

АНОМАЛИИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ SrTiO_3

© Я. Дойчилович*, Н. Кулагин

Технический университет, 310022 Харьков, Украина

* Белградский университет, 11000 Белград, Югославия

(Поступила в Редакцию 1 сентября 1995 г.)

Приводятся экспериментальные данные исследования диэлектрических параметров (диэлектрической проницаемости ϵ_0 и $\text{tg } \delta$) чистых и примесных монокристаллов титаната стронция в интервале температур 10–300 К. Аномалии параметров и разброс T_c наблюдались для всех образцов. Зарегистрировано аномальное изменение ϵ_0 и $\text{tg } \delta$ кристаллов $\text{SrTiO}_3 : \text{Fe} : \text{V}$ при изменении температуры, что связывается с существованием «растянутого» фазового перехода в ряде кристаллов.

Интерес к титанату стронция SrTiO_3 , постоянный в течение уже 30 лет, в последние годы значительно возрос [^{1–6}]. Повышенное внимание к перовскитам, и в частности к титанату стронция, обусловлено открытием К. Мюллером с сотрудниками высокотемпературной сверхпроводимости, а также постоянной дискуссией о природе фазовых переходов (ФП) в кристаллах. Согласно данным различных авторов, в кристаллах титаната стронция обнаружен ряд ФП при температурах 10, 30, 65 и 105 К. Ряд экспериментов не подтверждает наличия этих переходов, за исключением ФП при 105 ± 2 К. Последний, являясь структурным ФП (переход типа смещения при участии «мягкой моды»), с понижением температуры приводит к изменению симметрии кристалла от кубической к тетрагональной [^{1–2}]. При этом происходит поворот кислородных октаэдров TiO_6 , в центре которых находятся ионы Ti^{4+} . Следует отметить, что кристаллы титаната стронция не являются сегнето- или антисегнетоэлектриками [^{1,2}]. Но при описании температурной зависимости диэлектрических свойств кристаллов обычно используется зависимость Кюри–Вейсса [^{1–3}]

$$\epsilon_0 = C / (T - T_c), \quad (1)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость, а T_c — температура фазового перехода. Наличие «мягкой» моды и обращение ее частоты в нуль при $T \rightarrow 105$ К как бы подтверждают корректность применения закона Кюри–Вейсса. Вместе с тем значения T_c и C , полученные из различных экспериментов, заметно отличаются [³]. Отметим, что данные, подтверждающие существование сегнетоэлектрического ФП в SrTiO_3 при 105 К, нам неизвестны. Более детальные исследования [^{7,8}] выявили наличие искажений кристаллической структуры перовскита при

температурах выше и ниже фазового перехода. Различная точка зрения авторов на существование и температуру ФП, а также различные значения и температурная зависимость диэлектрических параметров SrTiO_3 являются, на наш взгляд, следствием исследования кристаллов различного примесного и стехиометрического состава. Наши предыдущие результаты показали наличие в большинстве «совершенных» и практически во всех примесных монокристаллах титаната стронция ионов Ti^{3+} в узлах Ti^{4+} , что существенно изменяет диэлектрические, электрические и другие свойства кристаллов [8,9]. При этом наблюдается нарушение стехиометрии образцов по титану, стронцию и прежде всего по кислороду [10]. Детальные исследования показали, что выращивание кристаллов SrTiO_3 с определенными параметрами представляет сложную техническую задачу. Наличие ионов Ti^{3+} и других дефектов изменяет диэлектрические параметры титаната стронция в широком интервале температур, что может служить причиной вариации свойств кристаллов. Значения диэлектрической проницаемости ϵ_0 , к примеру, при комнатной температуре изменяются в пределах от нескольких единиц до 360 ± 5 [3,9-11]. Как подтверждение существенного влияния качества кристаллов на диэлектрические параметры отметим обнаруженную нами аномалию высокочастотных диэлектрических свойств при $T = 100-120$ К в некоторых кристаллах [11,12]. Наблюдаемый эффект заключается в обратимом исчезновении сигнала ЭПР (резком уменьшении добротности СВЧ-резонатора с образцом) для примесных кристаллов SrTiO_3 и сопровождается кардинальным изменением нелинейных оптических свойств при $T < 110$ К [12,13]. В связи с наличием небольшого числа результатов исследования температурной зависимости диэлектрических параметров кристаллов с различной и контролируемой концентрацией дефектов нами предпринята попытка исследования диэлектрических параметров чистых и примесных монокристаллов титаната стронция в температурном интервале 10–300 К.

Нами изучена температурная зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь «чистых» образцов (беспримесных кристаллов SrTiO_3), а также образцов с примесью ионов Mn ($\text{SrTiO}_3 : \text{Mn}$) и Fe ($\text{SrTiO}_3 : \text{V} : \text{Fe}$) на частотах 800 Hz и 1 MHz. Монокристаллы получены методом Вернейля и подробно описаны в работах [3,9]. Беспримесные образцы были выращены из сырья высокой степени очистки и не содержали парамагнитных примесей в суммарной концентрации, превышающей 10^{-5} wt.%. Образцы $\text{SrTiO}_3 : \text{Mn}$ содержали 0.05–0.1 wt.% ионов Mn на фоне присутствия ионов Fe^{3+} ($C_{\text{Fe}^{3+}} \sim 10^{-3}$ wt.%) и Cr^{3+} ($C_{\text{Cr}^{3+}} \sim 10^{-4}$ wt.%). Содержание других примесей не превышало 0.01 wt.%. В данных образцах методом валентных сдвигов рентгеновских линий зарегистрировано присутствие ионов Ti^{3+} [8,9]. Кристаллы $\text{SrTiO}_3 : \text{Fe} : \text{V}$ получены с некоторым изменением стандартного регламента выращивания и по данным ЭПР содержали 0.08–0.1 wt.% ионов Fe^{3+} , а по данным химического анализа — 0.1 wt.% ионов ванадия. Отметим, что в последних кристаллах наблюдалась аномалия спектров ЭПР и нелинейных оптических свойств при температурах ниже 105 К, описанная в работах [11–14]. Изученные кристаллы отличались величиной отношения интенсивности ЭПР-сигнала ионов Fe^{3+} в тетрагональном окружении к интенсивности сигнала ку-

бических центров $x = \text{Fe}_{\text{tet}}^{3+} / \text{Fe}_{\text{oct}}^{3+}$, несущего информацию о стехиометрии образцов. Значения x для изученных нами кристаллов изменялись в пределах 0.01–0.22.

Образцы для исследований представляли собой пластины диаметром около 10 мм и толщиной 0.8–1 мм. Диэлектрические параметры ϵ_0 и $\text{tg } \delta$ измерялись в вакууме 10^{-5} Торг на частотах 800 Hz и 1 MHz при температурах 10–300 К. Использовался мост RFT Тип 1511 (800 Hz) и RLC meter Тип HP4271B с мостом фирмы Boonton Electronics Model 75D (1 MHz). Охлаждение образцов до 10 К и контроль температуры и развертки проводились на установке 22c-Kriodin фирмы Lake Shore Cryotronics, Inc. Относительная погрешность определения значений диэлектрических параметров составляла 1–5% при погрешности в определении $T \sim 0.2$ –0.5 К. Измерения ϵ_0 и $\text{tg } \delta$ проводились при охлаждении и нагревании образцов. Температура изменялась с шагом 0.1–1.0 К (в зависимости от температурного интервала) от 300 до 10 К с последующим нагревом от 10 до 300 К. Методика проведения эксперимента подробно описана в работах [15,16].

Температурная зависимость низкочастотной диэлектрической проницаемости титаната стронция вдали от T_c достаточно точно описывается формулой (1). Вместе с тем, как хорошо известно, δ -образного характера изменения ϵ_0 при $T \rightarrow T_c$ не наблюдается. В качестве подтверждения этого тезиса на рис. 1 показана температурная зависимость величины $1/\epsilon_0$ изученных образцов на частоте 1 MHz. На кривых в точке структурного ФП при $T = 107$ –112 К наблюдается перелом прямой $1/\epsilon_0 = (T - T^*)/C$. Данный перелом легко обнаружить на кривых 1

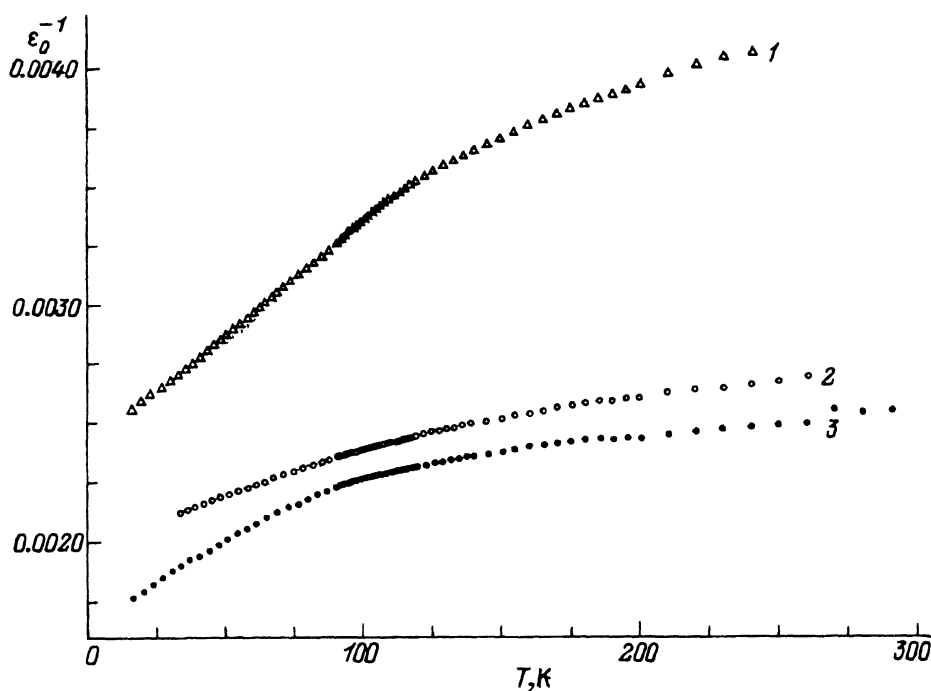


Рис. 1. Температурная зависимость $1/\epsilon_0$ монокристаллов титаната стронция. 1 — беспримесный образец, 2 — $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$, 3 — $\text{SrTiO}_3:\text{Fe}$. V.

и 3, соответствующих беспримесному кристаллу титаната стронция и образцам $\text{SrTiO}_3 : \text{Fe} : \text{V}$. Значения T_c для исследованных образцов отличаются. Для чистых кристаллов $T_c = 108 \pm 2 \text{ K}$, а для образцов с железом $T_c = 108 \pm 3 \text{ K}$. У кристаллов с марганцем перелом кривой $1/\epsilon_0 = f(T)$ проявился не так явно при $T_c = 112 \pm 4 \text{ K}$. Вместе с тем очевидно, что для титаната стронция при $T = 109 \pm 3 \text{ K}$ имеет место изменение хода температурной зависимости диэлектрической проницаемости, связанное со структурным ФП, что полностью соответствует литературным данным. Для образцов с марганцем ФП является как бы «растянутым», без явной точки перегиба, которая определяется только при математической обработке кривой и дает несколько более высокое значение температуры ФП. В соответствии с кривыми на рис. 1 для образцов $\text{SrTiO}_3 : \text{Fe} : \text{V}$ характерно наличие нескольких точек перегиба: вблизи 190, 145, 90, 75, 60 и 35 К. Наличие «изломов» кривой частично подтверждается данными по температурной зависимости параметра $\text{tg } \delta$, показанной на рис. 2. На этом рисунке четко видно изменение характера кривой $\text{tg } \delta(T)$ при $T = 108 \pm 3 \text{ K}$. Вместе с тем на рис. 2 можно также наблюдать «особые» точки при $T = 90$ и 60 K . Отметим, что для всех рассмотренных случаев значения константы C в (1) заметно отличаются. Наименьшей величины константа C достигает в тетрагональной фазе для чистых образцов ($C = 99\,000 \text{ K}$). Большие значения C у титаната стронция с марганцем ($C = 330\,400 \text{ K}$) и примесью ионов железа ($C = 356\,000 \text{ K}$). Значения константы C отличаются для этих кристаллов и в высокотемпературной фазе, достигая наибольшего значения у образцов $\text{SrTiO}_3 : \text{V} : \text{Fe}$ ($C = 456\,000 \text{ K}$), а для чистых образцов и образцов с примесью марганца соответственно $C = 133\,200$ и $348\,900 \text{ K}$.

Отметим, что исследования комбинационного рассеяния света на тех же образцах и в том же температурном интервале не выявили принципиальных отличий в температурной зависимости частоты «мягкой» моды в «парафазе».

Интересные данные получены при исследовании зависимости $\epsilon_0(T)$ и $\text{tg } \delta$ образцов на разных частотах. В качестве характерного примера полученных результатов на рис. 3 показана температурная зависимость диэлектрической проницаемости примесных кристаллов на

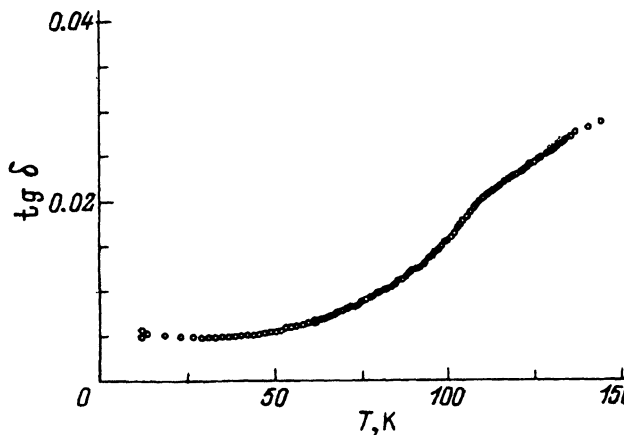


Рис. 2. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ образцов $\text{SrTiO}_3 : \text{Fe} : \text{V}$.

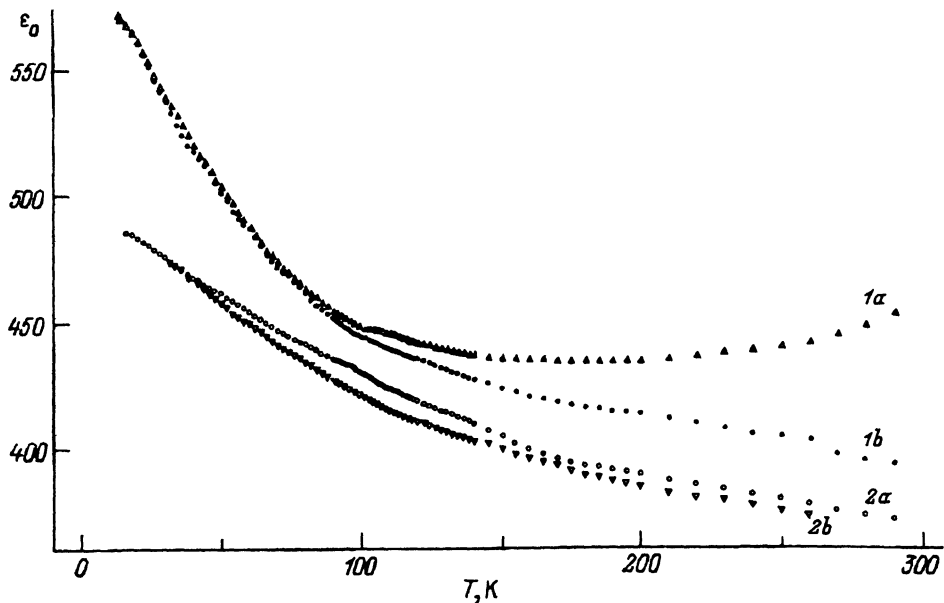


Рис. 3. Температурная зависимость ϵ_0 образцов $\text{SrTiO}_3:\text{Fe}:\text{V}$ (1a, 1b) и $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$ (2a, 2b) на частотах 800 Hz (1a, 2a) и 1 МГц (1b, 2b).

частотах 800 Hz и 1 МГц. Зависимость $\epsilon_0(T)$ для образцов с железом-ванадием на частоте 800 Hz и в большей степени при 1 МГц имеет большое число точек перегиба, что не укладывается в классическую модель. Соответствующие кривые принципиально отличаются от кривых $\epsilon_0(T)$ для образцов $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$. Если у последних в низкотемпературной фазе наблюдается некоторое подобие линейной зависимости $\epsilon_0(T)$, то для образцов с железом имеет место экспоненциальный рост диэлектрической проницаемости. Экспоненциальный характер зависимости $\epsilon_0(T)$ может быть связан с сегнетоэлектрическим ФП в примесных кристаллах при $T \sim 10$ К. Следует отметить также аномальную зависимость $\epsilon_0(T)$ образцов $\text{SrTiO}_3:\text{Fe}:\text{V}$ в «парафазе» на частоте 800 Hz: с понижением температуры величина ϵ_0 уменьшается вплоть до $T = 150$ К, тогда как классический подход требует роста значений ϵ_0 в этом температурном интервале. Эта аномалия исчезает при повторном эксперименте (наблюдается рост значений ϵ_0 при $T \rightarrow 150$ К, и кривая 1a становится подобной кривой 1b). После отжига на воздухе при $T = 600$ К в течение 10^4 s кристалл «переходит» в исходное состояние. Найденная аномалия температурной зависимости ϵ_0 и $\text{tg } \delta$ находится в полном соответствии с данными оптических экспериментов [16,17].

Введение примесей ионов группы железа, обычно имеющих электронное состояние Me^{3+} , может привести к «сглаживанию» функции $\epsilon_0(T)$ и параметров ФП, как в случае образцов $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$. Однако в образцах, выращенных при определенных условиях, как например, $\text{SrTiO}_3:\text{Fe}:\text{V}$, может существовать аномалия диэлектрических свойств с изломами температурной зависимости, возможно связанными с протеканием множественных микрофазовых переходов. Одной из

причин «изломов» температурной зависимости $\epsilon_0(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ может быть блочность кристаллов и наличие «блоков» различного стехиометрического состава. Подтверждением тому служат приведенные выше данные о различной концентрации ионов Fe^{3+} в тетраэдрах, а также данные о различной концентрации ионов Ti^{3+} в образцах, что приводит к отличию в них концентраций кислородных вакансий и размеров элементарной ячейки [9,13].

Ряд этих микрофазовых переходов может быть следствием переориентировки дипольных моментов метастабильного упорядочения дефектов структуры титаната стронция, которое изучено в [11,13]. Исчезновение аномальной зависимости $\epsilon_0(T)$ в «парафазе» на частоте 800 Нз при повторном цикле измерений подтверждает этот вывод. Можно предположить, что еще одной причиной наличия множественных микрофазовых переходов или «растянутого» ФП являются дисторсии, изученные в [7,8]. Наличие структурных дефектов типа Ti^{3+} , кислородных вакансий, комплексов и кластеров типа $\text{Ti}^{3+} - \text{V}_{\text{O}^{2-}}$, $\text{Ti}^{3+} - \text{Ti}^{3+}/\text{Sr}^{2+} - \text{V}_{\text{O}^{2-}}$ (кластеров с ионами Ti^{3+} в узлах Sr^{2+}) приводит к существенным отличиям условий протекания ФП. Аномальный рост значений $\epsilon_0(T)$ при $T < 100$ К в кристаллах $\text{SrTiO}_3 : \text{Fe} : \text{V}$ может являться отражением существования сегнетоэлектрического ФП при температурах, меньших 10 К, и доказательством существования действенного механизма изменения диэлектрических характеристик монокристаллов.

Авторы искренне благодарны В.А. Сандуленко за любезно предоставленные образцы.

Список литературы

- [1] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, Л. (1985).
- [2] Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М. (1975).
- [3] Кулагин Н.А., Свиридов Д.Т. Введение в физику активированных кристаллов. Харьков (1990).
- [4] Wang Z., Karato S., Fujino K. Phys. Earth & Plan. Intrer. **79**, 1, 229 (1993).
- [5] Богатко В.В., Муромцев В.И., Литвинов Л.А., Веневцев Ю.Н. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **17**, 10, 2229 (1981).
- [6] Little F.W. J. Appl. Phys. **35**, 3, 2212 (1961).
- [7] Fischer M., Lahmar A., Maglionè M. et al. Phys. Rev. **B49**, 18, 451 (1994).
- [8] Кулагин Н.А. ФТТ **25**, 11, 392 (1983).
- [9] Кулагин Н.А., Озеров М.Ф. ФТТ **35**, 9, 2472 (1993).
- [10] Fischer M., Bonello B., Itie J. et al. Phys. Rev. **B43**, 14, 8494 (1990).
- [11] Kulagin N., Sandulenko V., Korostel L. Abstr. 8 Int. Met. Ferroelectricity. IMF8. Maryland (1993). P. 428.
- [12] Кулагин Н.А., Коростель Л.А., Озеров М.Ф., Константинова А.Ф. Изв. РАН Сер. физ. **57**, 5, 203 (1993).
- [13] Кулагин Н.А., Коростель Л.А., Сандуленко В.А., Константинова А.Ф. Изв. РАН Сер. физ. **58**, 2, 21 (1994).
- [14] Константинова А.Ф., Коростель Л.А., Кулагин Н.А. Кристаллография **40**, 2, 885 (1995).
- [15] Dojchilovich J. Thesis Department of Physics. Univ. Beograd (1991).
- [16] Dojchilovich J., Novacovich L., Napialo M.M., Napialo M.L. Mater. Chem. Phys. **24**, 1, 123 (1989).
- [17] Константинова А.Ф., Степанов А.Н., Коростель Л.А. и др. Кристаллография **38**, 6, 194 (1993).