

06,04

Диэлектрические свойства твердых растворов $\text{SrTiO}_3\text{—DyScO}_3$

© Е.П. Смирнова¹, А.В. Сотников^{1,2}, Н.В. Зайцева¹, Н. Schmidt², М. Weihnacht²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² SAWLab. Saxony, Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden (IFW Dresden),
Dresden, Germany

E-mail: esmirnoffa@gmail.com

(Поступила в Редакцию 29 апреля 2015 г.)

Проведено исследование спектров диэлектрической проницаемости твердых растворов $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{—}x\text{DyScO}_3$ ($x = 0, 0.01$ и 0.03), а также керамических образцов титаната стронция с примесью ионов Sc^{3+} в частотном диапазоне от 10 Hz до 1 MHz. Обнаружены максимумы диэлектрической проницаемости при криогенных температурах и диэлектрические релаксационные процессы в диапазонах 60–100 и 170–300 К. Определены характерные параметры этих процессов. Показано, что в исследованных составах в области температур диэлектрических аномалий наблюдается линейная зависимость поляризации в зависимости от приложенного электрического поля, характерная для линейных диэлектриков.

1. Введение

Титанат стронция SrTiO_3 принадлежит к семейству виртуальных сегнетоэлектриков, которые обладают полярной мягкой модой, но не испытывают сегнетоэлектрического фазового перехода вплоть до $T = 0$ К. Такие материалы и твердые растворы на их основе представляют значительный интерес, в том числе и для приложений. По общепринятому мнению, отсутствие сегнетоэлектрического фазового перехода обусловлено квантовыми флуктуациями (нулевыми колебаниями), которые стабилизируют параэлектрическую фазу [1,2]. Влияние примесей на возникновение сегнетоэлектрического перехода интенсивно изучалось в SrTiO_3 с А-замещениями в решетке перовскита ABO_3 -структуры, которой обладает титанат стронция. Сравнительно небольшое количество (около 10^{-3}) сегнетоэлектрически активных изовалентных ионов различных размеров, таких как Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} и Cd^{2+} , в А-положении индуцировало сегнетоэлектрическое состояние при самых низких температурах [3–8].

Исследовалось также влияние В-замещения и одновременного А- и В-замещения ионами различного размера и поляризуемости на возникновение сегнетоэлектрической фазы в твердых растворах $\text{SrTiO}_3\text{—PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ [9], $\text{SrTiO}_3\text{—SrMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{SrTiO}_3\text{—SrSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ [10] и $\text{SrTiO}_3\text{—LiNbO}_3$ [11]. Полученные результаты показывают, что при сложном замещении сегнетоэлектрическая фаза часто не возникает [9,10], даже если ион Sr^{2+} замещается ионом Pb^{2+} , как в случае твердого раствора $\text{SrTiO}_3\text{—PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. Недавно было обнаружено, что сегнетоэлектрическое состояние возникает при комнатной температуре в эпитаксиальных пленках титаната стронция, когда пленка нанесена на подложку монокристалла DyScO_3 [12]. Вывод о сегнетоэлектричестве при комнатной температуре был сделан на основании наблюдения пика температурной зависимости диэлектрической проницаемости

$\epsilon'(T)$ при температуре $T_m \approx 290$ К. Этот результат был объяснен влиянием биаксиальной деформации, обусловленной несоответствием параметров решетки SrTiO_3 и DyScO_3 [13]. В последующих публикациях было проведено детальное теоретическое и экспериментальное исследование этого эффекта [14–18]. Кроме того, в напряженных эпитаксиальных тонких пленках SrTiO_3 на подложке из DyScO_3 было обнаружено релаксационное сегнетоэлектрическое состояние с температурой максимума диэлектрической проницаемости T_m вблизи 250 К [17]. Следует заметить, что монокристалл DyScO_3 имеет структуру перовскита с ромбической симметрией при комнатной температуре и является линейным диэлектриком [12].

Еще одной причиной возникновения диэлектрических аномалий, обусловленных, как релаксационными процессами, так и индуцированным примесями сегнетоэлектричеством, у пленок SrTiO_3 может быть примесь DyScO_3 . Диффузия ионов Sc и Dy из подложки в пленку титаната стронция представляется возможной, поскольку при коэффициенте диффузии $D \approx 10^{-14}$ cm^2/s при 923 К [12] требуется около 1000 с для диффузии через пленку титаната стронция толщиной 50 nm [12]. Диффузия ионов Sc и Dy из DyScO_3 в пленку SrTiO_3 была подтверждена в работе [17] с помощью измерений методом масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS).

Существование химической неоднородности структуры на границе раздела пленка $\text{SrTiO}_3\text{—}$ подложка DyScO_3 в виде смешанных нестехиометрических включений Sr/Dy и Ti/Sc обнаружено экспериментально при измерении структуры и состава на атомном уровне методом электронной микроскопии высокого разрешения (STEM) и методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (EELS) [19]. Кроме того, возможность существования такой неоднородности подтверждена расчетами из первых принципов [20].

Исходя из изложенного выше представляется полезным исследование диэлектрических свойств твердых

растворов SrTiO_3 с небольшой концентрацией DyScO_3 , а также с примесью Sc для выявления возможных диэлектрических аномалий, которые могут с учетом диффузии, проявляться и в пленках титаната стронция на подложке из DyScO_3 .

2. Методика эксперимента

Керамические образцы твердых растворов системы $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{DyScO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.03$) и SrTiO_3 , допированного 3 мол% Sc , были изготовлены по обычной керамической технологии. Рентгенодифракционные измерения на установке Дрон-2 показали, что все образцы были однофазными и имели структуру перовскита. Плотность образцов составляла 0.92–0.94 от рентгеновской плотности. Исследование спектров диэлектрической проницаемости проводилось на анализаторе импедансов Solartron SI 1260 в интервале частот от 10 Hz до 1 MHz при температурах от 4.2 до 300 K. Амплитуда измерительного поля составляла 1 V/cm. Образцы имели форму дисков диаметром 8 mm и толщиной 0.5 mm. В качестве электродов использовалась серебряная паста, которая вжигалась в образцы при температуре около 500°C. Петли диэлектрического гистерезиса исследовались с помощью Polarization Loop Tracer TF2000 (aixACCT, Germany). Температурные измерения проводились в криостате фирмы Oxford Instruments при стабилизации температуры с точностью 0.1 K или в режиме охлаждения со скоростью 1 K/min

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' от температуры для керамики DyScO_3 представлена на рис. 1. Это типичная для линейных диэлектриков зависимость. Температурный коэффициент диэлектрической

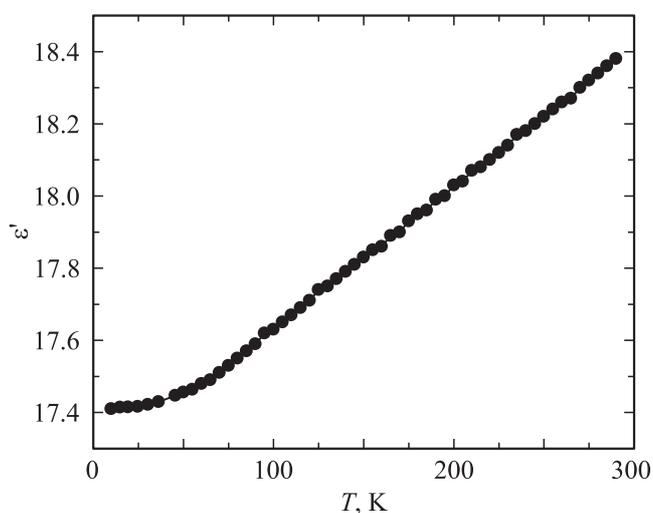


Рис. 1. Диэлектрическая проницаемость ϵ' в зависимости от температуры на частоте 1 kHz для керамики DyScO_3 .

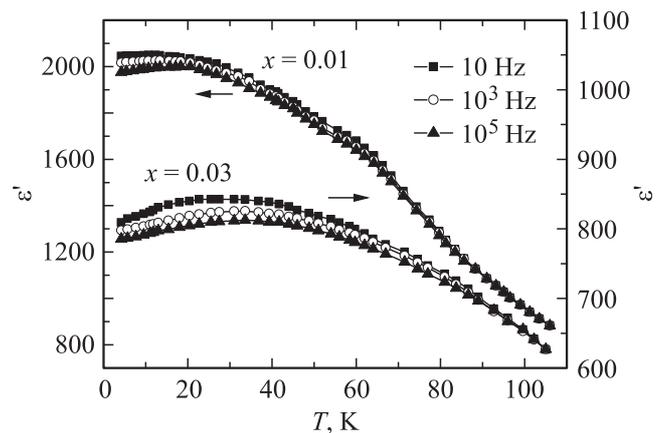


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' для керамических образцов $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{DyScO}_3$ ($x = 0.01$ и 0.03) при различных частотах в области низких температур.

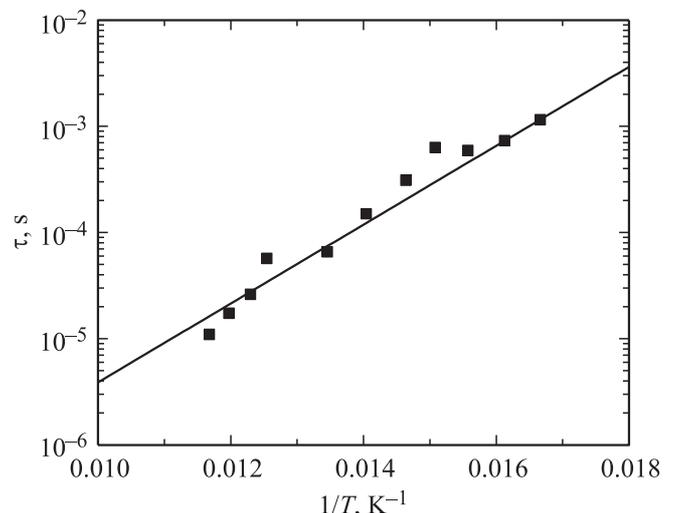


Рис. 3. Зависимость времени τ , определенного по частотным зависимостям максимумов мнимой части диэлектрической проницаемости ($\tau = 1/\omega = 1/2\pi f$), от $1/T$ для твердого раствора $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{DyScO}_3$, $x = 0.01$. Низкотемпературная релаксация. Точки — эксперимент, сплошная линия — подгонка функцией Аррениуса (1) с параметрами $U = 855 \text{ K} \approx 0.074 \text{ eV}$ и $\tau_0 = 7.5 \cdot 10^{-10} \text{ s}$.

проницаемости $\frac{d \ln \epsilon'}{dT}$ для DyScO_3 в температурном диапазоне от 50 до 300 K равен примерно $+10^{-4} \text{ K}^{-1}$ в отличие от виртуального сегнетоэлектрика SrTiO_3 , для которого температурный коэффициент $\frac{d \ln \epsilon'}{dT} \approx -10^{-1} \text{ K}^{-1}$ для средней части температурного интервала (4–300 K). Следует заметить, что насыщение ϵ' на рис. 1 при самых низких температурах подобно поведению, наблюдаемому для других диэлектриков [21].

Результаты исследования диэлектрических свойств твердых растворов $\text{SrTiO}_3-\text{DyScO}_3$ представлены на рис. 2–5. Рис. 2 демонстрирует зависимость $\epsilon'(T)$ в низкотемпературной области для $x = 0.01$ и 0.03 на

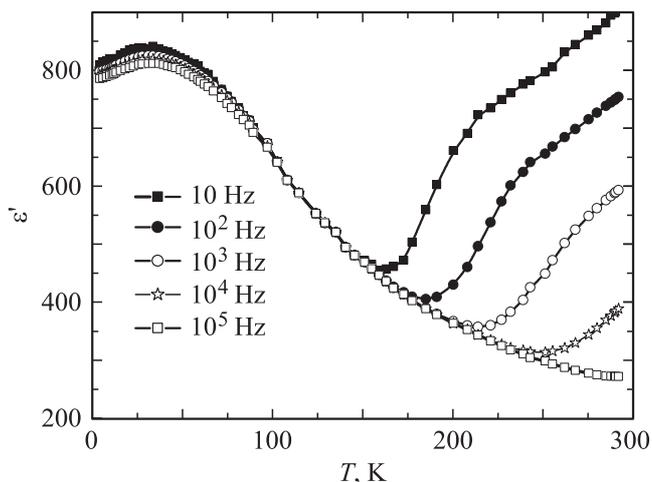


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' от температуры для керамики $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{DyScO}_3$ ($x = 0.03$) при различных частотах.

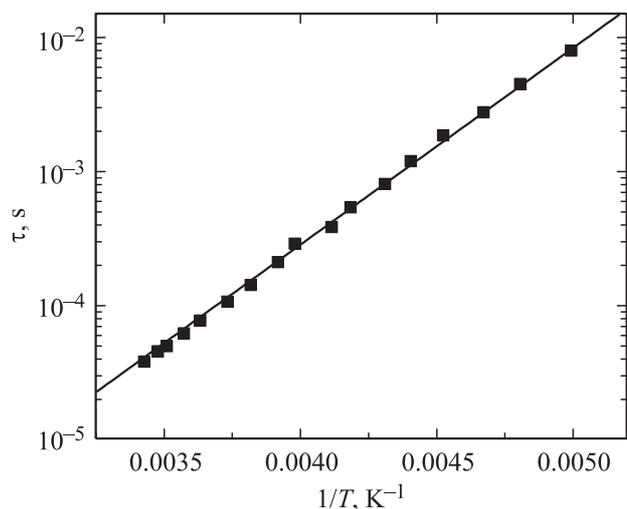


Рис. 5. Зависимость времени τ , определенного по частотным зависимостям максимумов мнимой части диэлектрической проницаемости, от $1/T$ для твердого раствора $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{DyScO}_3$, $x = 0.03$. Высокотемпературная релаксация. Точки — эксперимент, сплошная линия — подгонка функцией Аррениуса (1) с параметрами $U = 3382\text{ K} = 0.29\text{ eV}$ и $\tau_0 = 3.8 \cdot 10^{-10}\text{ s}$.

частотах 10, 10³ и 10⁵ Hz. Выявлены размытые максимумы диэлектрической проницаемости при температуре около 18 K ($x = 0.01$) и 35 K ($x = 0.03$), частотная зависимость температуры максимумов диэлектрической проницаемости практически отсутствует. Величина диэлектрической проницаемости в максимуме уменьшается примерно на 30 с ростом частоты от 10 Hz до 1 MHz.

Максимумы зависимости $\epsilon'(T)$ в принципе могут быть обусловлены сегнетоэлектрическим фазовым переходом. Однако никаких признаков петель гистерезиса $P(E)$ и даже нелинейности зависимости поляризации P от поля E при

приложении электрического поля вплоть до 16 kV/cm не наблюдалось.

В температурном интервале между 60 и 100 K у твердого раствора с $x = 0.01$ наблюдается слабая релаксация, которая описывается соотношением Аррениуса (рис. 3)

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{T}\right). \quad (1)$$

Разброс точек на графике объясняется трудностью точного определения максимумов размытых аномалий зависимостей $\epsilon''(T)$ при различных температурах. Для соотношения Аррениуса при использовании экспериментальных точек, показанных на рис. 3, получены величины энергии активации $U = 855\text{ K} = 0.0736\text{ eV}$ и характерного времени $\tau_0 = 7.5 \cdot 10^{-10}\text{ s}$ или частоты $\omega_0 = 1/\tau_0 = 1.3 \cdot 10^9\text{ s}^{-1}$. Следует заметить, что подобная релаксация в том же диапазоне температур обнаружена в номинально чистом SrTiO₃, а также в SrTiO₃, допированном различными примесями. Некоторые авторы приписывают эту релаксацию поляронам, но без соответствующей модели [22].

Ярко выраженная диэлектрическая релаксация наблюдается для твердого раствора с $x = 0.03$ в температурном диапазоне 170–300 K (рис. 4). Из спектров мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon''(f)$, полученных при различных температурах, построена зависимость $\tau = f(1/T)$, которая описывается соотношением Аррениуса с параметрами $U = 3382\text{ K} = 0.29\text{ eV}$ и $\tau_0 = 3.8 \cdot 10^{-10}\text{ s}$ или $\omega_0 = 2.6 \cdot 10^9\text{ s}^{-1}$ (рис. 5). В качестве причины возникновения такой релаксации может рассматриваться либо дипольная релаксация, связанная с примесями, либо релаксация, определяемая механизмом Максвелла–Вагнера. Механизм нуждается в дополнительном исследовании.

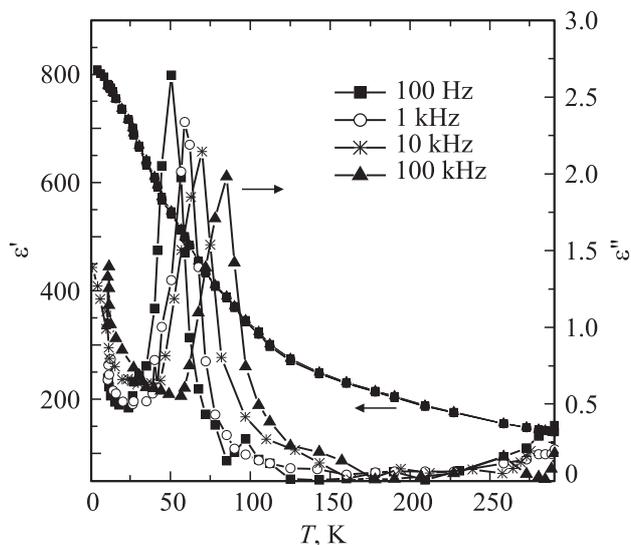


Рис. 6. Зависимость от температуры действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей диэлектрической проницаемости для SrTiO₃, допированного 3 mol.% Sc при различных частотах.

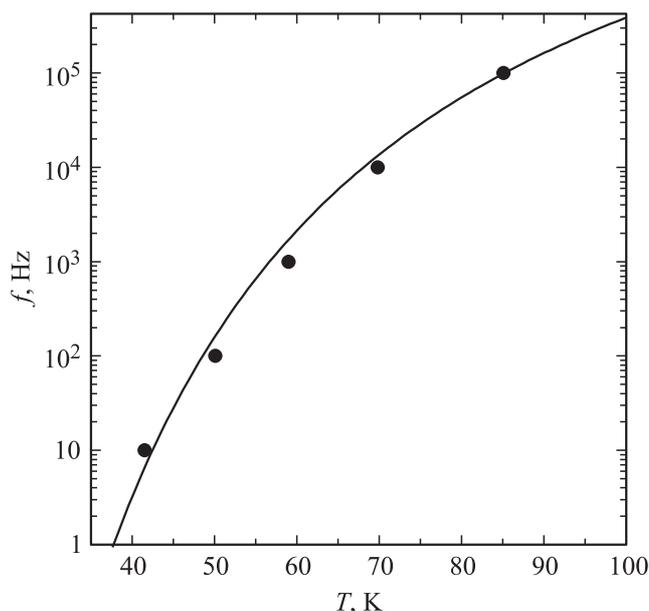


Рис. 7. Зависимость частоты f , при которой наблюдаются максимумы мнимой части диэлектрической проницаемости, от температуры T для SrTiO_3 , допированного 3 mol.% Sc. Точки — эксперимент, сплошная линия — подгонка функцией Аррениуса (1) с параметрами $U = 780 \text{ K} = 0.067 \text{ eV}$, $f_0 = 9.45 \cdot 10^8 \text{ Hz}$ и соответственно $\tau_0 = 1.68 \cdot 10^{-10} \text{ s}$.

Для выявления роли B -замещения был синтезирован титанат стронция, допированный 3 mol.% Sc. Неизовалентное B -замещение в решетке SrTiO_3 ионами Sc^{3+} привело к возникновению релаксационного процесса, который практически не проявлялся в зависимости действительной части диэлектрической проницаемости от температуры (рис. 6). Наблюдаемые пики зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости от температуры $\varepsilon''(T)$ при разных частотах (рис. 6) в температурном диапазоне $\sim 30\text{--}100 \text{ K}$ описываются соотношением Аррениуса с параметрами $U = 780 \text{ K} = 0.067 \text{ eV}$, $f_0 = 9.45 \cdot 10^8 \text{ Hz}$ и соответственно $\tau_0 = 1.68 \cdot 10^{-10} \text{ s}$ (рис. 7). Как уже указывалось, такие релаксационные процессы являются типичными для титаната стронция с примесями. Отсюда видна роль одновременного с изовалентным B -замещением ионами Sc^{3+} неизовалентного A -замещения ионами Dy^{3+} в решетке SrTiO_3 . Такое замещение приводит к возникновению дополнительно двух особенностей в диэлектрических свойствах системы $\text{SrTiO}_3\text{--DyScO}_3$.

4. Заключение

Таким образом, мы показали, что ионы Dy и Sc, введенные в решетку SrTiO_3 , не приводят к возникновению сегнетоэлектрического состояния. Однако в результате диффузии этих ионов в титанат стронция в пленках SrTiO_3 , нанесенных на подложку DyScO_3 , возможны диэлектрические аномалии, включая релаксационные процессы.

Авторы благодарны В.В. Леманову, который был инициатором данного исследования.

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] U. Bianchi, J. Dec, W. Kleemann, J.G. Bednorz. Phys. Rev. B **51**, 8737 (1995).
- [4] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Syrnikov, E.A. Tarakanov. Phys. Rev. B **52**, 3151 (1996).
- [5] R. Wang, Y. Inaguma, M. Itoh. Mater. Res. Bull. **36**, 1693 (2001).
- [6] C. Menoret, J.M. Kim, M. Dunlop, H. Dammark, O. Hernandez. Phys. Rev. B **65**, 224 104 (2002).
- [7] В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, Е.А. Тараканов. ФТТ **39**, 714 (1997).
- [8] M.E. Guzva, V.V. Lemanov, P.A. Markovin, T.A. Shapligina. Ferroelectrics **218**, 93 (1998).
- [9] В.В. Леманов, А.В. Сотников, Е.П. Смирнова, М. Weihnacht, W. Haßler. ФТТ **41**, 1091 (1999).
- [10] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht. ФТТ **44**, 1948 (2002).
- [11] Е.П. Смирнова, А.В. Сотников, Н.В. Зайцева, М. Weihnacht, В.В. Леманов. ФТТ **50**, 119 (2008).
- [12] J.H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Relche, Y.L. Li, S. Choudhury, W. Tlan, M.E. Hawley, B. Cralgo, A.K. Tagantsev, X.Q. Pan, S.K. Steiffer, L.Q. Chen, S.W. Kirchoefer, J. Levy, D.G. Schlom. Nature **430**, 758 (2004).
- [13] N.A. Pertsev, A.K. Tagantsev, N. Setter. Phys. Rev. B **61**, R825 (2000); **65**, 219 901(E) (2002).
- [14] Y.L. Li, S. Choudhury, J.H. Haeni, M.D. Biegalski, A. Vasudevarao, A. Sharan, H.Z. Ma, J. Levy, V. Gopalan, S. Trolier-McKinstry, D.G. Schlom, Q.X. Jia, L.Q. Chen. Phys. Rev. B **73**, 184 112 (2006).
- [15] W. Chang, S.W. Kirchoefer, J.M. Pond, J.A. Bellotti, S.B. Qadry, J.H. Haeni, D.G. Schlom. J. Appl. Phys. **96**, 6629 (2004).
- [16] W. Chang, S.W. Kirchoefer, J.A. Bellotti, S.B. Qadry, J.M. Pond, J.H. Haeni, D.G. Schlom. J. Appl. Phys. **98**, 024 107 (2005).
- [17] M.D. Biegalski, Y. Jia, D.G. Schlom, S. Trolier-McKinstry, S.K. Steiffer, V. Sherman, R. Uecker, P. Relche. Appl. Phys. Lett. **88**, 192 907 (2006).
- [18] P. Irvin, J. Levi, J.H. Haeni, D.G. Schlom. Appl. Phys. Lett. **88**, 042 902 (2006).
- [19] M. Luysberg, M. HeideImann, L. Houben, M. Boese, T. Heeg, J. Schubert, M. Roeckerath. Acta Materialia **57**, 3192 (2009).
- [20] K. Rahmanizadeh, G. Bihlmayer, M. Luysberg, S. Blugel. Phys. Rev. B **85**, 075 314 (2012).
- [21] R.P. Lowndes. Phys. Lett. **21**, 26 (1966).
- [22] O. Bidault, M. Maglione, M. Actis, M. Kchikech. Phys. Rev. B, **52**, 4191 (1995).