

УДК 537.31

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКОЙ ФАЗЕ СУБМИКРОННОГО SrTiO₃

© 2020 г. Л. Н. Коротков^{1, *}, Н. А. Толстых¹, Т. Н. Короткова²,
Ф. Д. Аль Джаафари¹, А. И. Бочаров¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский государственный технический университет”, Воронеж, Россия

²Федеральное государственное казенное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский институт Министерства внутренних дел Российской Федерации”, Воронеж, Россия

*E-mail: l_korotkov@mail.ru

Поступила в редакцию 10.04.2020 г.

После доработки 29.04.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Исследована диэлектрическая релаксация, наблюдаемая в сегнетоэластической фазе субмикронного SrTiO₃. Показано, что релаксационный процесс обусловлен взаимодействием электрических зарядов с сегнетоэластическими доменами. Наличие электромеханической связи подтверждается результатами исследования нелинейного диэлектрического отклика в широком интервале температур, включающем сегнетоэластический фазовый переход.

DOI: 10.31857/S0367676520090203

Титанат стронция SrTiO₃ — хорошо известный кристалл, относящийся к семейству перовскитов [1]. При понижении температуры объемный SrTiO₃ претерпевает переход из кубической (*Pm3m*) в тетрагональную сегнетоэластическую фазу (*I4/mcm*) при $T_C \approx 110$ К. Этот переход связан с поворотом кислородных октаэдров вокруг кубической оси (001), которая становится тетрагональной осью *c*. Выше 50 К диэлектрическая проницаемость (ϵ') SrTiO₃ следует закону Кюри–Вейсса. Однако ожидаемый переход в сегнетоэлектрическую фазу так и не реализуется из-за сильных квантовых флуктуаций [1–3]. Эти флуктуации могут быть подавлены дефектами решетки, или влиянием механических напряжений [4]. Можно ожидать, что такие механические напряжения также могут возникать в кристаллитах наноразмерных и субмикронных материалов в результате их длительного перемалывания. Целью настоящей работы явилось экспериментальное исследование диэлектрических свойств субмикронного SrTiO₃, подвергнутого интенсивной механической обработке.

Для эксперимента по керамической технологии был синтезирован SrTiO₃. Для синтеза использовали оксид титана и карбонат стронция марки осч. Помол полученной шихты осуществляли в планетарной мельнице около 12.5 ч. Из порошка прессовали образцы в виде дисков с диаметром 10 и толщиной 1 мм. Образцы спекали в течение двух часов при температуре 1000°C.

Анализ дифрактограмм, полученных с использованием рентгеновского дифрактометра “Bruker

D2 Phaser” (CuK_{α1} излучение), показал формирование при комнатной температуре кубической фазы *Pm3m*. Оценки размеров частиц, сделанные с использованием сканирующей электронной микроскопии, показали, что размеры кристаллитов лежат в пределах 100–400 нм.

Измерения действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') компонент комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ проводили с помощью измерителя иммитанса E7-20 в ходе нагрева образца на частотах $f = 0.5–1000$ кГц.

Изучение диэлектрической нелинейности осуществляли методом гармонического анализа с помощью селективного вольтметра типа В6-9.

Полученные зависимости $\epsilon'(T)$ являются слабо зависящими от частоты, монотонно убывающими функциями температуры (рис. 1а). В отличие от них, на кривых $\epsilon''(T)$ имеются максимумы, положение которых на оси температур зависит от частоты f (рис. 1б). Величина этих максимумов не превышает 0.5. Это, в соответствии с дисперсионной формулой Дебая [5] соответствует глубине дисперсии диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon' \approx 1$, т.е. величине порядка погрешности измерения ϵ'' . Это и объясняет слабую дисперсию ϵ' .

Зависимость положения максимума ϵ'' от частоты измерительного поля в интервале частот 0.5–100 кГц подчиняется закону Аррениуса [5]:

$$(2\pi f)^{-1} = \tau = \tau_0 \exp(U/kT),$$

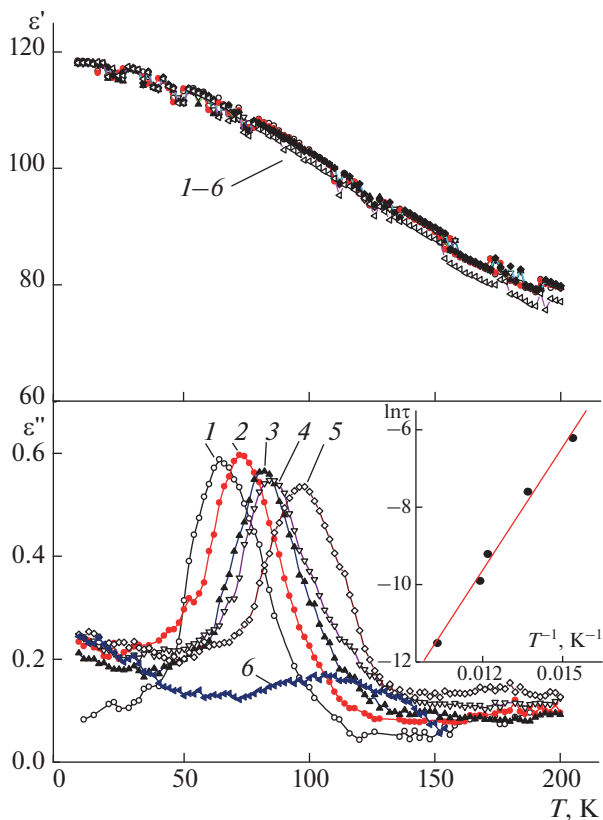


Рис. 1. Температурные зависимости ϵ' (а) и ϵ'' (б), полученные на частотах 0.5 (1), 2 (2), 10 (3), 20 (4), 100 (5) и 1000 (6) кГц. На вставке – зависимость $\ln \tau$ от T^{-1} .

где τ – время релаксации, τ_0 – предэкспоненциальный множитель, имеющий размерность времени, U – энергия активации, k – постоянная Больцмана, T – температура, соответствующая максимуму ϵ'' . Корректность применения закона Аррениуса для описания экспериментальных результатов подтверждает линейная зависимость $\ln \tau$ от T^{-1} (вставка на рис. 1) при следующих значениях параметров: $U \approx 0.09$ эВ, а $\tau_0 \approx 2.86 \cdot 10^{-11}$ с.

Заметим, что максимум ϵ'' , полученный на частоте 1 МГц, существенно меньше по величине и сильно размыт по сравнению с другими. Его температура (≈ 108 К) заметно отличается от температуры, предсказываемой законом Аррениуса (≈ 125 К).

Так как “предсказанный” максимум ϵ'' лежит выше $T_C \approx 110$ К, это дает повод предположить, что наблюдаемая диэлектрическая релаксация связана с сегнетоэластической доменной структурой, которая исчезает выше T_C . Однако, сегнетоэластические домены не дают вклад в поляризацию, поэтому можно допустить, что наблюдаемая диэлектрическая релаксация связана с движением зарядов, взаимодействующих с этими доменами, или их границами.

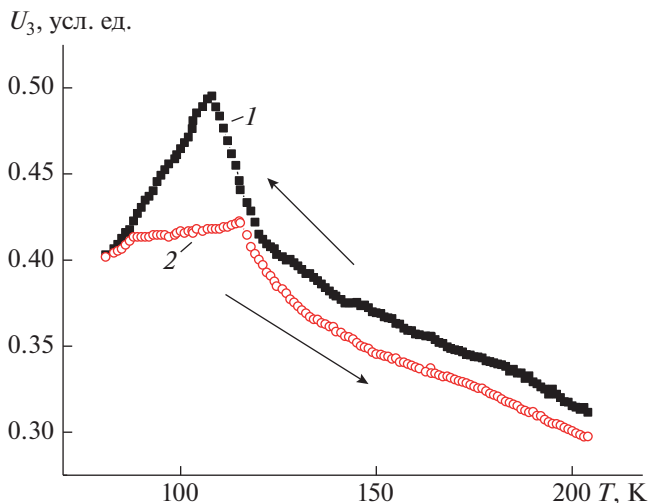


Рис. 2. Температурные зависимости амплитуды третьей гармоники, полученные в ходе охлаждения (1) и нагрева (2) образца.

Поскольку сегнетоэластики обладают сильной механической нелинейностью, то такое взаимодействие способно привести к появлению нелинейного диэлектрического отклика. Действительно, результаты измерения температурных зависимостей амплитуды третьей гармоники (U_3) показали ее заметное возрастание в сегнетоэластической фазе (рис. 2). При этом кривые $U_3(T)$, полученные в ходе нагрева и охлаждения образца, имеют отчетливые максимумы вблизи ≈ 115 и 108 К, которые соответствуют температурам фазового перехода первого рода при нагреве и охлаждении образца.

Результаты данного эксперимента демонстрируют наличие электромеханической связи в исследуемом материале, в результате которой электрическое поле воздействует на движение упругих доменов, и наоборот – упругие напряжения приводят к возникновению поляризации.

Обсудим возможные механизмы такого взаимодействия. В процессе перемалывания шихты в поверхностных слоях кристаллитов SrTiO_3 могут появляться неоднородные механические напряжения, приводящие к флексоэлектрическому эффекту [6], обуславливающему электромеханическую связь в частицах титаната стронция. В случае действия этого механизма процесс диэлектрической релаксации будет полностью определяться его наиболее медленной стадией – релаксацией доменных границ.

Согласно литературным данным [3] энергия активации релаксации эластических доменов в титанате стронция $U_{db} \approx 0.04$ эВ, а предэкспоненциальный множитель $\tau_0 \approx 1.5 \cdot 10^{-11}$ с. Видим, что полученное в нашем эксперименте значение τ_0 имеет тот же

порядок величины, что и в работе [3], тогда как энергия активации существенно превышает U_{db} .

Другим, механизмом электромеханической связи, может являться механизм, включающий взаимодействие сегнетоэластической доменной границы с локализованными вблизи нее заряженными дефектами решетки. Энергия активации диэлектрической релаксации в этом случае складывается из энергий активаций миграции заряженного дефекта и доменной стенки. Данный механизм представляется более вероятным, поскольку объясняет неравенство $U > U_{db}$.

Таким образом, анализ полученных результатов показал, что, наблюдаемая в сегнетоэластической фазе дисперсия диэлектрической проницаемости, вероятно, обусловлена взаимодействием электрических зарядов с границами доменов. Наличие электромеханической связи в субмикронном SrTiO_3 подтверждается результатами исследования нелинейного диэлектрического отклика,

существенно возрастающего в сегнетоэластической фазе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-52-00039-Бел_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. 476 с.
2. Lemanov V.V. // *Ferroelectrics*. 2002. V. 265. P. 1.
3. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1980. 736 с.
4. Haeni J.H., Irvin P., Chang W. et al. // *Nature*. 2004. V. 430. P. 758.
5. Jonscher A.K. *Dielectric relaxation in solids*. London: Chelsea Dielectrics Press, 1983. 380 p.
6. Tyson T.A., Croft T.Yu, Scofield M.E. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 105. Art. № 091901.
7. Glinchuk M.D., Eliseev E.A., Morozovska A.N. // *Ferroelectrics*. 2018. V. 532. P. 67.