подрешетки перовскитной структуры в этом случае могут быть заняты случайно распределенными гетеровалентными ионами Sr^{2+} и K^+ , а B -подрешетки — ионами Ti^{4+} и Ta^{5+} . В этом случае зарядовая компенсация происходит сразу по обеим подрешеткам, сопровождаясь возникновением реориентируемых и "встроенных" постоянных диполей (типа рассматриваемой в [8] системы жестких нереоориентируемых диполей $\text{K}^+\text{--Ta}^{5+}$ в $\text{BaTiO}_3\text{--KTaO}_3$) и связанных с ними внутренних случайных полей. Таким образом, свойства системы могут испытывать существенное влияние релаксационных вкладов и внутренних случайных полей.

В настоящей работе приводятся результаты синтеза и исследования диэлектрических свойств твердого раствора $(\text{SrTiO}_3)_{0.85}\text{--}(\text{KTaO}_3)_{0.15}$. Обнаружены новые фазовые переходы, природа которых обсуждается. Некоторые из наших результатов по этой системе опубликованы ранее [13].

1. Образцы и техника эксперимента

Образцы изготавливались по обычной керамической технологии [14,15] с дополнительной конечной термообработкой в зеркально-отражательной печи. Смесь исходных мелкодисперсных порошков SrCO_3 и K_2CO_3 марки ОСЧ (11-2), TiO_2 (ОСЧ 5-2), Ta_2O_5 (ОСЧ 7-3)

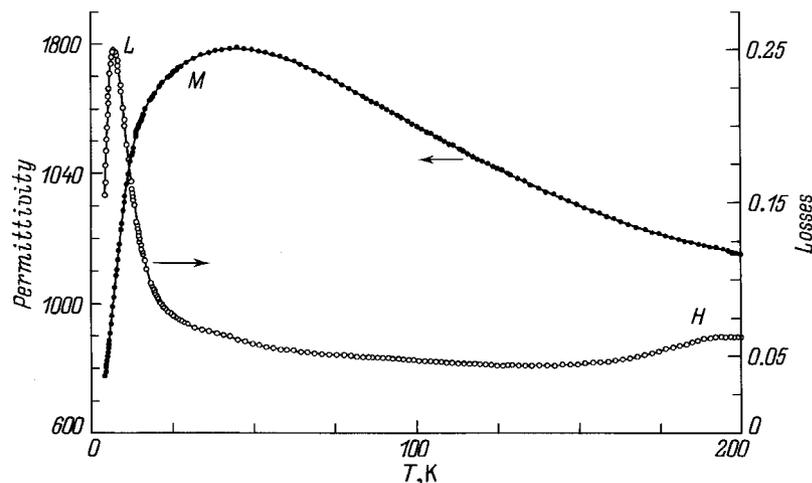


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса потерь на частоте 43.5 kHz для $(\text{SrTiO}_3)_{0.85}(\text{KTaO}_3)_{0.15}$.

обжигались в течение 17 h в печи при температуре 1200°C на воздухе. Приготовленная таким образом шихта перетиралась и затем из нее прессовались цилиндры диаметром 7 mm и длиной 80 mm, которые подвергались повторному обжигу при температуре около 1350°C на воздухе. Окончательный обжиг образцов проводился в зеркально-отражательной печи при температуре около 1400°C в атмосфере кислорода.

Рентгеноструктурный анализ образца, выполненный на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с использованием излучения CuK_α (38 kV, 18 mA), показал хорошо сформированную кубическую структуру типа перовскита с постоянной решетки $a_0 \approx 3.918 \pm 0.002 \text{ \AA}$, что отвечает линейному закону Vegarda для соединения $0.85 \text{ SrTiO}_3\text{--}0.15 \text{ KTaO}_3$.

Использованные в экспериментах образцы изготавливались в виде тонких пластин с золото-платиновыми напыленными электродами. Измерения комплексной диэлектрической проницаемости и петель диэлектрического гистерезиса выполнялись на автоматизированной установке, управляемой IBM PC, в диапазоне частот 100 Hz–1 MHz с помощью анализатора 4192 LF Hewlett-Packard Impedance Analyzer при амплитудном значении измерительного переменного поля 100 V/cm и модифицированным методом Сойера–Тауэра на частоте 50 Hz в полях вплоть до 14 kV/cm. Образцы помещались в проточный He-криостат. Циклические температурно-частотные измерения в диапазоне 4.2–300 K проводились со скоростью изменения температуры $\sim 10 \text{ mK/s}$.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' и потерь, измеренные в процессе охлаждения на частоте $f = 43.5 \text{ kHz}$. Полученная величина ϵ' при комнатной

температуре оказалась около 1100, т.е. достаточно большой относительно ≈ 300 для SrTiO_3 и 243 для KTaO_3 . Однако наиболее замечательной особенностью является увеличение диэлектрической проницаемости, достигающей ≈ 1800 , с понижением температуры в области M широкого (порядка 100 K) максимума при $\approx 43 \text{ K}$. При этом, по отношению к температуре максимума, величина ϵ' в низкотемпературной области заметно ниже, чем в высокотемпературной, что свидетельствует о наличии ФП и насыщении величины спонтанной поляризации. Потери имеют выраженный в области L максимум при 7.3 K и особенности в температурном поведении в области M максимума и в области 180 K.

Выше температуры, соответствующей основному M -максимуму, примерно от 69 до 150 K, диэлектрическая проницаемость следует соотношению $\epsilon' = B + C/(T - T_0)^n$ (рис. 2) с параметрами $n = 0.999$, $C' = 4.7 \cdot 10^5 \text{ K}$, $B = -2.5$, $T_0 = 200 \text{ K}$. Таким образом, наблюдается необычная картина. На высокотемпературном параэлектрическом крыле система ведет себя как однородная, эргодическая, практически следуя соотношению Кюри–Вейсса для фазовых переходов первого рода (ФП I, отклонения в области $T > 150 \text{ K}$ связаны с наличием H -области). При этом относительно исходных SrTiO_3 и KTaO_3 ФП как бы сильно сдвинут в область "отрицательных" температур. Однако величина $T_{\epsilon'_{\max}} - T_0$ велика, а полученная большая ширина температурного максимума характерна, скорее, для релаксоров, т.е. для неэргодичных неоднородных систем. Как видно из рис. 2 ниже температуры M -максимума ни "закон двойки", ни "закон восьмерки" для температурного поведения диэлектрической проницаемости, свойственных для ФП второго и первого рода соответственно, не выполняются и восприимчивость очень резко падает к низким температурам. При этом температурный гистерезис ϵ' , свойственный ФП I, и петли диэлектрического

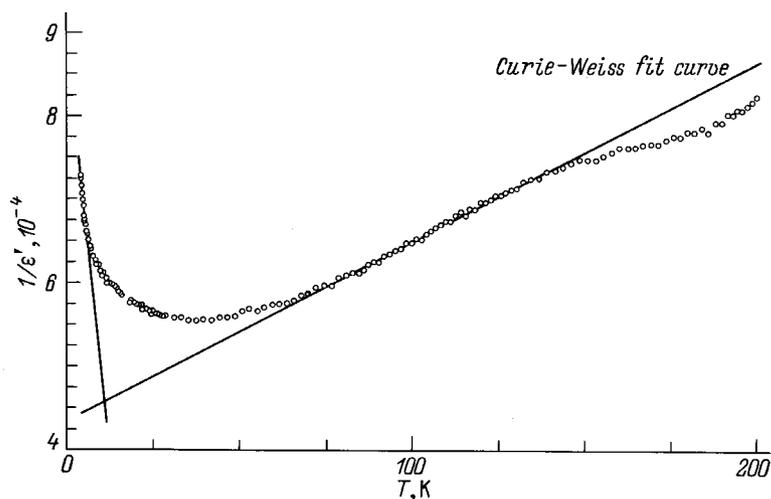


Рис. 2. Зависимость обратной диэлектрической проницаемости ($f = 400 \text{ Hz}$) от температуры для $(\text{SrTiO}_3)_{0.85}(\text{KTaO}_3)_{0.15}$.

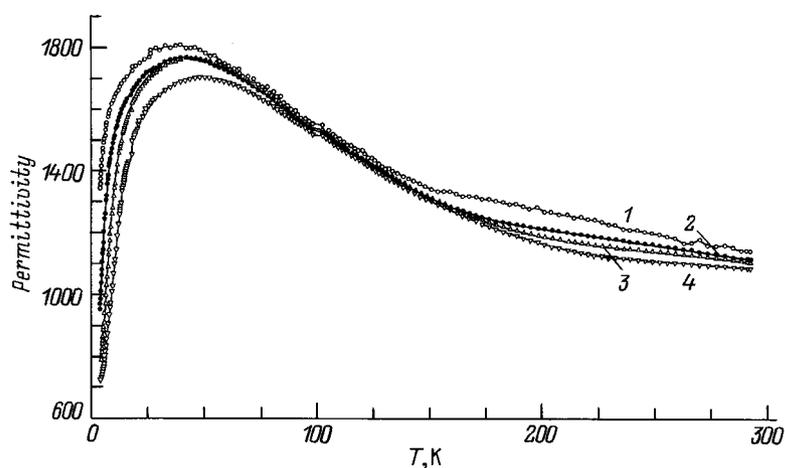


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для $(\text{SrTiO}_3)_{0.85}(\text{KTaO}_3)_{0.15}$ на различных частотах. f, kHz : 1 — 0.53, 2 — 6.3, 3 — 33, 4 — 100.

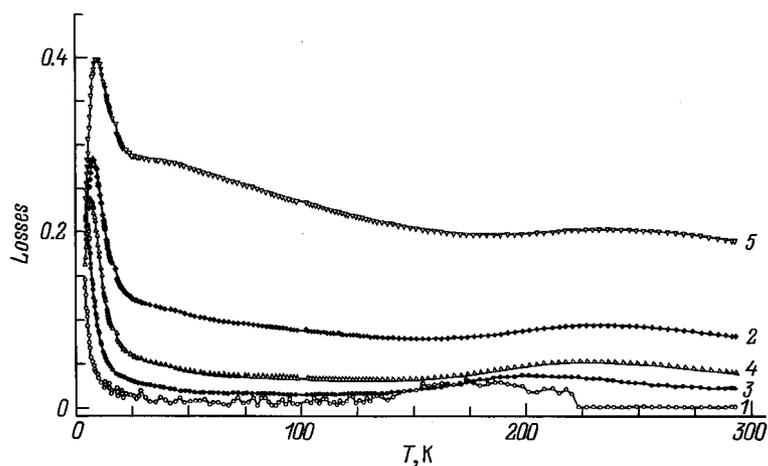


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрических потерь на различных частотах для $(\text{SrTiO}_3)_{0.85}(\text{KTaO}_3)_{0.15}$. f, kHz : 1 — 0.53, 2 — 5.7, 3 — 6.3, 4 — 33, 5 — 100.

гистерезиса при $T < 39$ К не наблюдались. И хотя двойные петли тоже не наблюдались, учитывая выполнимость и полученные параметры закона Кюри–Вейсса, небольшую величину диэлектрической проницаемости в максимуме и отсутствие диэлектрического гистерезиса, можно предположить, что M -области отвечает антисегнетоэлектрический (АСЭ) ФП. Отсутствие двойных петель при температурах менее 43 К, скорее всего, связано с тем, что во избежание электрического пробоя в эксперименте использовались относительно слабые поля, а как известно, в области "слабых полей" (≤ 20 кВ/см) двойные петли в антисегнетоэлектриках наблюдаются далеко не всегда. На рис. 3 приведены температурные зависимости реальной части диэлектрической проницаемости при различных частотах, хорошо иллюстрирующие наличие релаксационных вкладов в поляризацию в области основного M -максимума и высокотемпературной H -области. Наличие нескольких температурных областей релаксации хорошо иллюстрирует и рис. 4, где приведены температурные зависимости потерь, измеренные на различных частотах.

Проанализируем основные закономерности наблюдаемых релаксаций.

Рис. 5 иллюстрирует, что высокотемпературные релаксации H (область 166–250 К) являются дебаевскими и хорошо описываются законом Аррениуса с предэкспонентой $f_0 = 4.4 \cdot 10^{11}$ Hz и энергией активации $\Delta = 3670$ К.

Рис. 6 показывает результаты подгонок релаксации в области основного M -перехода. В отличие от закона Аррениуса для времени релаксации закон Фогеля–Фулчера с параметрами $f_0 = 2 \cdot 10^7$ Hz, $T_g = 29$ К и $\Delta = 100$ К в M -области выполняется хорошо, что свидетельствует о существовании перехода в стеклоподобное состояние при 29 К.

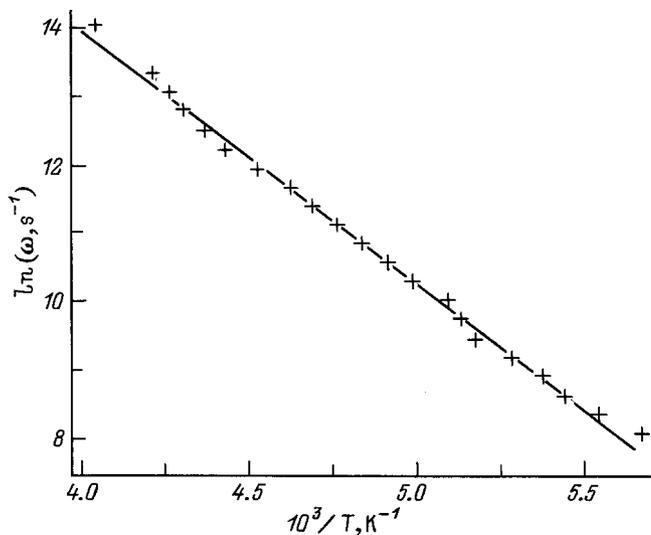


Рис. 5. Аррениусовская зависимость $\omega = \omega_0 \exp(-\Delta/T)$ для частот релаксации $(\text{SrTiO}_3)_{0.85}(\text{KTaO}_3)_{0.15}$ в H -температурной области. Зависимость построена по температурам максимумов $\text{tg}[\delta(T)]$ выделенных вкладов H -релаксаций.

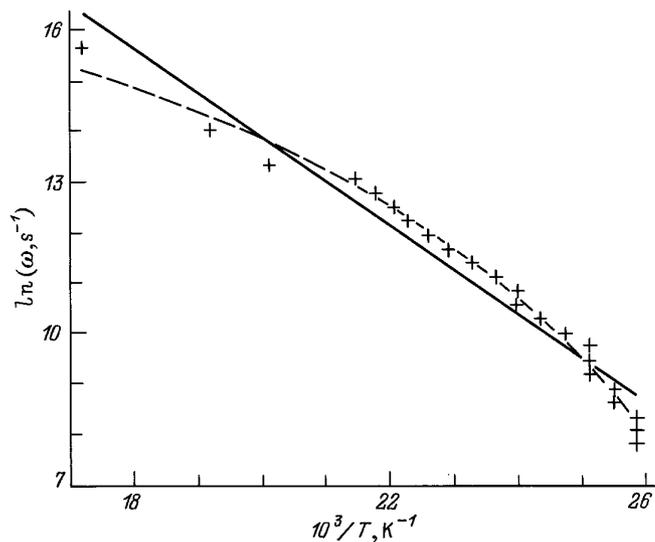


Рис. 6. Сопоставление с экспериментом подгоночных теоретических зависимостей Аррениуса $\omega = \omega_0 \exp(-\Delta/T)$ (сплошная линия) и Фогеля–Фулчера $\omega = \omega_0 \exp[-\Delta/(T - T_g)]$ (штриховая линия) для частот релаксации $(\text{SrTiO}_3)_{0.85}(\text{KTaO}_3)_{0.15}$ в температурной области основного M -максимума.

Наконец, рис. 7 показывает трудность предпочтения той или иной модели при сопоставлении с экспериментом теоретических зависимостей, следующих из законов Аррениуса и Фогеля–Фулчера для релаксации, отвечающей низкотемпературным максимумам потерь в области L 4.65–12.5 К. И хотя подгонка под закон Аррениуса с $f_0 = 1.4 \cdot 10^6$ Hz и $\Delta = 25$ К вполне удовлетворительна, закон Фогеля–Фулчера с $f_0 = 44 \cdot 10^6$ Hz, $T_g = 2$ К и $\Delta = 44$ К описывает эксперимент лучше, что свидетельствует о возможности еще одного низкотемпературного стеклоподобного ФП. Таким образом, мы наблюдаем удивительное сосуществование классического поведения эргодической однородной системы с выполнением закона Кюри–Вейсса для $\epsilon'(T)$ на высокотемпературном параэлектрическом крыле и резким переходом к стеклоподобному состоянию полярного стекла, характерному для неэргодических неоднородных систем. Важно отметить, что система не является классической релаксорной, для которой высокотемпературное крыло обычно хорошо описывается как $\epsilon' \sim (T - T_0)^{-2}$.

Принято считать, что релаксорное стеклоподобное поведение может быть инициировано системой встроенных диполей (полярных дефектов) и соответствующими случайными внутренними полями [8,9,16,17] источниками которых в рассматриваемом случае могут быть парные комплексы $\text{K}^+ - \text{Ta}^{5+}$ в ячейках SrTiO_3 и $\text{Sr}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$ в ячейках KTaO_3 , возникающие вследствие зарядовой компенсации. Однако, система отмеченных замороженных встроенных диполей в рассматриваемом твердом растворе, по-видимому, не предоставляет необходимого источника наблюдаемых низкочастотных релаксаций и, главное, фазовых превращений. Учитывая

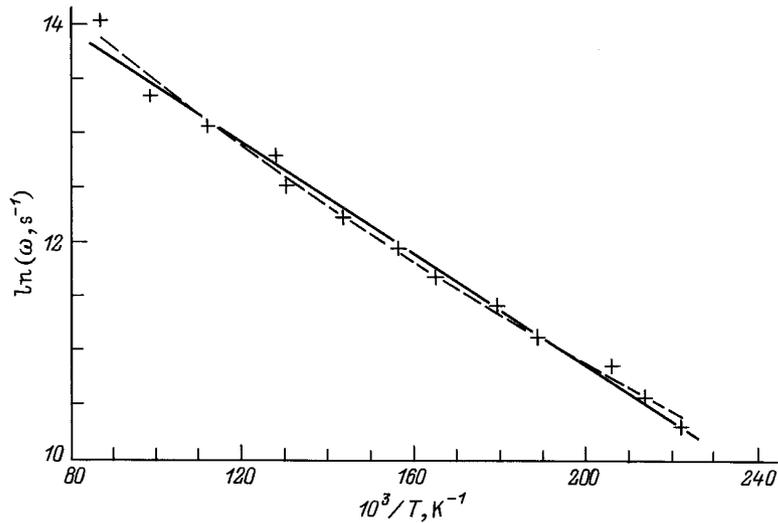


Рис. 7. Сопоставление с экспериментом подгоночных зависимостей Аррениуса $\omega = \omega_0 \exp(-\Delta/T)$ (сплошная линия) и Фогеля–Фулчера $\omega = \omega_0 \exp[-\Delta/(T - T_g)]$ (штриховая линия) для частот релаксации $(\text{SrTiO}_3)_{0.85}(\text{KTaO}_3)_{0.15}$ в температурной области низкотемпературного L -максимума.

это, мы хотим предложить в качестве механизма диэлектрической релаксации в областях температур 37–48 К и 4–12 К и предполагаемых фазовых превращений эффекты переноса заряда, компенсирующие экстр-заряды в исследуемом твердом растворе $\text{SrTiO}_3\text{--KTaO}_3$. Рассматриваемый механизм формирования кооперативных свойств твердых растворов сегнетоэлектрических перовскитов с неизоэлектронными замещениями, предложенный в [18], опирается на эффект зарядовой компенсации ионов второй компоненты (по отношению к основной решетке) локализованными вблизи них поляронами (в нашем случае — центрами Ti^{3+} , Ta^{4+} и O^-). Эффект такой зарядовой компенсации недавно получил экспериментальное подтверждение в $\text{BaTiO}_3:\text{Nb}$ [19], где в прямом ЭПР-эксперименте наблюдались электронные поляроны, компенсирующие примеси Nb^{5+} в узлах Ti^{4+} . В нашем случае, мы рассматриваем ситуацию, когда компоненты твердого раствора могут существовать в виде самостоятельных структурных составляющих, то есть существуют области преимущественной реализации структур SrTiO_3 и KTaO_3 . Тогда ионы Sr^{2+} , замещающие ионы K^+ могут компенсироваться ионами Ta^{4+} во второй координационной сфере, в областях преимущественной реализации структуры KTaO_3 . В тех же областях ионы Ti^{4+} , замещающие ионы Ta^{5+} , компенсируются ионами O^- в первой координационной сфере. В результате примесные (в этих областях) ионы Sr^{2+} и Ti^{4+} компенсируются электронными и дырочными поляронами соответственно. Аналогичным образом в областях с преимущественной реализацией структуры SrTiO_3 (наиболее актуальный случай для состава 85/15) ион K^+ , замещающий ион Sr^{2+} , компенсируется ионом O^- в первой координационной сфере, а ион Ta^{5+} , замещающий ион Ti^{4+} , компенсируется ионом Ti^{3+} во второй координационной сфере. И в этом случае примесные (в области

SrTiO_3) ионы K^+ и Ta^{5+} компенсируются дырочными и электронными поляронами соответственно.

Вторым важным фактором, определяющим динамические свойства поляризации в исследуемом твердом растворе с неизоэлектронным замещением, являются прыжковые реориентации рассматриваемых электронных и дырочных поляронов вокруг "примесных" центров в областях SrTiO_3 и KTaO_3 . В результате рассматриваемая система становится кооперативной и взаимодействие реориентирующихся поляронов между собой (вследствие косвенного взаимодействия их электрических и упругих реориентирующихся моментов) приводит к возникновению двух ФП в состоянии типа дипольного стекла — один в областях реализации SrTiO_3 при температуре T_{g1} , а другой — в областях реализации KTaO_3 при $T_{g2} < T_{g1}$. Поэтому наблюдавшаяся в настоящей работе фогель-фулчеровская релаксация при $T_g = 29$ К и $T_g = 2$ К может быть интерпретирована как результат двух переходов в фазы полярного дипольного стекла, где $T_{g1} = 29$ К и $T_{g2} = 2$ К. Однако в некоторых случаях (например, малые объемы кластеров второй фазы), в диэлектрической релаксации будут проявляться реориентации "независимых" поляронов вокруг "изолированных" ионов второй компоненты, что возможно также реализуется в области низких температур. В частности, связанные с этим механизмом диэлектрические потери могут служить одной из причин низкотемпературной диэлектрической релаксации, обнаруженной в [2,7,20] в ABO_3 и родственных окислов. Об этом же свидетельствуют и наши первые эксперименты по исследованию диэлектрической релаксации в SrTiO_3 с малыми добавками Ta , в которых получена характерная величина энергии активации дипольных реориентаций $\Delta \sim 750$ К. Отметим, что образование поляронов, зарядовая компенсация поляронами и связанный с ними перенос заряда достаточно обычны для кислороднооктаэдрических

соединений со структурой перовскита и родственных материалов.

Таким образом, твердый раствор $0.85(\text{SrTiO}_3)\text{--}0.15(\text{KTaO}_3)$ обнаруживает очень интересную, необычную картину фазовых превращений и диэлектрических свойств. Для углубления понимания природы наблюдаемых явлений необходимо проведение дальнейших исследований других композиций рассматриваемого твердого раствора, а также изучение диэлектрических свойств SrTiO_3 с добавками К и Та, которые сейчас нами проводятся.

Авторы признательны В.В. Леманову за полезные дискуссии и интерес к работе.

Работа поддержана грантами РФФИ 96-02-17972, 97-02-18205, DFG-РФФИ 96-02-00138, NATO NITECHLG 960540.

Список литературы

- [1] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981).
- [2] B. Salce, J.L. Gravi, L.A. Boatner. *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 4077 (1994).
- [3] T. Mitsui, W. Westphal. *Phys. Rev.* **124**, 5, 1354 (1961).
- [4] S.H. Wemple. *Phys. Rev.* **137**, 5A, A1575 (1965).
- [5] U.T. Hochli, K. Knorr, A. Loidl. *Adv. Phys.* **39**, 5, 405 (1990).
- [6] J. Toulouse. *Ferroelectrics* **151**, 1, 215 (1994).
- [7] V. Trepakov, F. Smutny, V. Vikhnin, V. Bursian, L. Sochava, L. Jastrabik, P. Syrnikov. *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 3765 (1995).
- [8] В.В. Леманов, Н.В. Зайцева, Е.П. Смирнова, П.П. Сырников. *ФТТ* **37**, 6, 1854 (1995).
- [9] В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, Е.А. Тараканов. *ФТТ* **37**, 8, 2476 (1995).
- [10] J.G. Bednorz, K.A. Mueller. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 25, 2284 (1984).
- [11] Физика и химия твердого тела. Сборник / Под ред. Ю.Н. Веневцева. НИФХИ им. Л.А. Карпова, М. (1976). В. 8. С. 96.
- [12] Ю.Н. Веневцев, Е.Д. Пополитова, С.А. Иванов. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. Химия, М. (1985). С. 143.
- [13] В.В. Леманов, В.А. Трепаков, П.П. Сырников, М. Савинов, Л. Ястрабик. *ФТТ* **39**, 10, 1838 (1997).
- [14] Ф. Иона, Д. Ширане. Сегнетоэлектрические кристаллы. М. (1965). С. 555.
- [15] Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрическая керамика. М. (1974). С. 288.
- [16] F. Chu, I.M. Reaney, N. Setter. *Ferroelectrics* **151**, 1–4, 343 (1994).
- [17] W. Kleemann. *J. Mod. Phys.* **B7**, 13, 2469 (1993).
- [18] V.S. Vikhnin. *Z. Phys. Chem.* в печати (1997).
- [19] Th. W. Kool, O.F. Schirmer. Abstracts. book of XIII Int. Symp. On Electrons and Vibrations in Solids and Finite Systems (Jahn-Teller Effect). Berlin (24–29 August 1996). Imp. 1.1.
- [20] O. Bidault, M. Maglione, M. Actis, M. Kchikech. *Phys. Rev.* **B52**, 8 (1995).