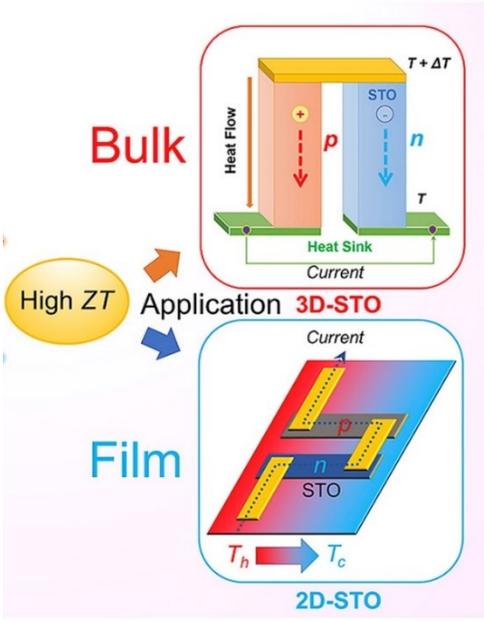


Диэлектрические свойства квантовых параэлектриков: от монокристаллов к слоистым гетероструктурам

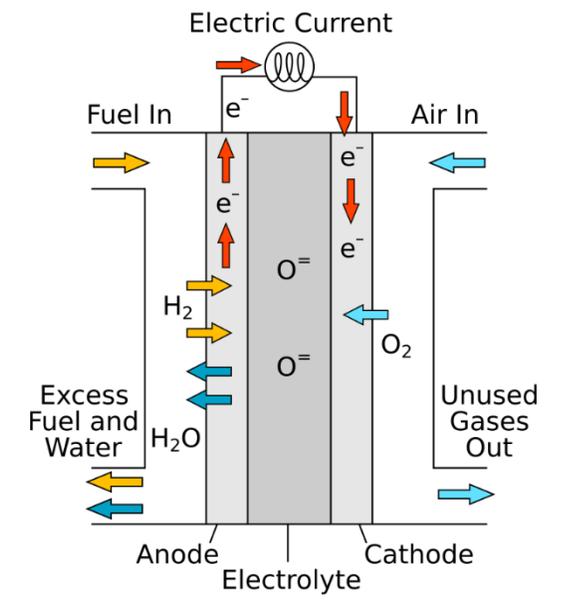
Докладчик: Мелентьев Александр Владимирович

Инженер лаборатории терагерцовой спектроскопии МФТИ

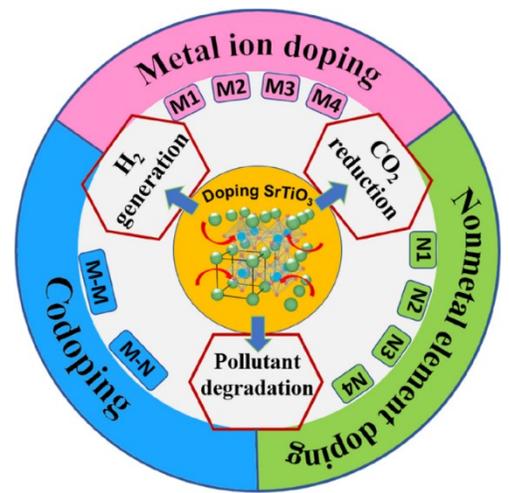
В рамках проекта мегагранта Соглашение 075-15-2025-010 от
28.02.2025 г



Приложения SrTiO₃



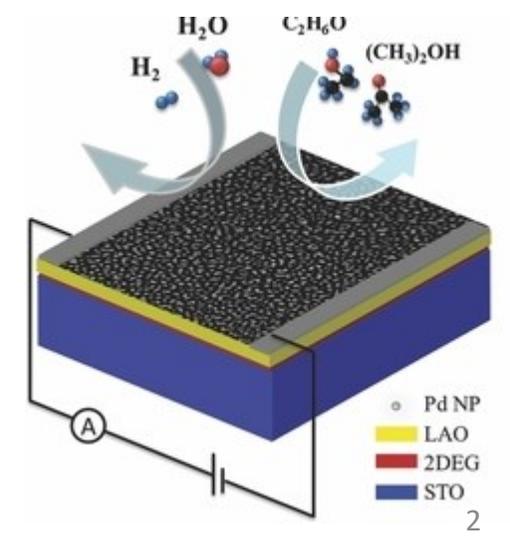
Фотокатализ



Диэлектрические свойства

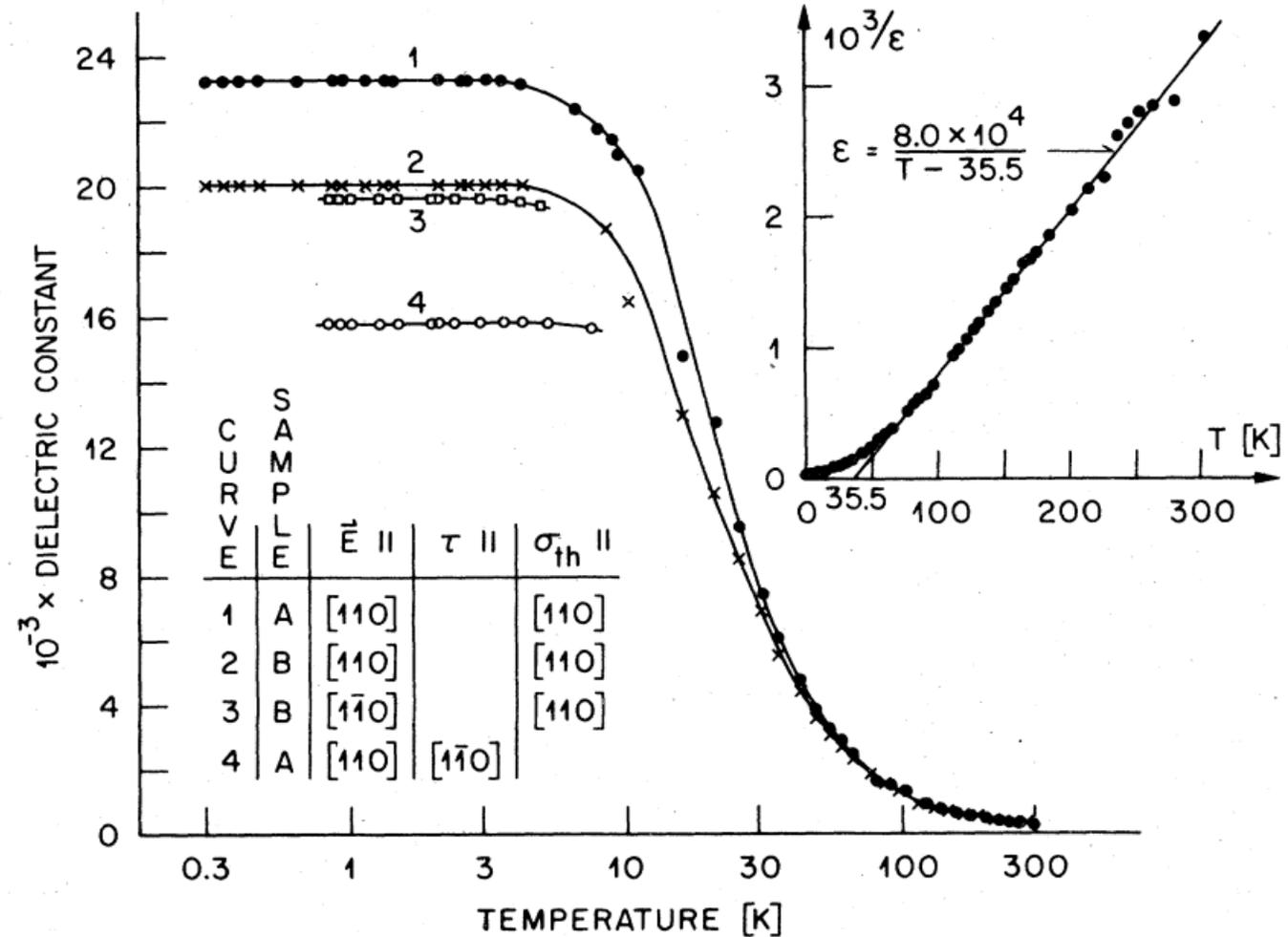
- Электроника (память, конденсаторы)
- Микроволновые устройства (варакторы, фазовращатели)
- Композитные материалы (мультиферроики)

Газовые сенсоры



Свойства кристалла SrTiO₃

- Структура перовскита
- Квантовое параэлектричество
- Высокая диэлектрическая проницаемость
- Низкий тангенс диэлектрических потерь
- Низкая цена
- Механическая и химическая стабильность



K. A. Müller and H. Burkard Phys. Rev. B 19, 3593, (1979)

Мягкая мода SrTiO_3

Соотношение

Лиддана-Сакса-Теллера:

$$\prod \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \Rightarrow \epsilon_0 \propto \omega_{SM}^{-2}$$

Модель Кохрана:

$$\frac{1}{\epsilon_0} = \frac{T - T_c}{C}$$

$$\omega_{SM}^2 = D * (T - T_c)$$

<- закон Кюри-Вейсса

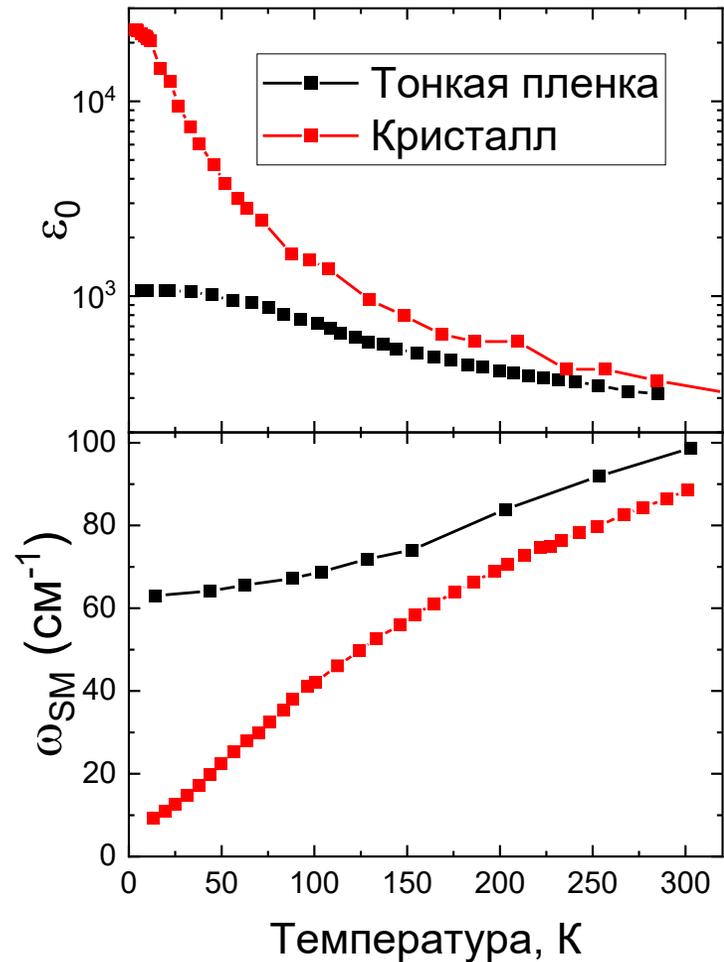
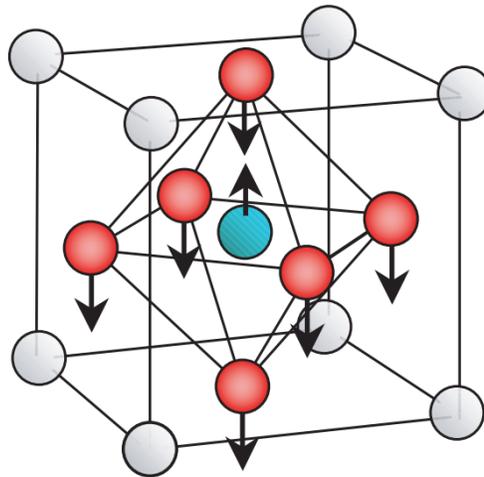
Модель Барретта:

$$\frac{1}{\epsilon_0} = \frac{\frac{T_1}{2} * \coth\left(\frac{T_1}{2T}\right) - T_c}{C}$$

T_1 – квантовая температура

$$\omega_{SM}^2 = D * \left(\frac{T_1}{2} * \coth\left(\frac{T_1}{2T}\right) - T_c\right)$$

Мода Слэтера



Данные взяты из:

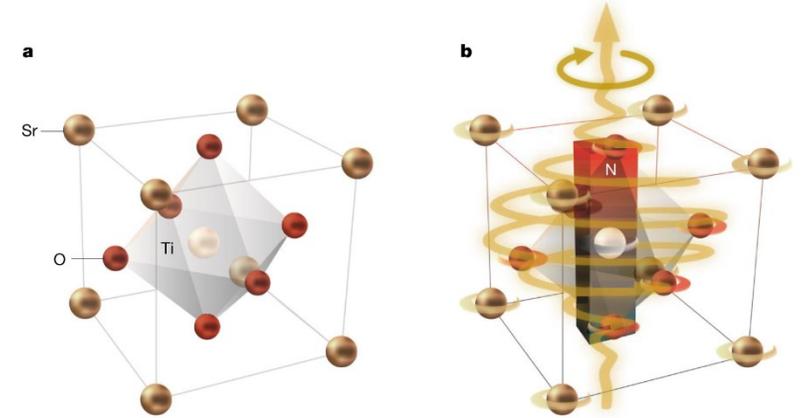
[Nature](#) volume 404, pages 373–376 (2000)

Новейшие открытия

Terahertz electric-field-driven dynamical multiferroicity in SrTiO₃

[M. Basini](#), [M. Pancaldi](#), [B. Wehinger](#), [M. Udina](#), [V. Unikandanunni](#), [T. Tadano](#), [M. C. Hoffmann](#), [A. V. Balatsky](#)
& [S. Bonetti](#) 

[Nature](#) **628**, 534–539 (2024) | [Cite this article](#)



Superconducting dome in ferroelectric-type materials from soft mode instability

[Chandan Setty](#)^{*}

[Matteo Baggioli](#) [†]

[Alessio Zaccone](#) [‡]

Show more 

Phys. Rev. B **105**, L020506 – Published 25 January, 2022 | Erratum Phys. Rev. B **106**, 139903 (2022)

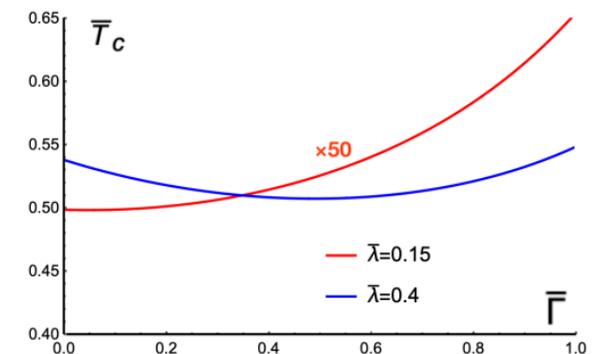
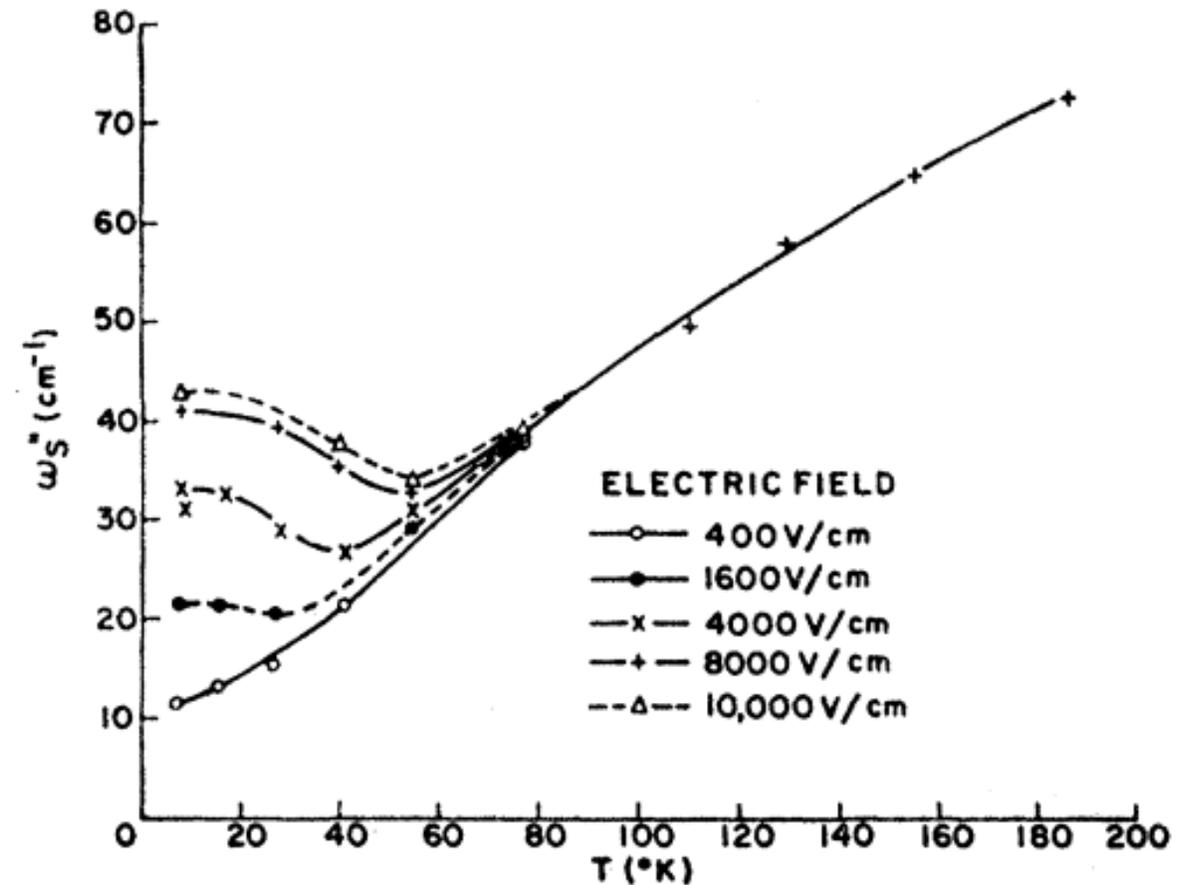
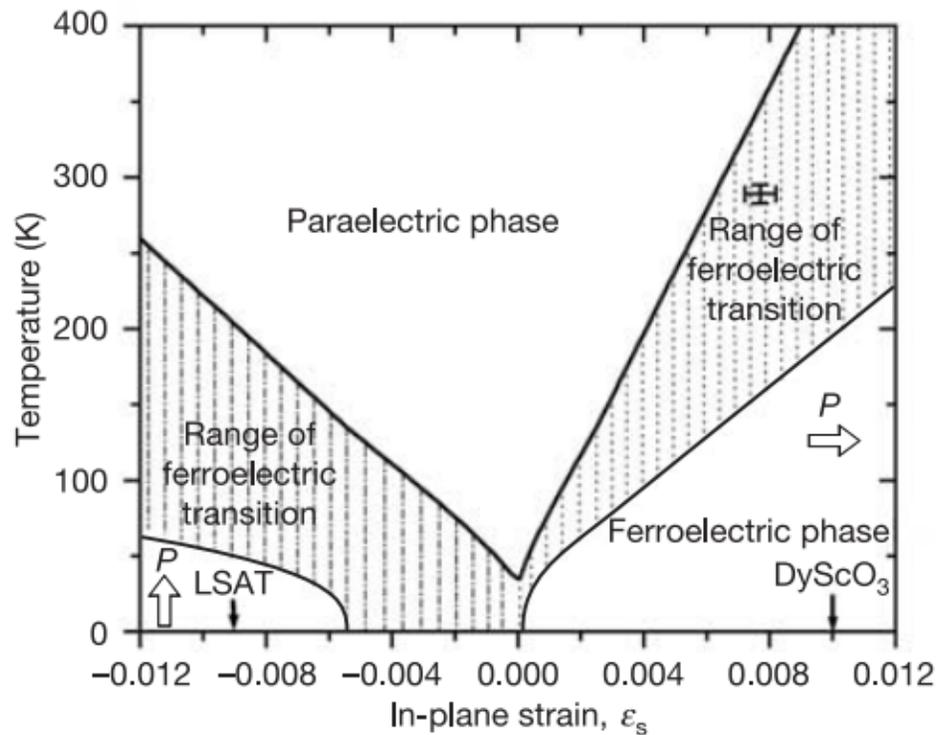


FIG. 2. Plot of normalized critical temperature with damping Γ for different effective couplings $\bar{\lambda}$. For large values of $\bar{\Gamma}$, there is no solution for superconductivity.

Возникновение сегнетоэлектричества в SrTiO_3

- Приложение электрического поля
- Strain engineering тонких пленок
- Химическое замещение в А или В подрешетках
- Изотопическое замещение кислорода



Phys. Rev. **174**, 613 (1968)

Цель

Определение механизмов формирования диэлектрических свойств титаната стронция в форме кристаллов и тонких пленок под влиянием химического замещения, механического напряжения и других воздействий.

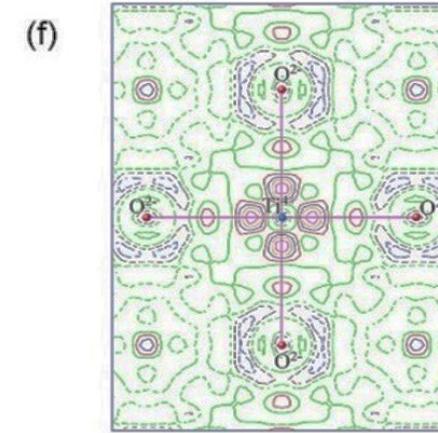
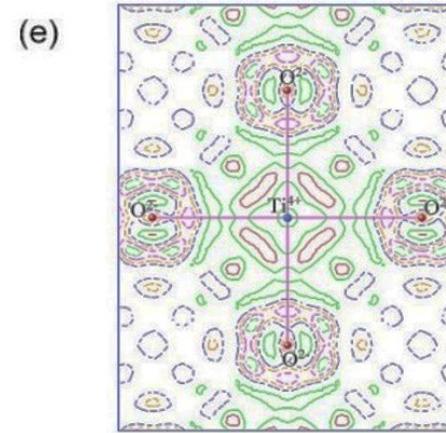
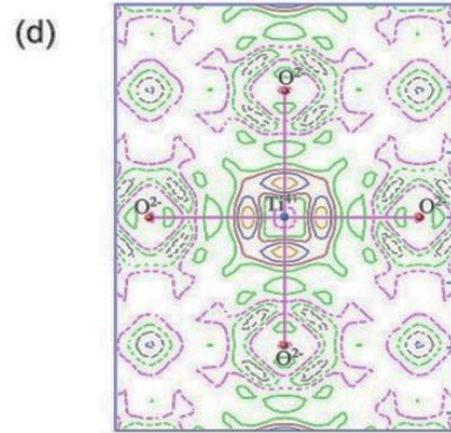
Образцы

1. Кристаллы $\text{SrTi}_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{O}_3$ (M = Mn, Ni, Fe, Co)
2. Тонкие пленки $\text{SrTi}_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{O}_3$ (M = Mn, Ni, Fe, Co) на подложках из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и MgO.
3. Тонкие пленки SrTiO_3 различной толщины
4. Гетероструктуры включающие пленки SrTiO_3

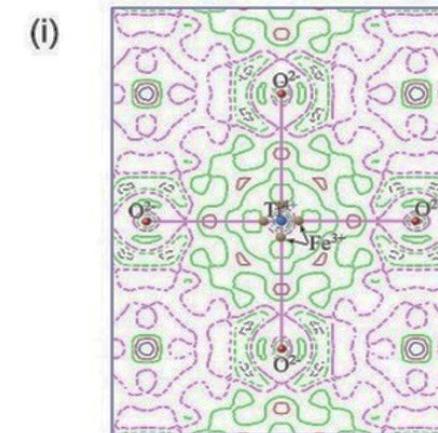
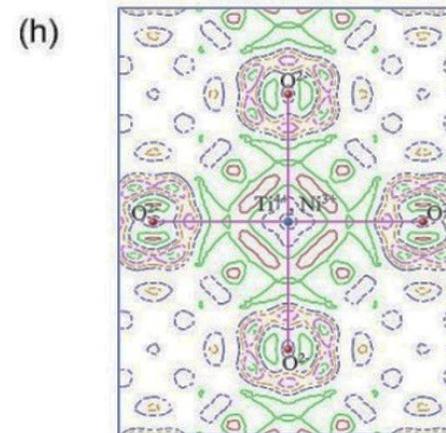
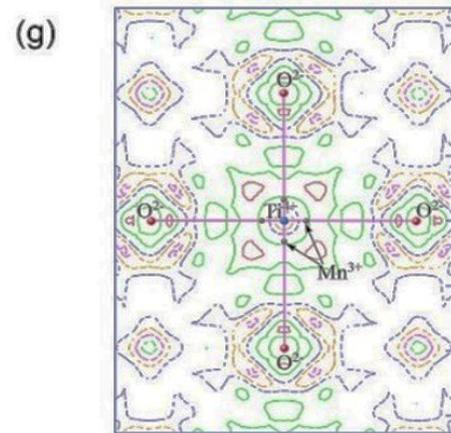
Монокристалльная дифракция



Остаточная электронная плотность в модели без примесных ионов



Остаточная электронная плотность в модели с примесными ионами



GOF \approx 1.2

Ni заселяет centrosymmetrichnyuyu pozitsiyu vnutri kislorodnykh oktaedrov, a Mn i Fe smesheny iz tsentra

Рамановская спектроскопия

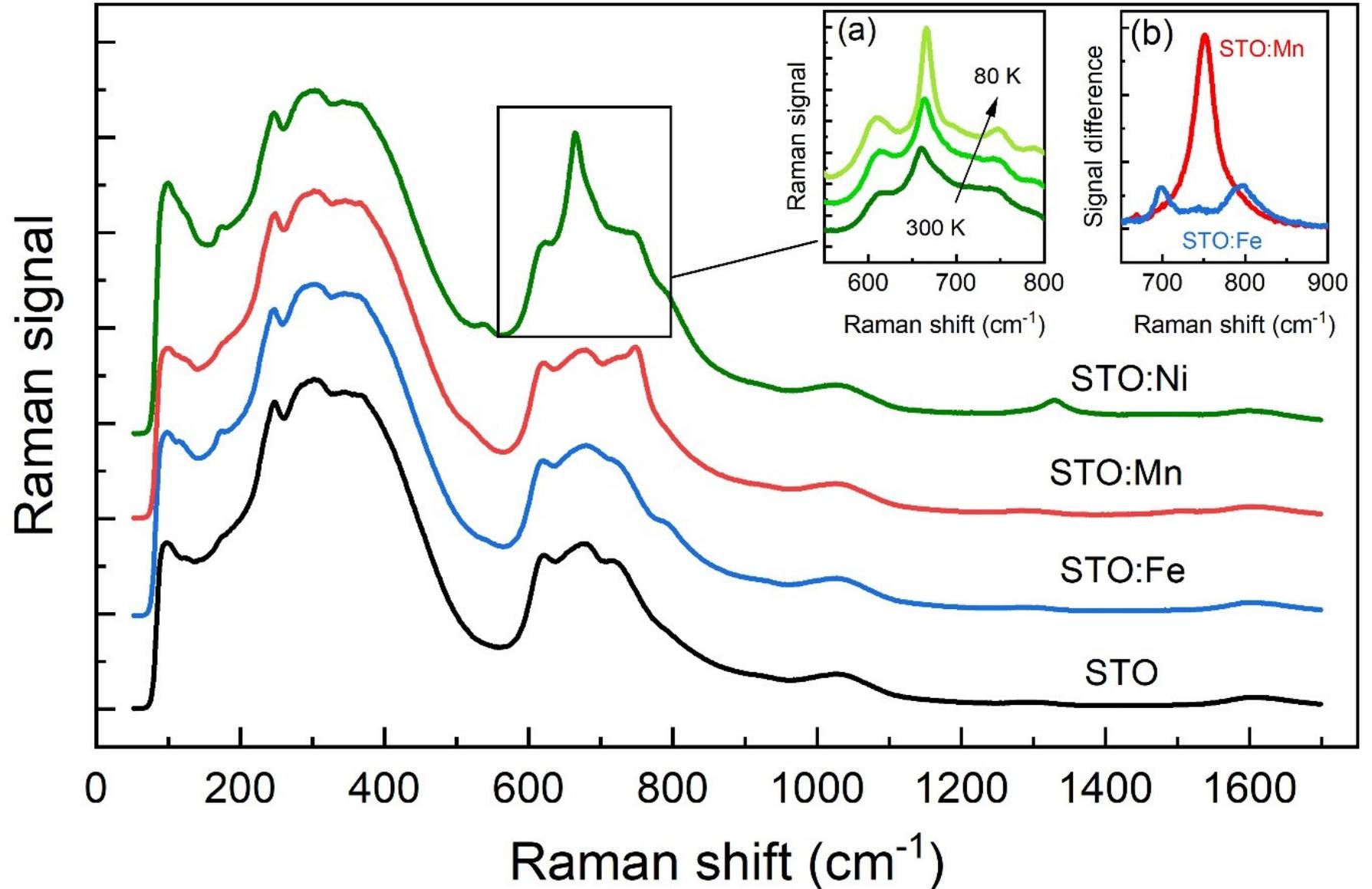
Talanov M.V., Melentev A.V. et al.
J. Mater. Chem. C, 2024

STO:Ni

Интенсивный пик рассеяния на 666 cm^{-1} указывает на Ян-Теллеровское искажение

STO:Mn и STO:Fe

Локальные моды низкой интенсивности в диапазоне $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ часто наблюдается в случае химического замещения в В-подрешетке перовскитов

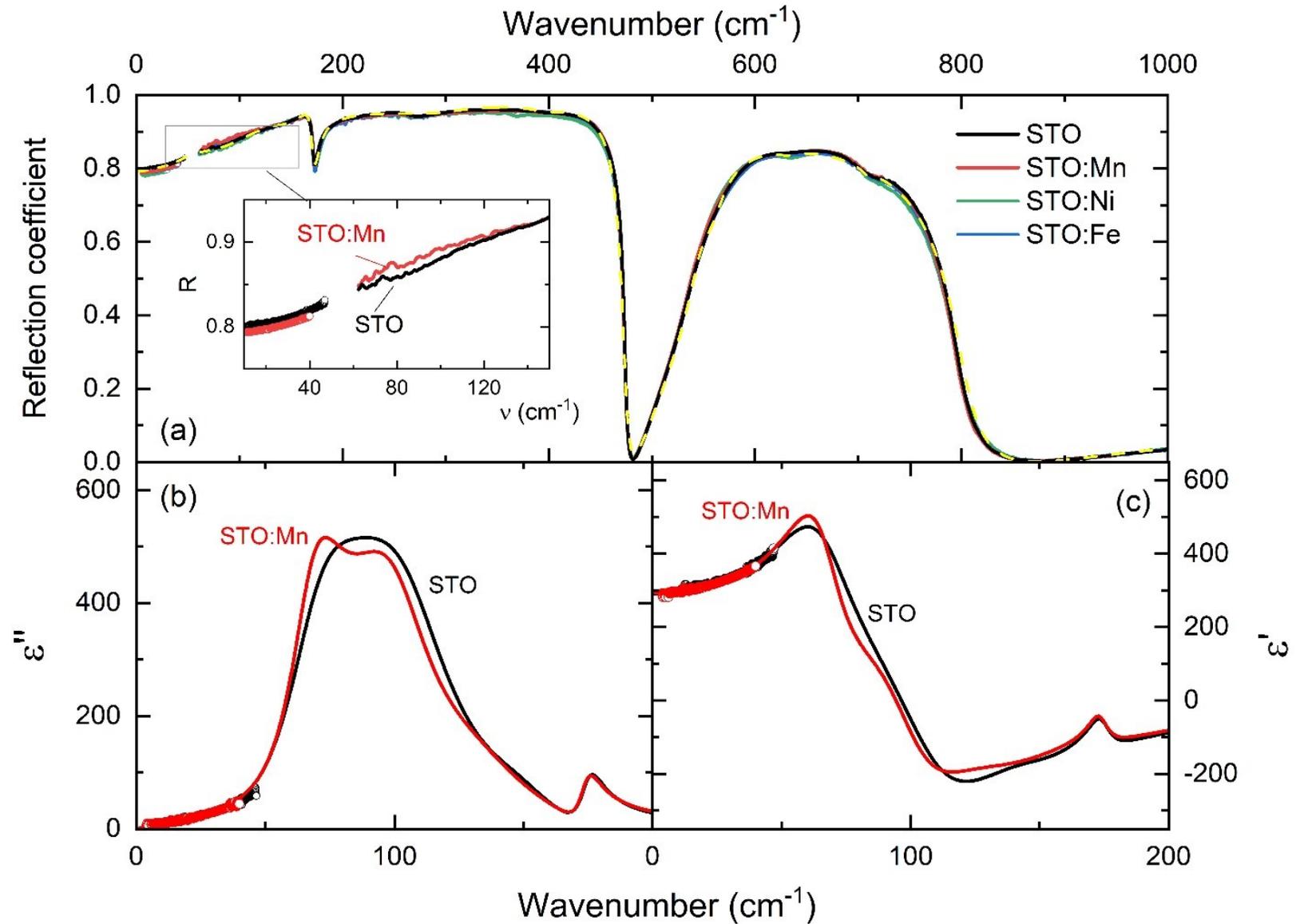


STO:Mn

Мягкая мода расщепляется
на две компоненты

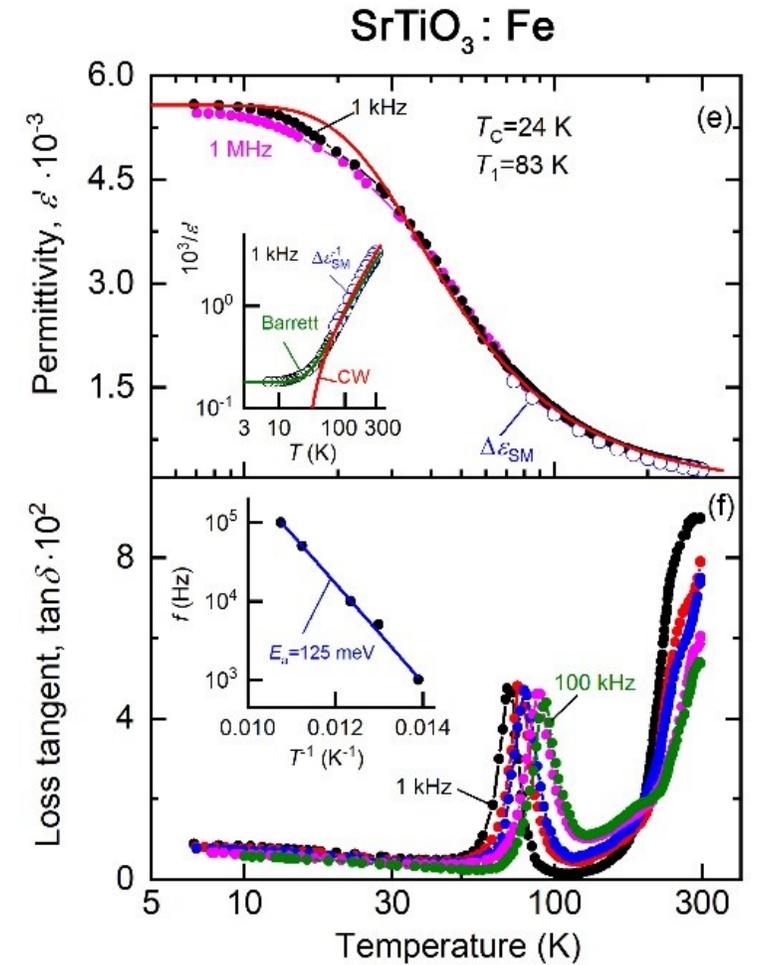
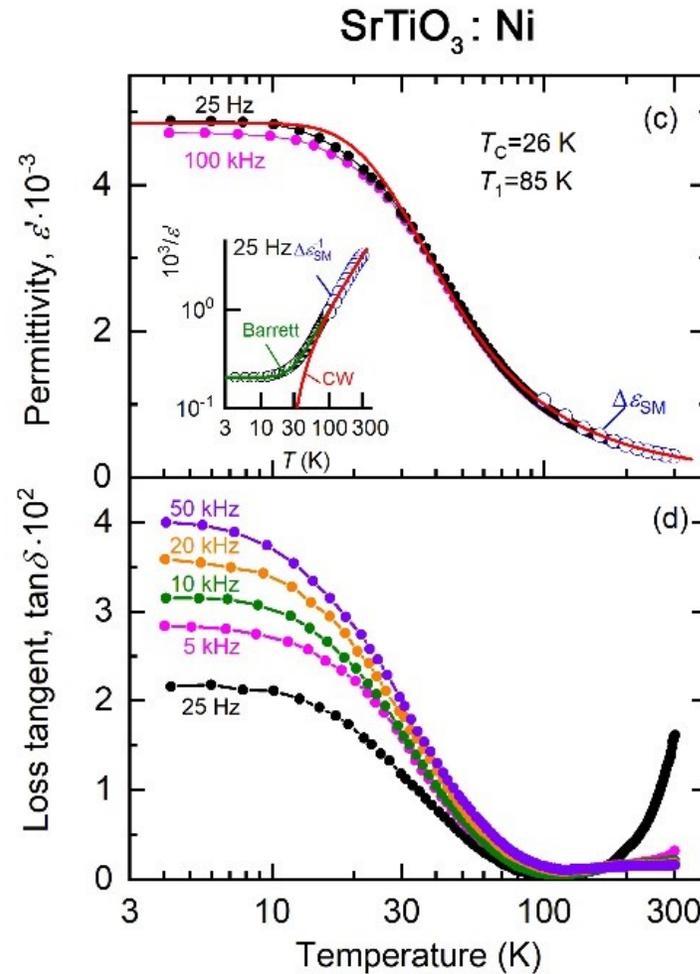
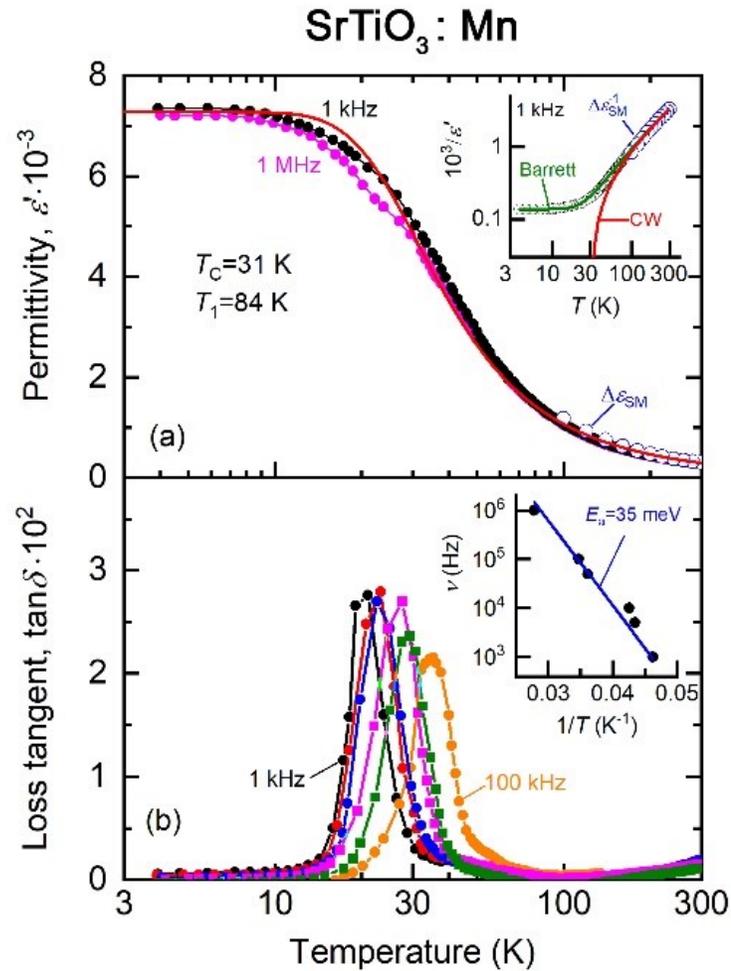
STO:Ni и STO:Fe

Слабо отличаются от
чистого SrTiO₃



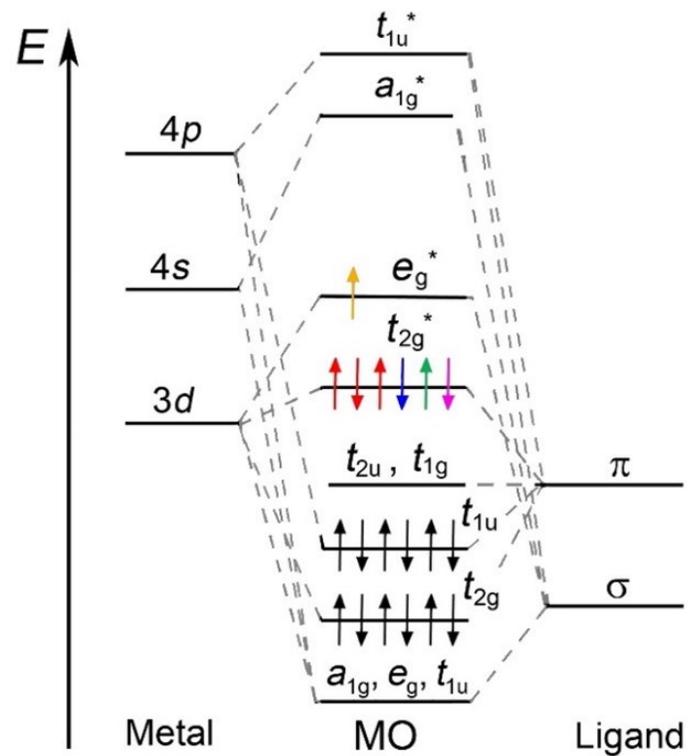
$$\frac{1}{\epsilon_{SM}} = \frac{\frac{T_1}{2} * \coth\left(\frac{T_1}{2T}\right) - T_C}{C}$$

В модели Барретта значение $T_1 - 2T_C$ является мерой стабильности параэлектрической фазы



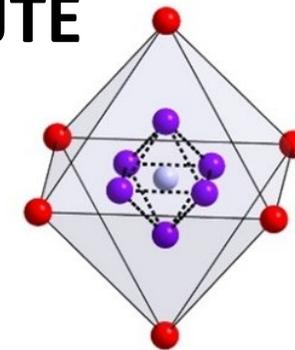
Примесные искажения

Теория вибронного взаимодействия:
$$E = E_0 + \langle 0 | H^{(1)} | 0 \rangle Q + \frac{1}{2} \left[\langle 0 | H^{(2)} | 0 \rangle - 2 \sum_n \frac{|\langle 0 | H^{(1)} | n \rangle|^2}{E_n - E_0} \right] Q^2$$

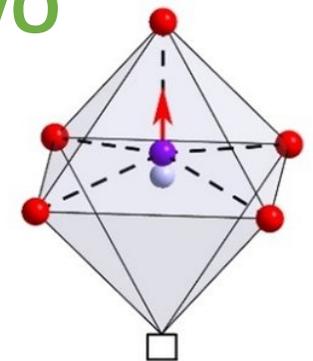


- d^0 , Ti^{4+}
- d^3 , Mn^{4+}
- d^4 , Mn^{3+} , Fe^{4+}
- d^5 , Mn^{2+} , Fe^{3+}
- d^6 , Fe^{2+} , Ni^{4+}
- d^7 , Ni^{3+}

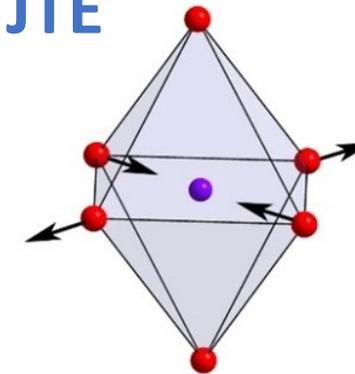
PJTE



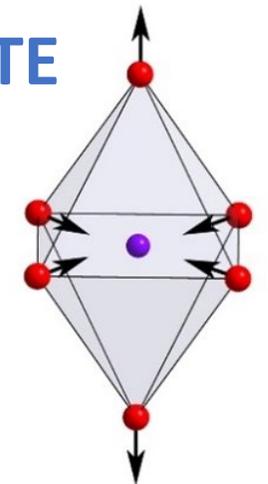
VO



JTE



JTE



Выводы о свойствах кристаллов $\text{SrTi}_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{O}_3$

При замещении ионов титана в монокристаллах $\text{SrTi}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ и $\text{SrTi}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ ионы марганца и железа заселяют нецентросимметричную позицию Вайкоффа 6f, что приводит к локальному полярному искажению кристаллической структуры, проявляющемуся в возникновении особенностей в ИК и КР-спектрах, а также низкотемпературной диэлектрической релаксации. В рамках теории вибронного взаимодействия это смещение связано с эффектом Яна-Теллера второго порядка. При замещении ионов титана ионами никеля в монокристалле $\text{SrTi}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_3$ последние заселяют центросимметричную позицию 1b в центре кислородного октаэдра, а в КР-спектрах наблюдаются аномалии, типичные для локальных искажений Яна-Теллера первого порядка.

- E.S. Zhukova, B.M. Nekrasov, M. Tyunina, V. Vetokhina, T. Kocourek, E. de Prado, V.S. Stolyarov, A.S. Frolov, **A.V. Melentev**, M. Savinov, A.A. Bush, V.I. Kozlov, M.V. Talanov, B.P. Gorshunov, Transition metal-doped SrTiO_3 : when does a tiny chemical impact have such a great structural response?, *J. Mater. Chem. C*, volume 12, 2024, <http://dx.doi.org/10.1039/D4TC00180J>

Тонкие пленки титаната стронция

Zhukova E.S., Melentev A.V. et al.
J. Alloys Compd., 2024

Метод роста:
Импульсное лазерное
напыление
(20 Pa O₂)

Толщина:
150 нм

Подложки:
(0001) Al₂O₃ и
(001) MgO

Допанты:
2 ат.% Mn, Ni, Co, Fe

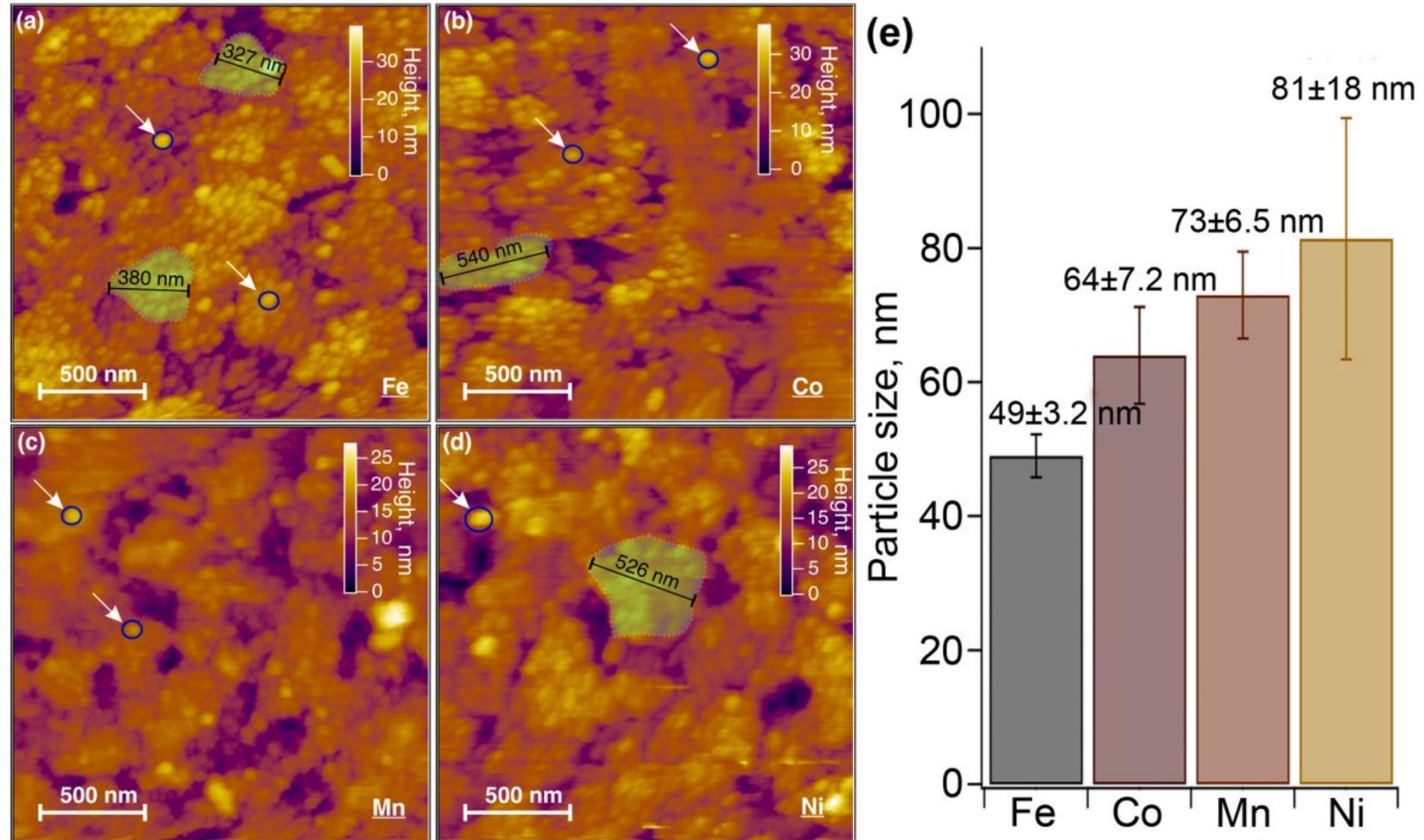


Fig. 1. AFM topography images of *STO:M* films, *M* = Co (a), Fe (b), Mn (c), Ni (d). Scan size is $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Blue circles indicated with arrows mark single *STO:M* nanoparticles. Green transparent areas correspond to clusters of nanoparticles. Panel (e): mean particle size of different samples.

Рентгеновская дифракция

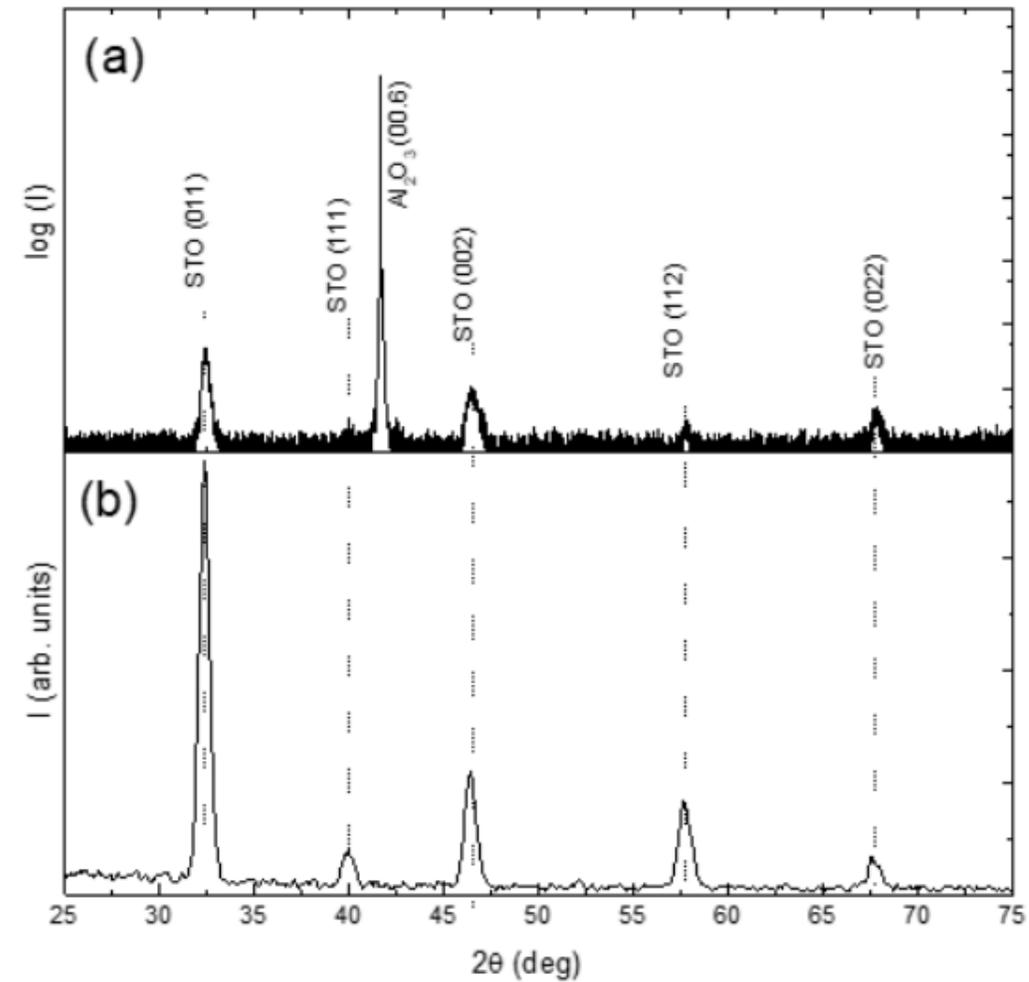
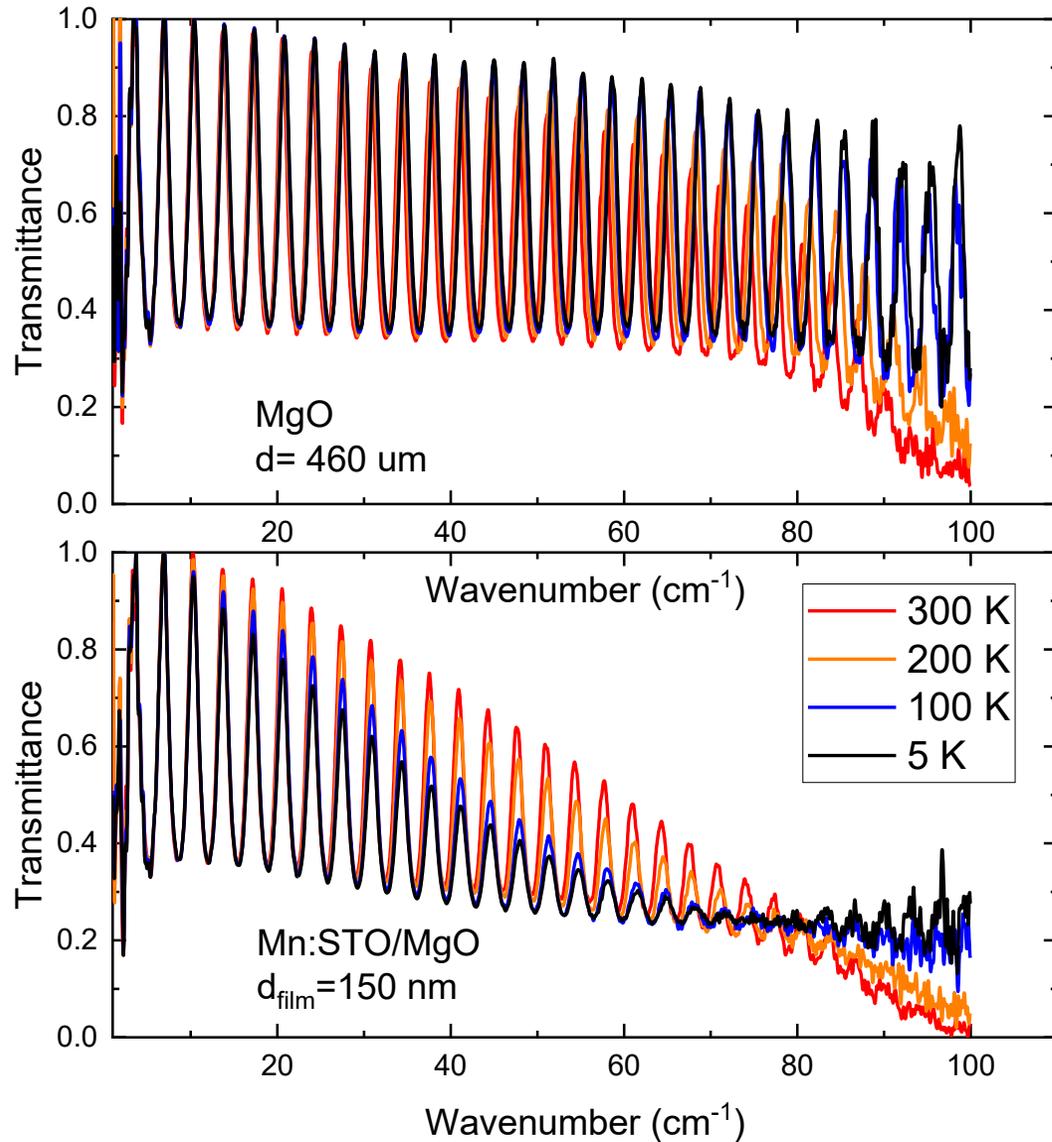


Figure S11: Typical (a) HRXRD and (b) grazing-incidence geometry scans in $SrTiO_3$ film deposited on Al_2O_3 substrate.

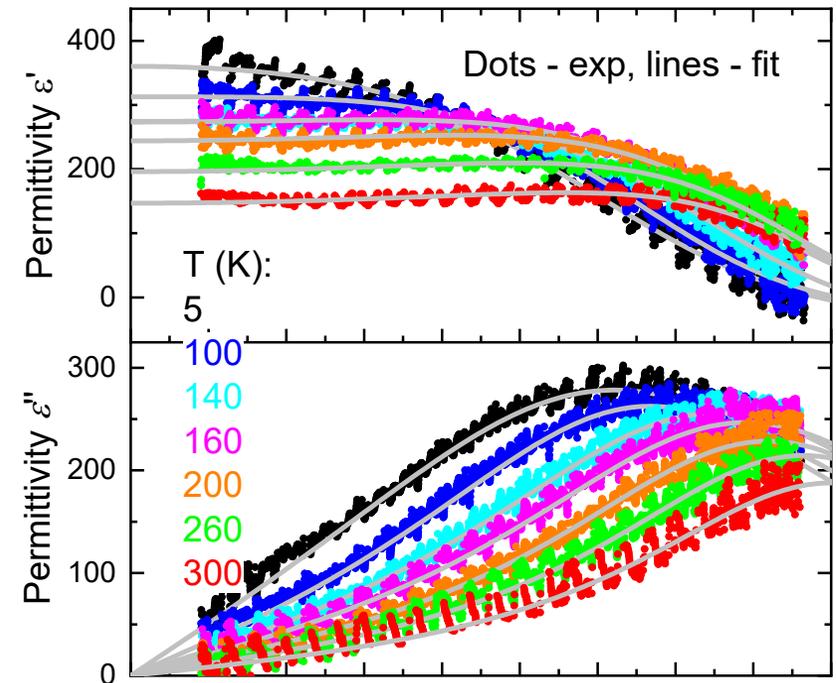
Терагерцовая спектроскопия с временным разрешением



Модель Лоренца:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon_{SM} * \omega_{SM}^2}{(\omega_{SM}^2 - \omega^2) - i\omega\gamma_{SM}}$$

STO:Mn/MgO

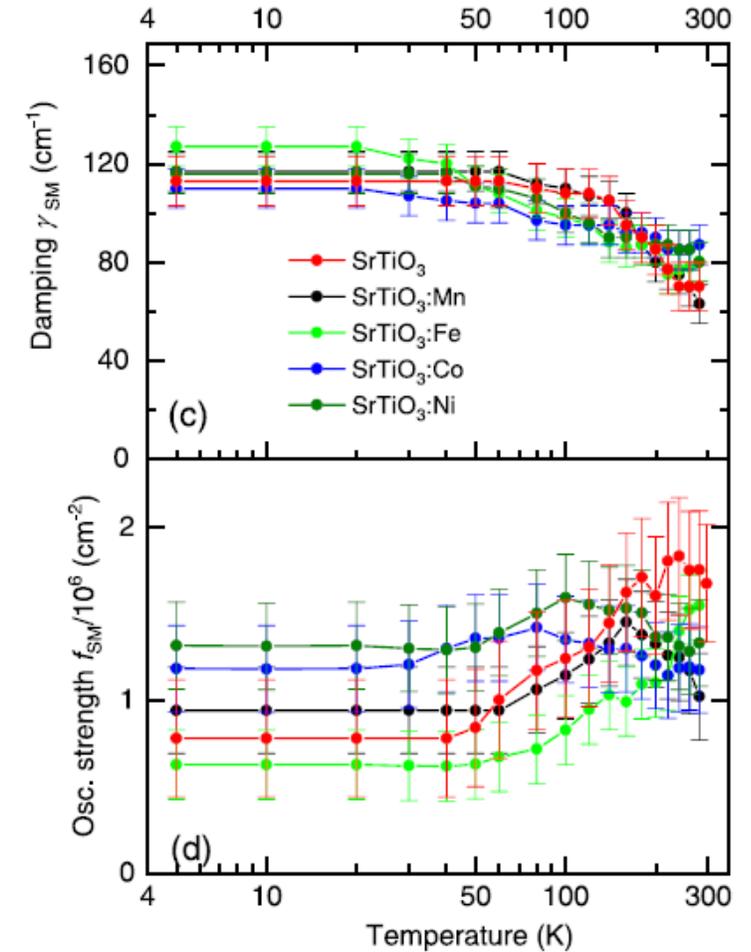
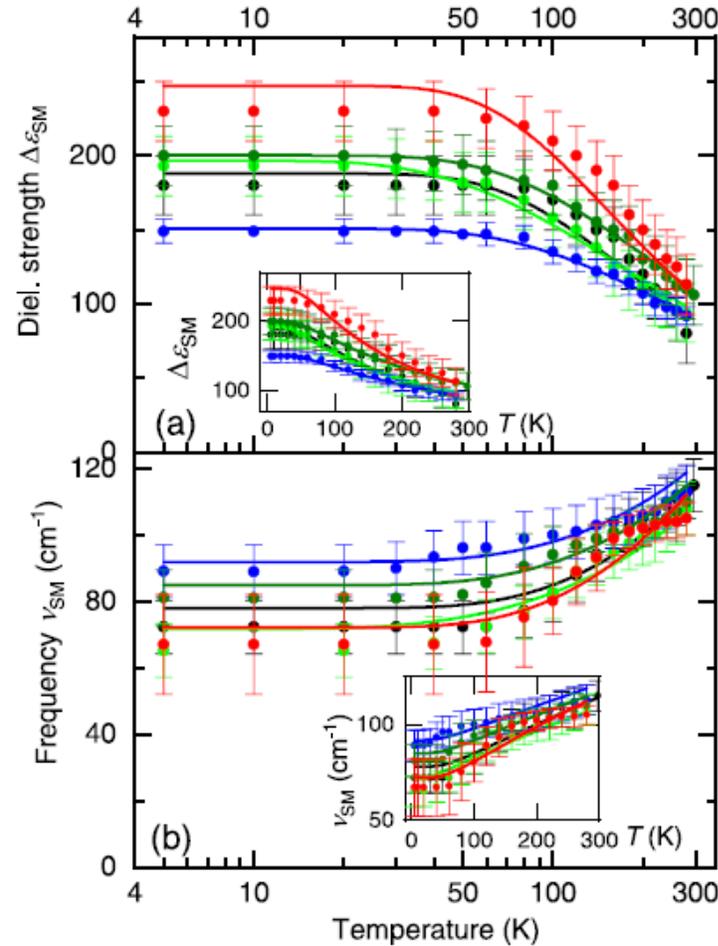


Тонкие пленки на подложке Al_2O_3

Модель Лоренца:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_{SM} * \omega_{SM}^2}{(\omega_{SM}^2 - \omega^2) - i\omega\gamma_{SM}}$$

- SrTiO_3
- $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$
- $\text{SrTiO}_3:\text{Fe}$
- $\text{SrTiO}_3:\text{Co}$
- $\text{SrTiO}_3:\text{Ni}$



Тонкие пленки на подложке MgO

Модель Барретта:

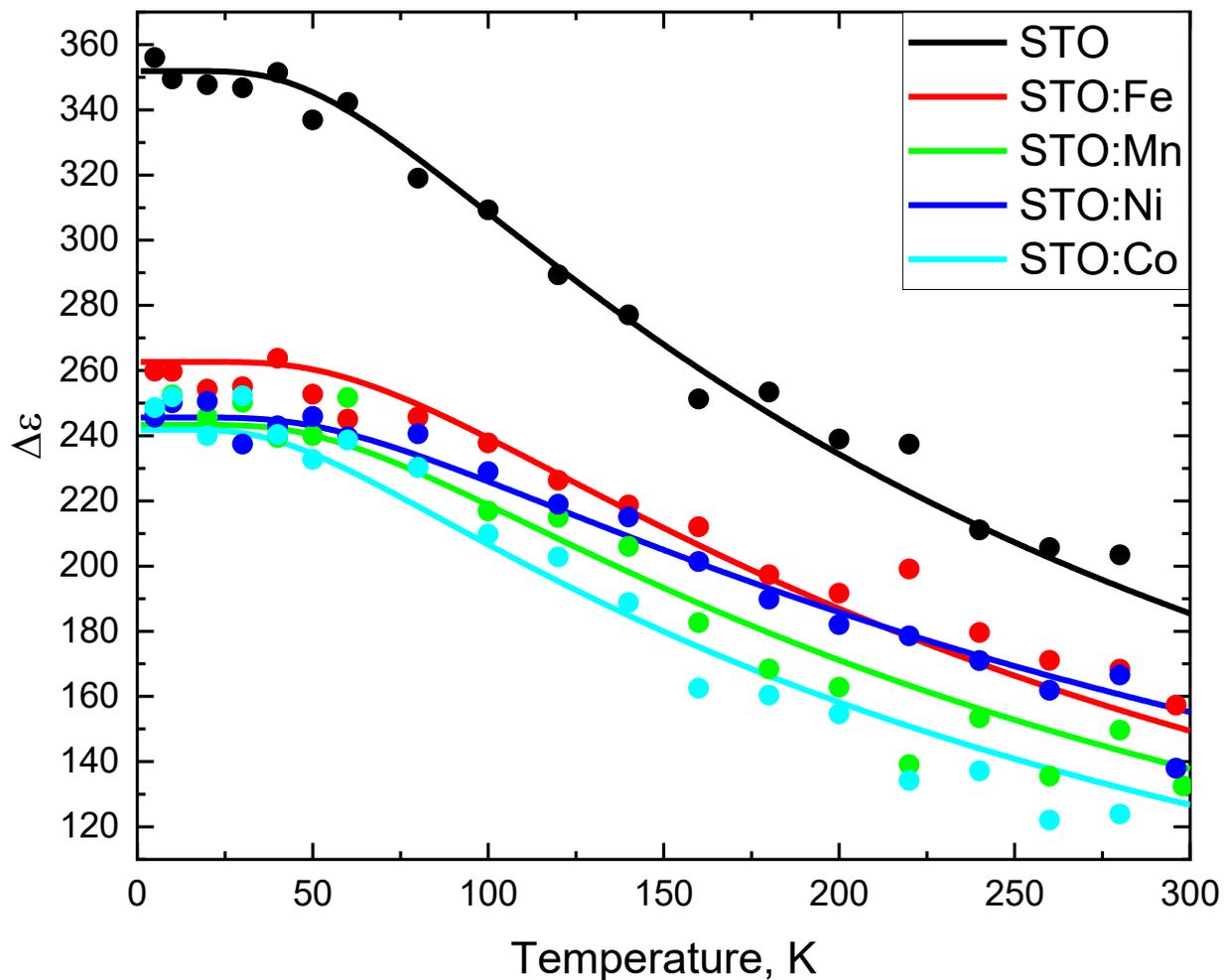
$$\frac{1}{\varepsilon_0} = \frac{T_1 \cdot \coth\left(\frac{T_1}{2T}\right) - T_c}{C}$$

$$\varepsilon_0 \approx \varepsilon_{SM}$$

Для кристалла SrTiO₃:

$$T_1 = 80 \text{ K}$$

$$T_c = 35 \text{ K}$$



MgO substrate	T ₁ , K	T _c , K
STO	190 ± 20	-150 ± 50
STO:Fe	225 ± 20	-150 ± 60
STO:Ni	200 ± 30	-260 ± 80
STO:Mn	200 ± 20	-150 ± 60
STO:Co	150 ± 20	-180 ± 80

Al ₂ O ₃ substrate	T ₁ , K	T _c , K
STO	180 ± 20	-50 ± 30
STO:Fe	85 ± 20	-160 ± 50
STO:Ni	150 ± 20	-180 ± 70
STO:Mn	180 ± 20	-100 ± 50
STO:Co	150 ± 20	-240 ± 80

Полярные нанобласти

Разложение потенциала Гиббса по степеням поляризации

$$G(T, P) = G_0 + \frac{1}{2}\chi(T)P^2 + \frac{1}{4}\xi(T)P^4 + \frac{1}{6}\zeta(T)P^6 + \dots$$

$$E = \frac{\partial G}{\partial P} = \chi(T)P + \xi(T)P^3 + \zeta(T)P^5 + \dots$$

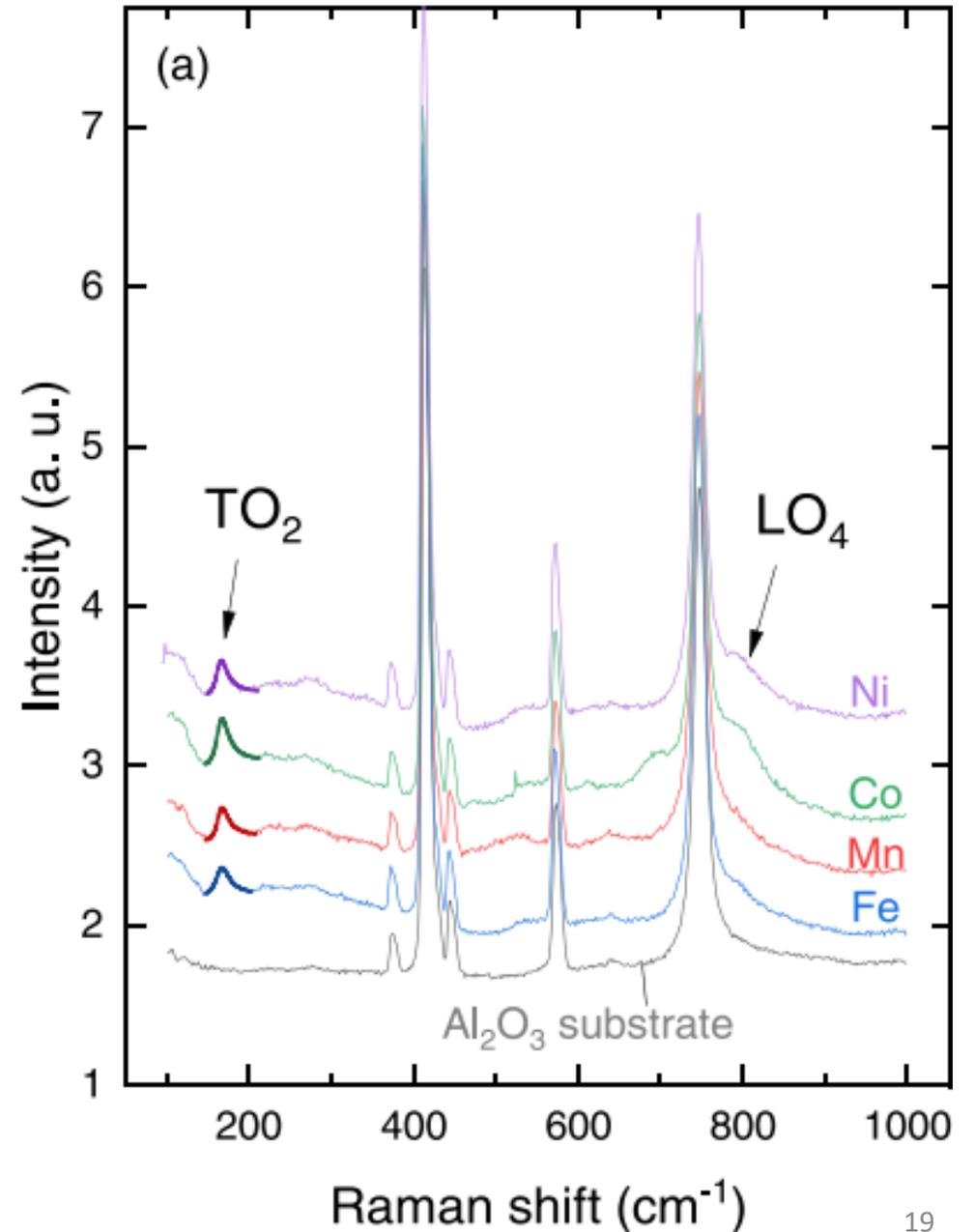
$$\frac{1}{\varepsilon(T)} \approx \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = \chi(T) + 3\xi(T)P^2 + 5\zeta(T)P^4 + \dots$$

Соотношение Лиддана-Сакса-Теллера:

$$\omega_{TO1}^2(T) = \frac{A}{\varepsilon(T)}$$

$$\omega_{TO1}^2(T, P) = \omega_{TO1}^2(T, 0) + A * [3\xi(T)P^2 + 5\zeta(T)P^4 + \dots]$$

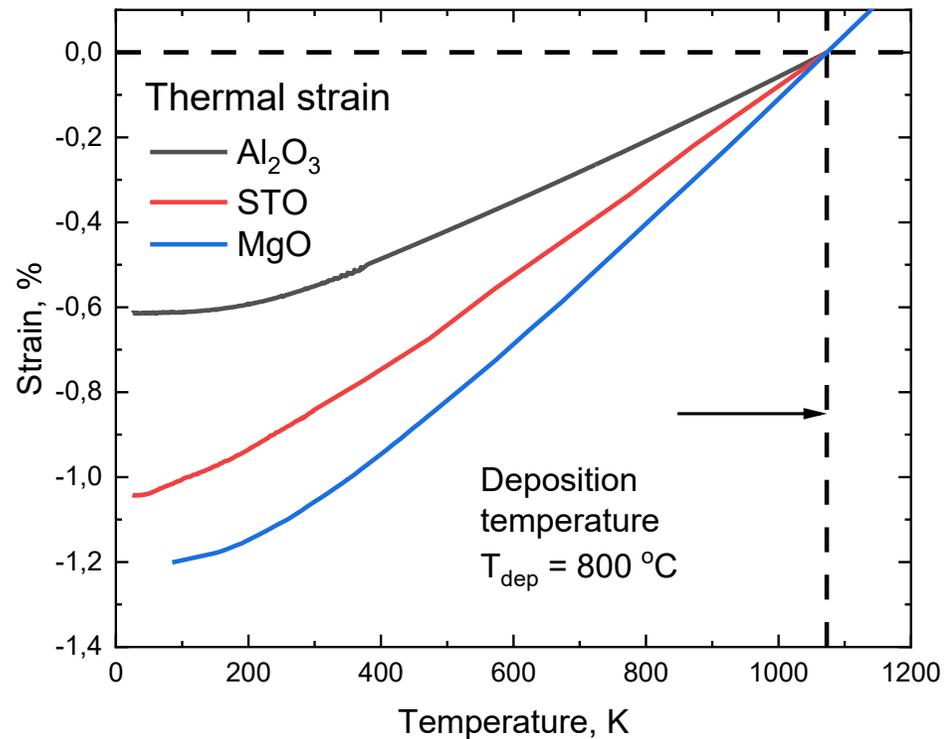
$$\omega_{film}^2(T) - \Omega_{cryst}^2(T) \propto \langle P^2 \rangle$$



Механическое напряжение

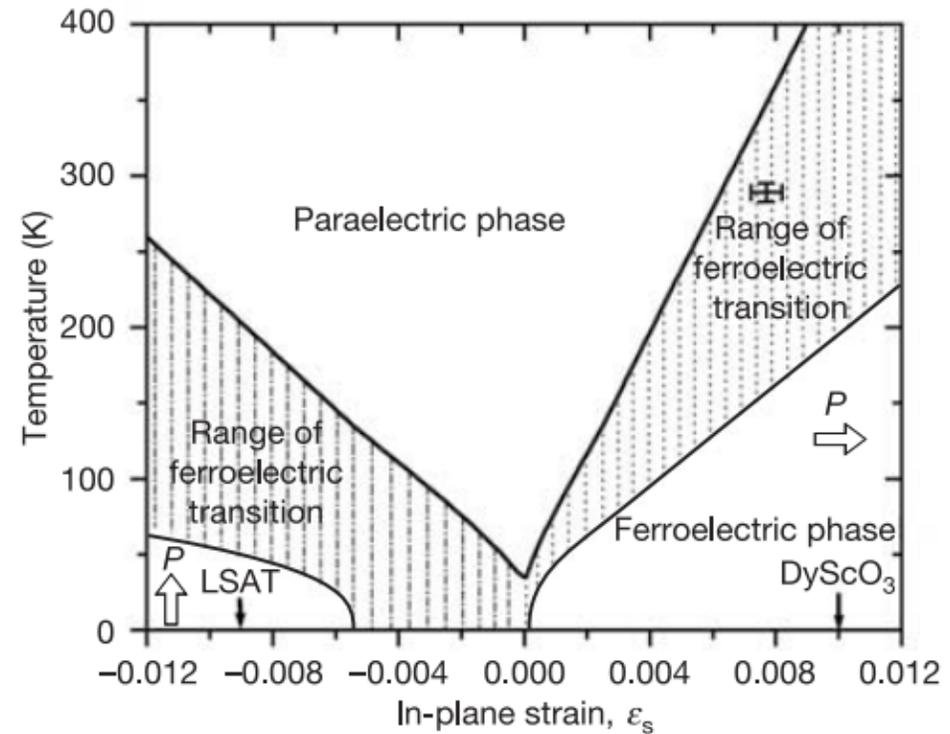
Разность температурных коэффициентов расширения

$$\delta_1 = \int_{T_{dep}}^{T_{room}} (\alpha_{STO}(T) - \alpha_{sub}(T)) dT$$



Misfit strain

$$\delta_2 = \frac{a_{film} - a_{sub}}{a_{film}}$$



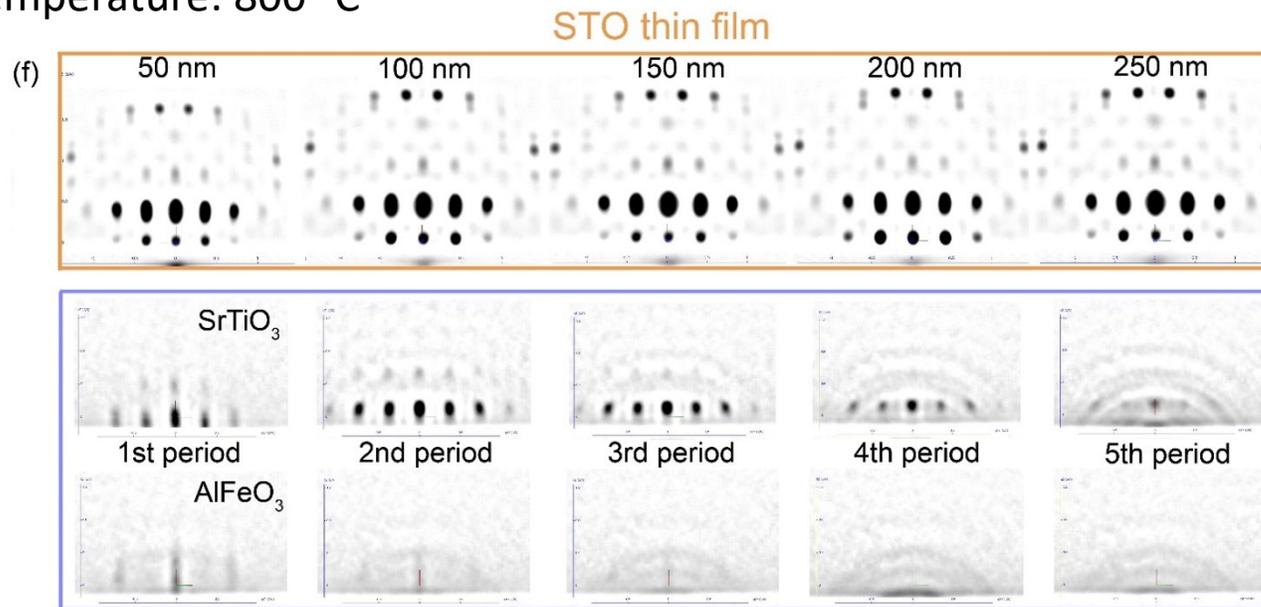
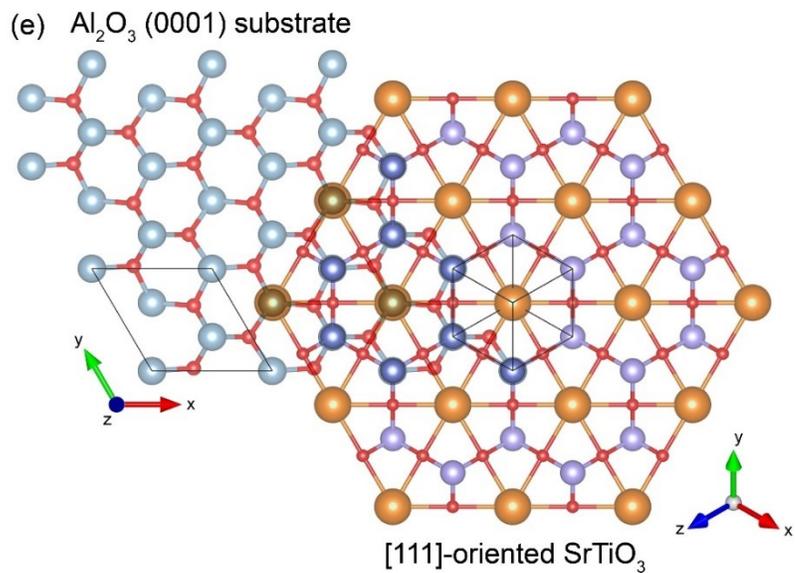
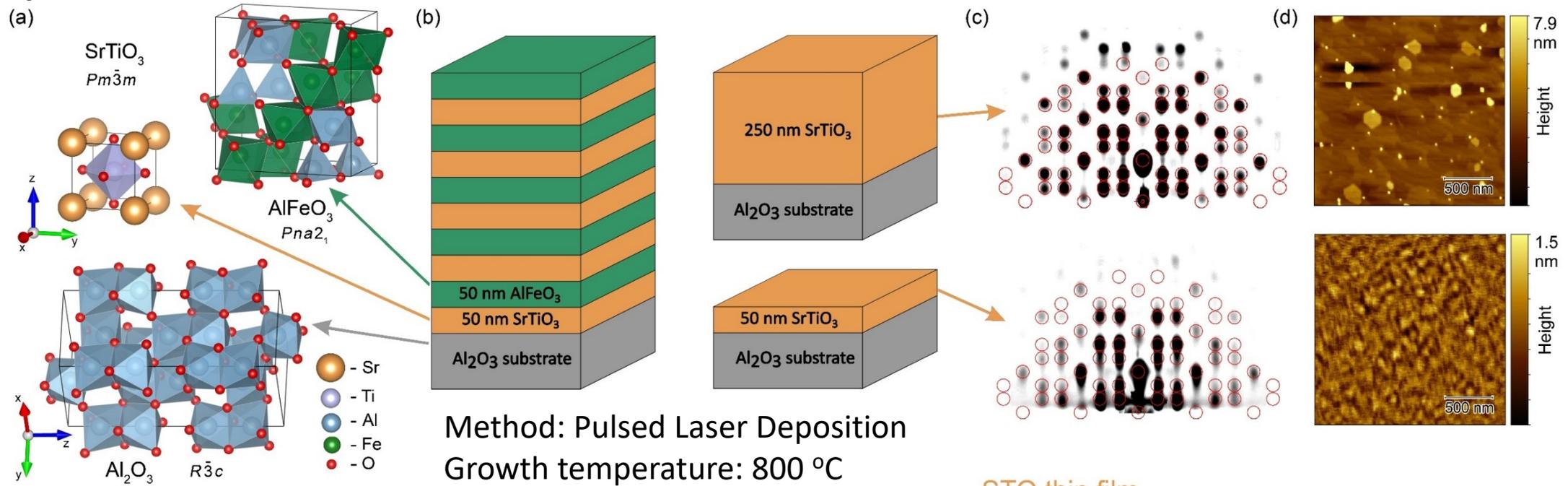
[Nature](#) volume 430, pages 758–761 (2004)

Выводы по результатам исследования тонких пленок $\text{SrTi}_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{O}_3$

1. Тонкие пленки чистого и допированного ионами Mn, Ni, Fe, Co титаната стронция остаются в параэлектрической фазе в диапазоне температур от 5 К до 300 К. Температурное поведение сегнетоэлектрической мягкой моды в пленках на подложках $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и MgO описывается в рамках формализма Барретта с существенно большими по сравнению с кристаллом SrTiO_3 значениями квантовой температуры T_1 и отрицательными значениями критической температуры TC.
2. Вклад сегнетоэлектрической мягкой моды в диэлектрическую проницаемость пленок допированного SrTiO_3 ниже, чем для пленок чистого SrTiO_3 на такой же подложке. Снижение диэлектрической проницаемости в результате допирования зависит от примесного металла для пленок на подложке из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и не зависит для пленок на подложке из MgO.

- **Melentev, A.V.**, Zhukova, E.S., Nekrasov, B.M. et al., Soft Mode Behavior in Transition Metal Doped SrTiO_3 Thin Films on MgO Substrates, Jap Lett., 2024, <https://doi.org/10.1134/S0021364024604561>
- E.S. Zhukova, B.M. Nekrasov, M. Tyunina, V. Vetokhina, T. Kocourek, E. de Prado, V.S. Stolyarov, A.S. Frolov, **A.V. Melentev**, M. Savinov, A.A. Bush, V.I. Kozlov, M.V. Talanov, B.P. Gorshunov, Terahertz ferroelectric soft mode in weakly doped SrTiO_3 : M thin films (M=Mn, Ni, Fe, Co), Journal of Alloys and Compounds, volume 976, 2024, <http://dx.doi.org/10.1039/D4TC00180J>

Образцы

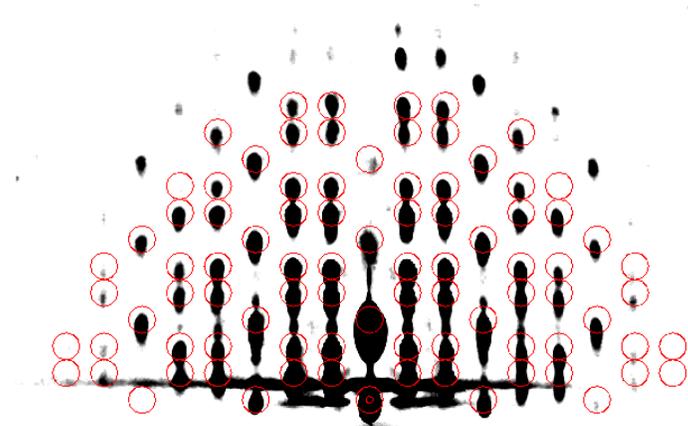


STO/AFO heterostructure

Характеризация

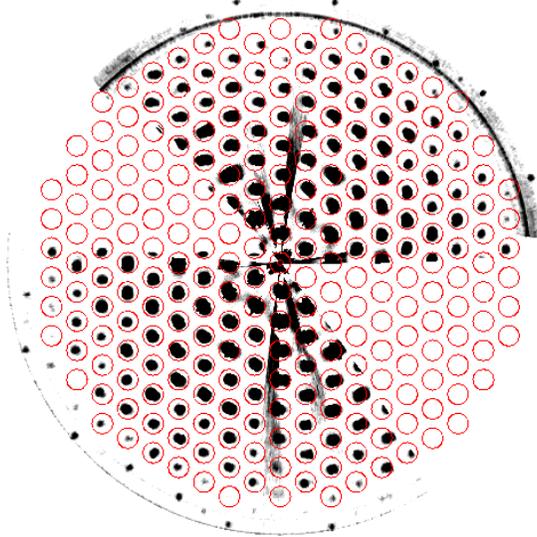
RHEED pattern consistent with cubic perovskite formed after deposition of 5 nm of SrTiO₃

[111]
[111]



[-101]
[10-1]

[1-21]
[-12-1]



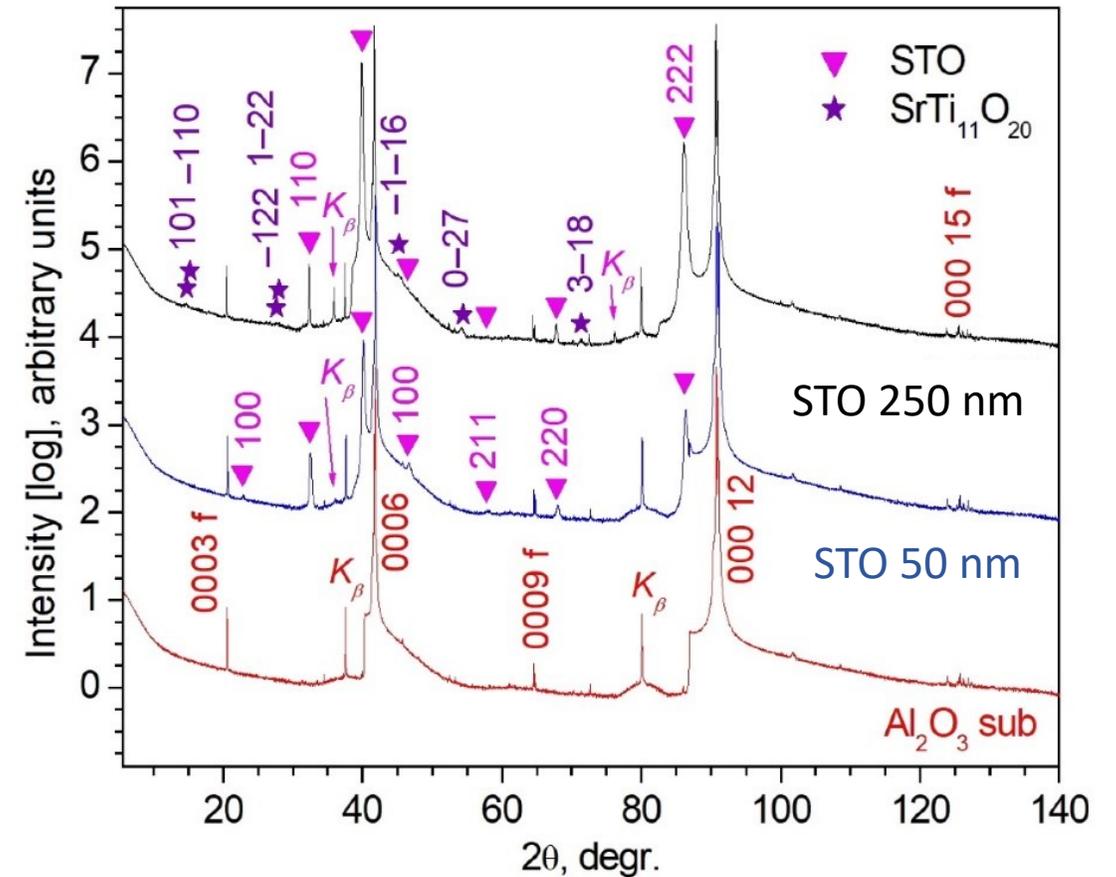
[111]
[111]

[1-21]
[-12-1]

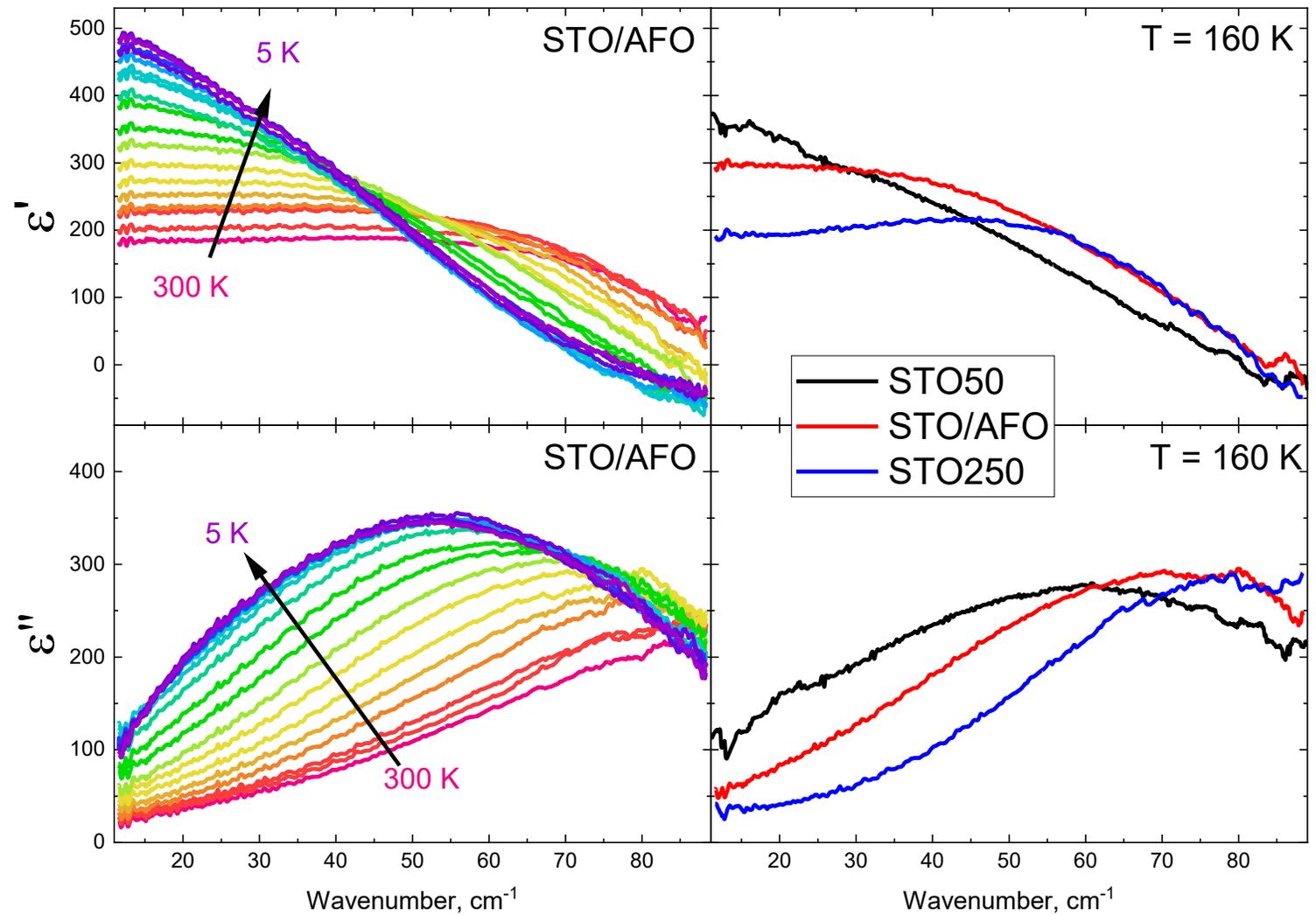
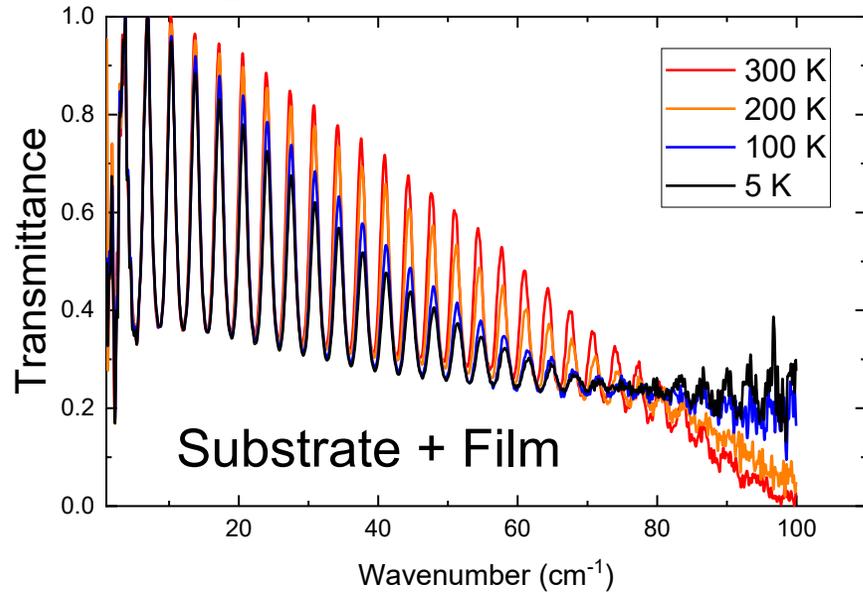
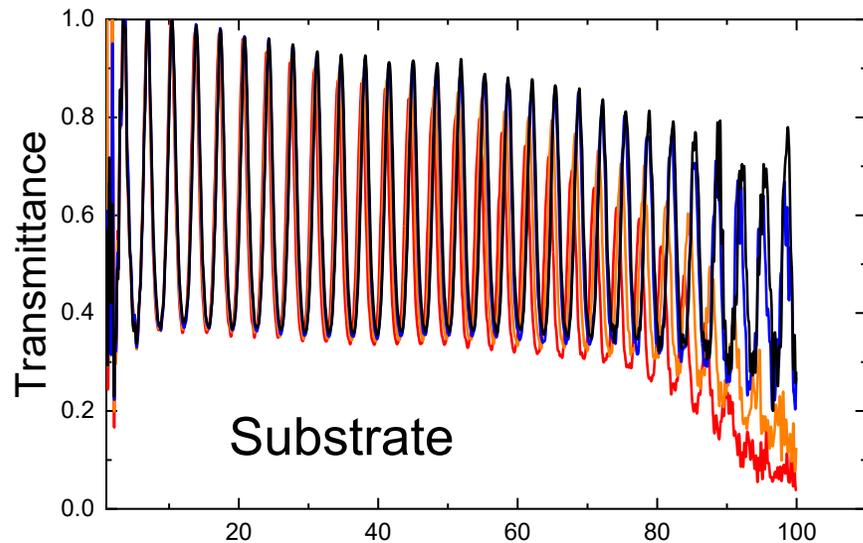
[-101]
[10-1]

XRD shows

- Size of the crystallites is roughly equal to the film thickness
- Negligible (0.1%) strains in all films
- Crystallites have prevalent orientation (111)
- Traces of minor SrTi₁₁O₂₀ phase in 250 nm film

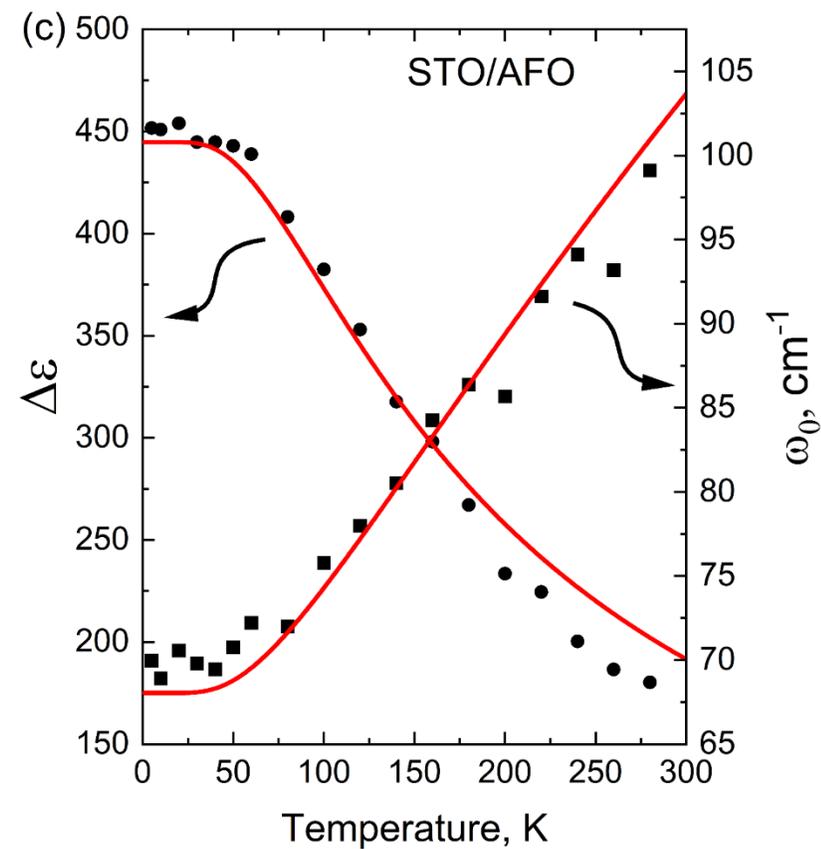
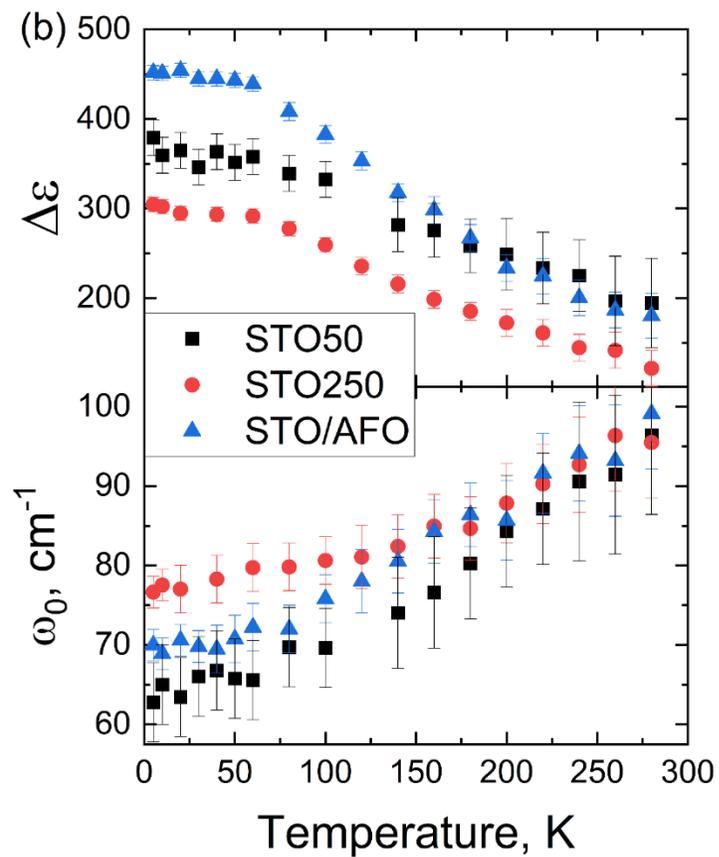
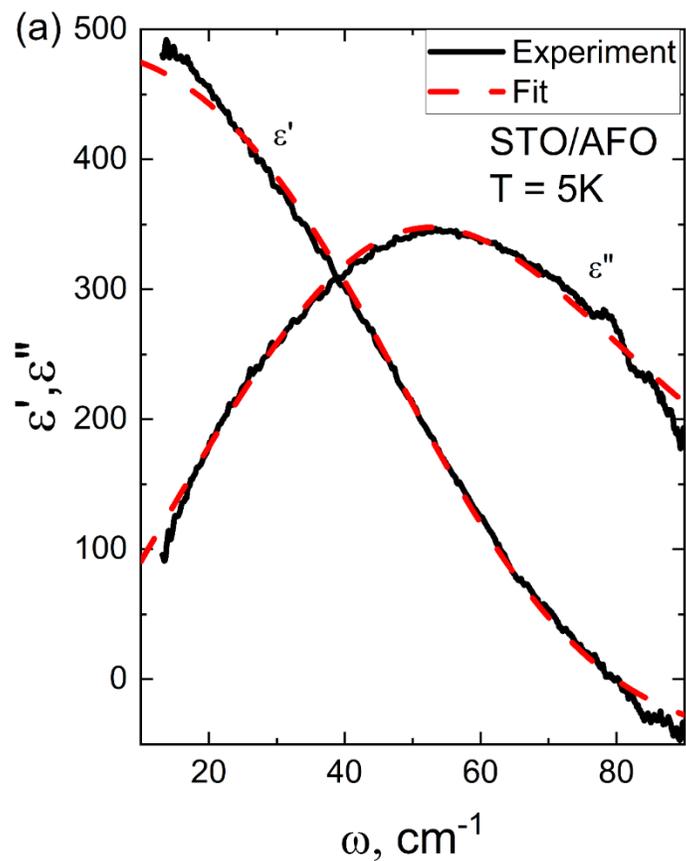


Терагерцовая спектроскопия



Терагерцовая спектроскопия

Lorentz model:
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon_{SM} * \omega_{SM}^2}{(\omega_{SM}^2 - \omega^2) - i\omega\gamma_{SM}}$$

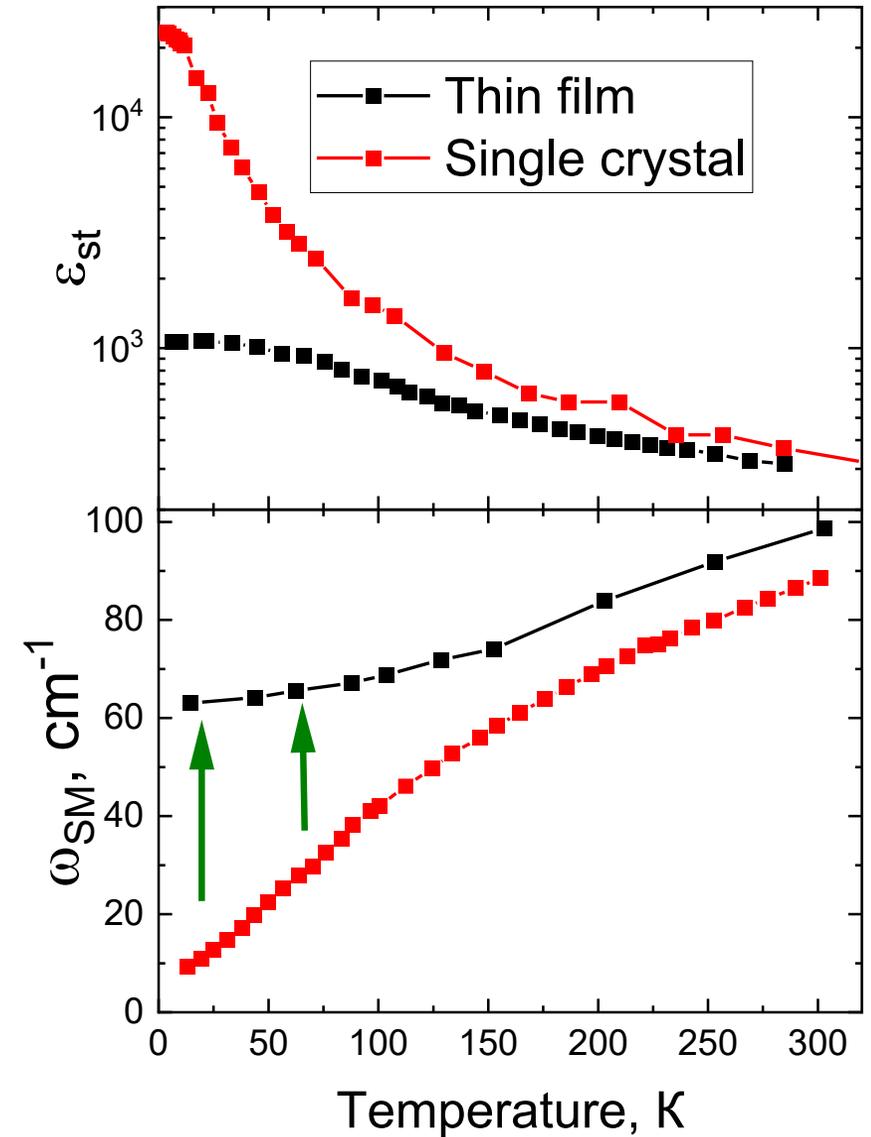


Микроструктура и кристалличность

Designation	STO50	STO250	STO/AFO
Sample thickness and composition	50 nm SrTiO ₃	250 nm SrTiO ₃	[50 nm SrTiO ₃ + 50 nm AlFeO ₃] x 5
Cubic unit cell parameter a, Å	3.9024(9)	3.9086(4)	3.9059(9)
Fractions fr of (111)/(110) orientations, wt. %	95.05(58)/3.65(27)	99.69(1)/0.31(1)	90.27(49)/3.63(73)
Crystallite size D, nm	30(5) – 33(1)	~220 – 250	30(4) – 33(2)
Microstrain ε _s , %	0.06(5) – 0.09(3)	0.09(3) – 0.10(2)	0.09(5) – 0.12(5)
Grain (island) size D _g , nm	~20	~100 × 20	~20–50 ^c
Peak-to-valley roughness R _z , nm	~1	~2	~5

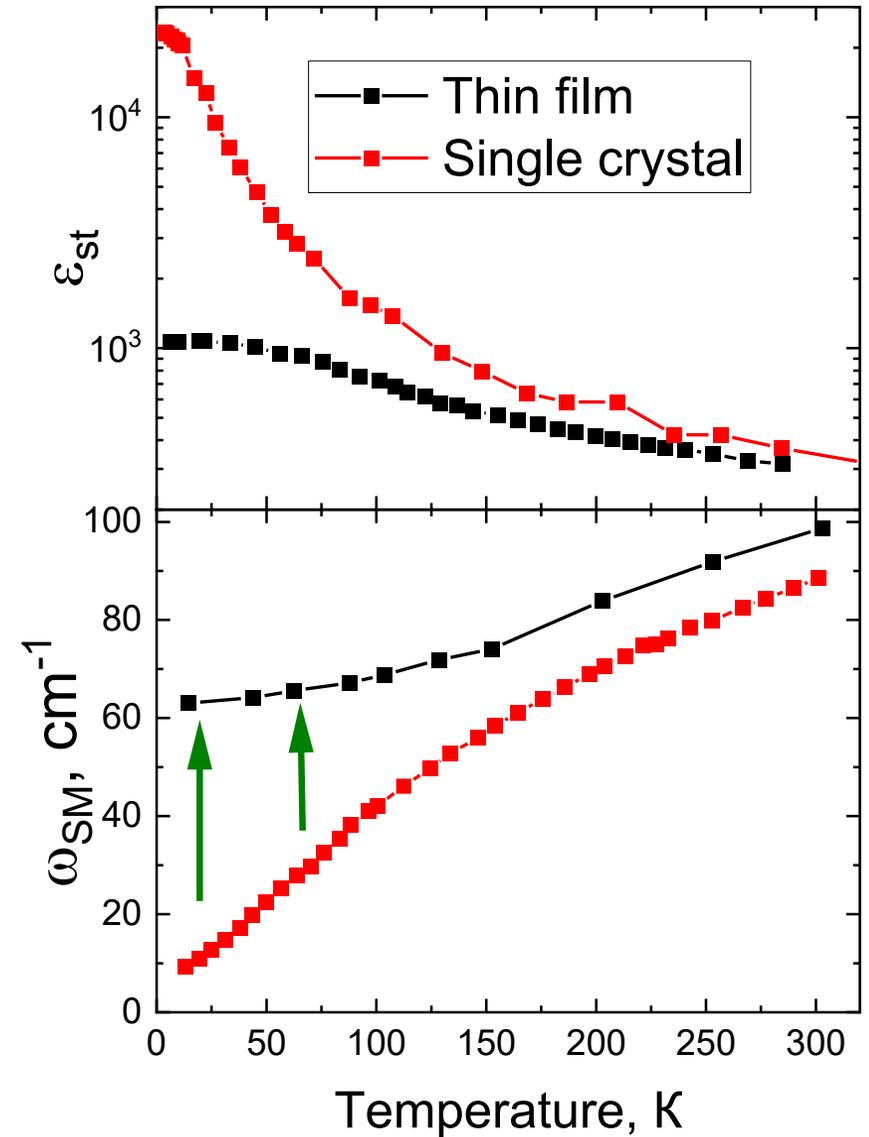
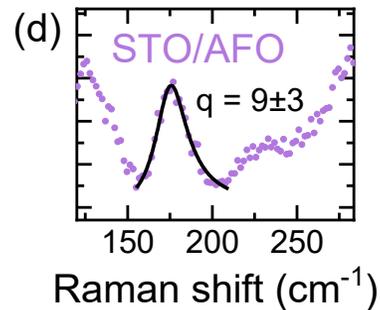
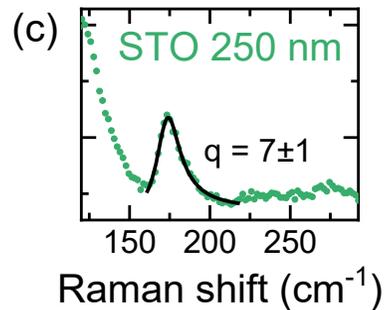
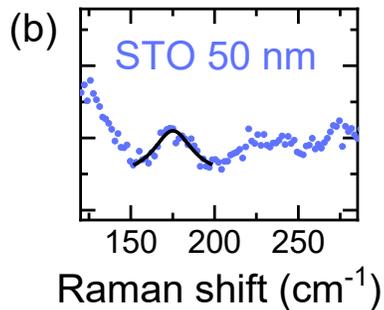
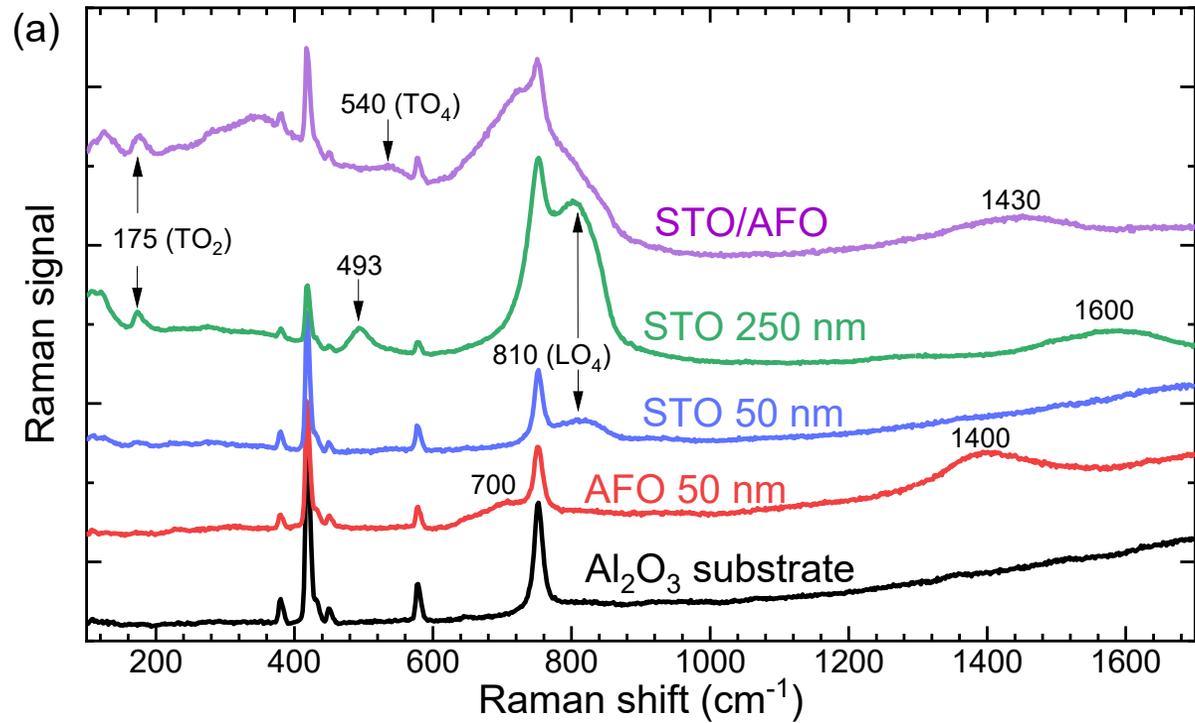
Полярные нанобласти (PNRs)

$$\omega_{SM}^2(Film) - \omega_{SM}^2(Crystal) \propto \langle P^2 \rangle$$

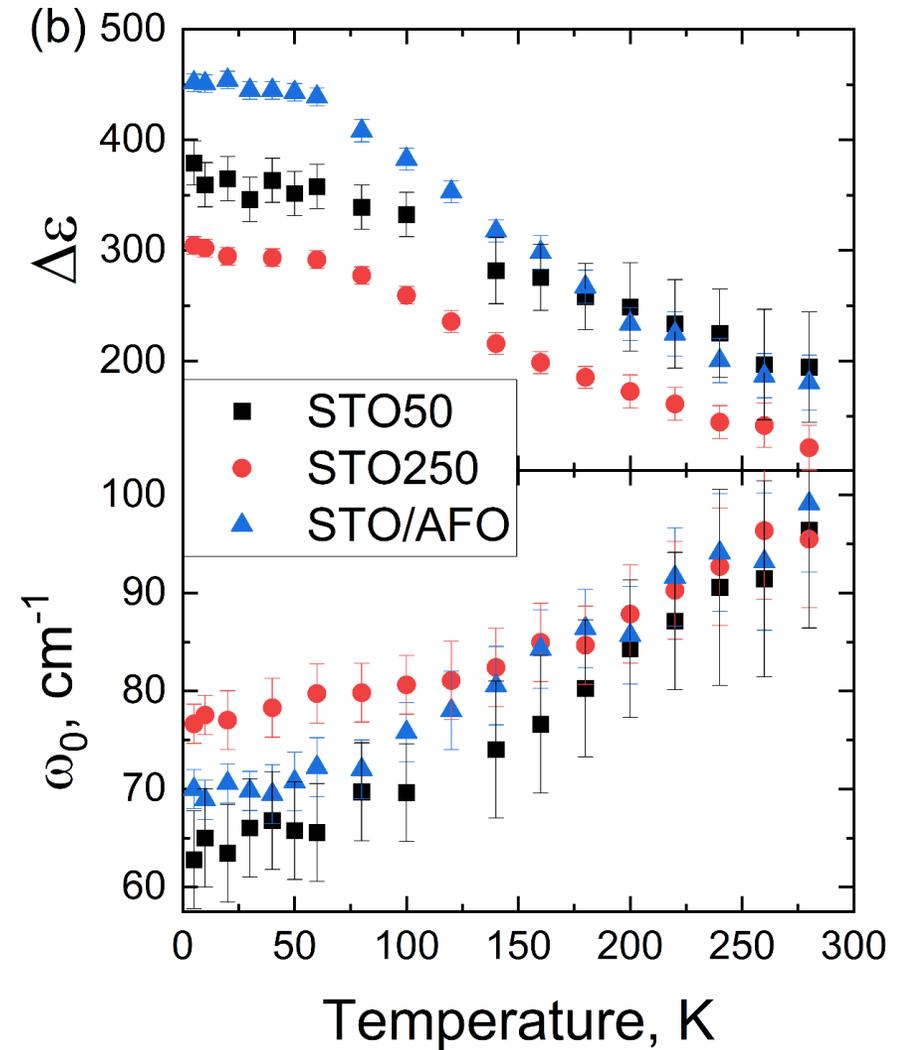
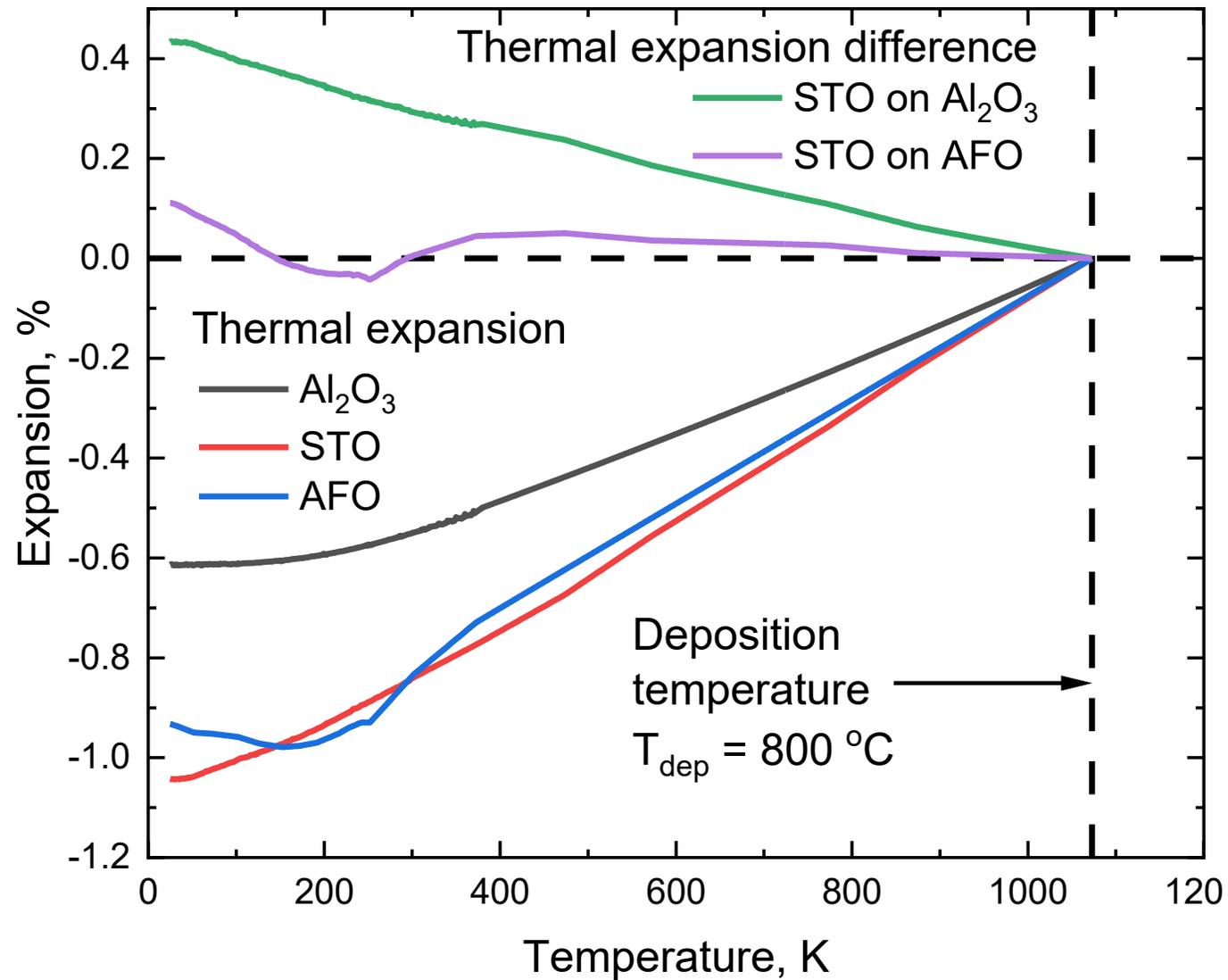


Полярные нанобласти (PNRs)

$$\omega_{SM}^2(Film) - \omega_{SM}^2(Crystal) \propto \langle P^2 \rangle$$



Термические напряжения



Выводы

- Промежуточные слои AlFeO_3 увеличивают диэлектрическую проницаемость тонких пленок SrTiO_3
- Микроструктура и кристалличность имеют ограниченное влияние на параметры пленок
- Увеличение диэлектрической проницаемости скорее всего связано с релаксацией термических напряжений

Подробнее:

*Melentev et al., **Nanoscale**, 2025, **17**, 19806-19820*