

$K_{(1-x)}Li_xTaO_3$ - krystal s neobvyklou dynamikou feroelektrického fázového přechodu

D. Repčák^{1,2}, D. Nuzhnyy², V. Bovtun², E. Buixaderas², M. Savinov², S. Kamba², P. Kužel², M. Kempa² a J. Petzelt²

¹Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze

²Oddělení dielektrik, Fyzikální ústav Akademie věd ČR
repcedal@fjfi.cvut.cz

Abstrakt

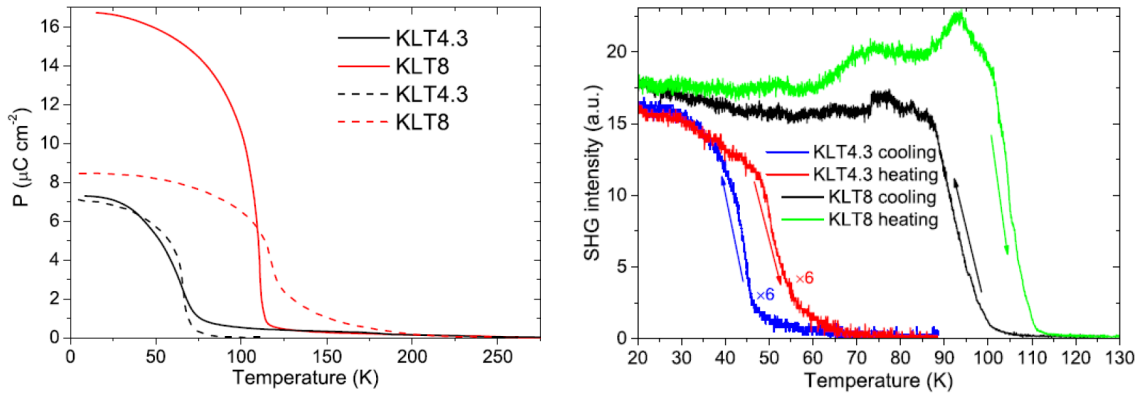
Za pomoci širokopásmové dielektrické spektroskopie, Ramanovy spektroskopie, generace druhé harmonické a měření pyroproudu byl potvrzen perkolační charakter feroelektrického fázového přechodu v krystalech $K_{(1-x)}Li_xTaO_3$. Tyto techniky umožnily studovat dielektrickou odezvu krystalu v oblasti 1 Hz – 20 THz a prozkoumat dynamiku měkkých fononových a relaxačních módů. Výsledky experimentů ukazují na vnitřní nehomogenitu feroelektrické fáze vykazující koexistenci feroelektrických domén a polárních nanoklastrů.

Keywords: Dielektrická spektroskopie, Fázový přechod, Feroelektrika, Generace druhé harmonické, Infračervená spektroskopie, Terahertzová spektroskopie

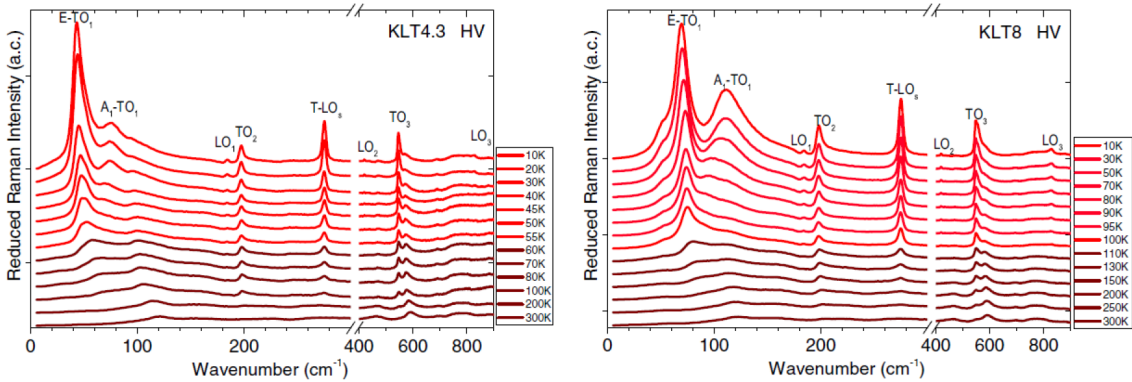
Úvod

Čistý $KTaO_3$ je známé incipientní feroelektrikum a kvantové paraelektrikum, jehož vzrůst permitivity s ochlazováním je určen pouze měknutím terahertzového měkkého fononového módu stejně jako v ideálních feroelektrikách posuvného typu. Lithiem dopovaný $KTaO_3$ ($K_{(1-x)}Li_xTaO_3$ značíme jako KLT100 x) je jedním z nejznámějších dopovaných incipientně feroelektrických (FE) systémů s relaxorovým FE chováním vůbec. Dopováním vzniká smíšený krystal s izovalenčním nahrazením $K^+ \rightarrow Li^+$ na původní A pozici perovskitové struktury čistého $KTaO_3$. Je známo, že při nízkých koncentracích Li^+ vykazuje systém relaxorové či skelné chování, ale při koncentracích $x > 0,022$ se zde objevuje FE fázový přechod prvního druhu, jehož Curieova teplota T_C roste s rostoucím x . [1] Vlivem malého rozměru Li^+ oproti K^+ mají ionty Li^+ tendenci vysouvat se (až o ≈ 1 Å) z centra A pozice do směrů (001) perovskitové buňky. [2] Následné přeskoky mezi šesti ekvivalentními (001) pozicemi vedou ke komplexní dielektrické disperzi ve frekvenčním oboru pod frekvencí měkkého módu. [3, 4] Navíc díky vazbě na dynamiku měkkého módu je jeho měknutí v Li dopovaném $KTaO_3$ silně potlačeno. [5]

Dle výpočtů z prvních principů [6] vede vysunutí osamoceného Li^+ iont z A pozice k lokální distorzi mřížky a snížení symetrie v okolní nanooblasti. Vzniká tak lokální polární nanoklaster (PNK) s dipólovým momentem asi pětinašobně větším než by měl efekt samotného vysunutí Li^+ o stejnou vzdálenost. Takovéto PNK spolu mohou dipólově či skrz distorzi mřížky interagovat a stávat se korelovanými. Vznikají pak polární nanoregiony (PNR), jejichž velikost byla odhadnuta neutronovým difúzním rozptylem na několik jednotek až nižších desítek nanometrů. [7] V jednom PNR, dipólové momenty jednotlivých PNK fluktuují ve fázi, přestože se vzájemně nemusejí přímo dotýkat. Z prvních principů je



Obrázek 1: **Vlevo:** Teplotní závislost spontánní polarizace získaná z měření pyroproudu. **Vpravo:** Teplotní závislost intenzity signálu SHG při chlazení i ohřevu.



Obrázek 2: Teplotní závislost Ramanova signálu na vzorcích KLT měřeno v geometrii na zpětný odraz a se zkříženými polarizátory.

známo,[6] že existují dvě silné dielektrické relaxace spojené s existencí PNK. Ta s nižší aktivační energií (a tím vyšší frekvencí) je připisována přeskokům jediného Li^+ iontu mezi jeho nejbližšími ekvivalentními rovnovážnými polohami (pootočení spojnice vysunutého Li^+ iontu a původního středu o úhel 90°). Druhá relaxace s nižší frekvencí (vyšší aktivační energií) je důsledkem přeskoků dvojice nejbližších Li^+ iontů mezi jejich protějšími ekvivalentními rovnovážnými polohami (pootočení spojníc vysunutých Li^+ iontů a původních středů o úhel 180°).

Vznik a lokální struktura ferroelektrické fáze dosud nebyly úplně pochopeny, ale zdá se, že zamrzání fluktuací PNR jako celku při T_C by mohlo být společně s I. druhem FE fázového přechodu chápáno jako perkolační práh PNR vlivem jejich rostoucích rozměrů s poklesem teploty a spojování do FE mikrodomén.[8] Studium (i) dynamiky relaxačních módů vzniklých v důsledku přeskoků Li^+ iontů mezi ekvivalentními (001) pozicemi a (ii) dynamiky měkkého fononového módu je tím pádem vhodným způsobem zkoumání průběhu a struktury FE fázového přechodu v $\text{K}_{(1-x)}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ a je proto předmětem tohoto příspěvku.

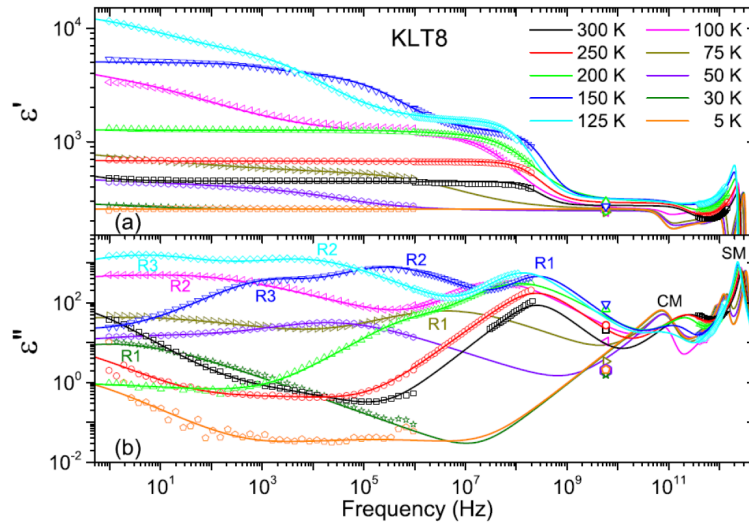
Experiment

Krystaly KLT byly vyprodukovány metodou růstu z přesyceného roztoku a poté zpracovány do formy tenkých leštěných destiček tloušťky $\approx 0,55$ mm. Celkem byly zkoumány dva vzorky KLT s koncentrací Li 4,3 % (KLT4.3), respektive 8 % (KLT8). Pro potvrzení přítomnosti FE fáze za nízkých teplot byla provedena měření pyroproudu a generace druhé harmonické (SHG). Měření SHG byla provedena v transmisní geometrii bez použití vnějšího elektrického pole na aparatuře využívající Ti:safírový femtosekundový laserový zesilovač s výstupní vlnovou délkou 800 nm, délkou pulzu 40 fs, frekvencí pulzů 5 kHz a fluencí v rámci pulzu $\approx 2,5$ mJ/cm². Měření pyroproudu byla provedena v konfiguraci ohřevu v nulovém poli rychlostí 5 K/min po chlazení stejnou rychlostí v poli 3 kV/cm. Za účelem prozkoumání vnitřní dynamiky krystalů byla provedena širokopásmová měření dielektrické odezvy ve frekvenčním oboru 1 Hz – 20 THz (s mezerou v mikrovlnné oblasti 10 GHz – 200 GHz), a to s využitím několika měřicích technik. Nízkofrekvenční oblast (1 Hz – 1 MHz) byla proměřena můstkovou metodou (frekvenční analyzátor Novocontrol Alpha-AN), kde krystal působí jako dielektrikum v kondenzátoru. Proto byly na leštěné plochy vzorku naprašeny Au-Pd elektrody (naprašovač Bal-Tec SCD 050). Vysokofrekvenční oblast (1 MHz – 1GHz) byla zkoumána technikou měření impedance koaxiálního obvodu (impedanční analyzátor Agilent 4291B RF; vzorková komůrka Novocontrol BDS 2100) a dielektrická odezva na frekvenci $\approx 5,8$ GHz byla navíc získána použitím dielektrického rezonátoru. Terahertzová měření (0,2 – 2 THz) byla provedena v transmisní konfiguraci na vlastním spektrometru operujícím v časové doméně a využívajícím femtosekundový laser. Měření infračervené reflektivity (2 – 20 THz) bylo realizováno na fourierovském spektrometru Bruker IFS 113v vybaveném Si bolometrem. Ramanovská spektra v konfiguraci zpětného odrazu byla naměřena Ramanovým mikroskopem RM-1000 Renishaw. Zdrojem primárního laserového záření byl Ar laser o výkonu 25 mW pracující na vlnové délce 514,5 nm. Braggovský filtr umožnil měření Ramanova signálu v oboru $\approx 0,2$ – 30 THz.

Výsledky a diskuse

Existenci feroelektrické fáze v našich vzorcích přímo potvrzují data spontánní polarizace z pyroproudu a nenulová intenzita SHG, která je citlivá na ztrátu centra symetrie struktury (viz obr. 1). Z obou experimentů dostáváme teplotu FE fázového přechodu $T_C \approx 60$ K pro KLT4,3 a $T_C \approx 110$ K pro KLT8. Z dat SHG, kde je patrná teplotní hystereze navzdory velmi pomalé rychlosti chlazení/ohřevu 0,6 K/min, vyplývá nespojitý charakter FE fázového přechodu (I. druh). Současná měření pyroproudu (plná čára) pak nemusí v absolutní hodnotě odpovídat dříve publikovaným datům (přerušovaná čára), jak to také můžeme vidět na obr. 1, jelikož v případě KLT není možné aplikovat dostatečně velké elektrické pole nutné pro určení absolutní hodnoty spontánní polarizace.[4]

Existence feroelektrické fáze nepřímo vyplývá i z dat Ramanova rozptylu (obr. 2). Zatímco ve vysokoteplotní kubické (paraelektrické) fázi není ze symetrie žádný mód Ramanovsky aktivní, přechodem do tetragonální (polární) fáze se některé fonony v Ramanově rozptylu aktivují (včetně měkkého módu). Tento popis je v souladu s daty na obr. 2, kde zřejmě nad T_C existují pouze slabé signály odpovídající Ramanově rozptylu druhého řádu, kdežto pod T_C se objevují výrazné fononové píky. Zároveň si můžeme všimnout, že frekvenčně nejnižší položený fonon (měkký mód) se pod T_C štěpí na dva módy, které se

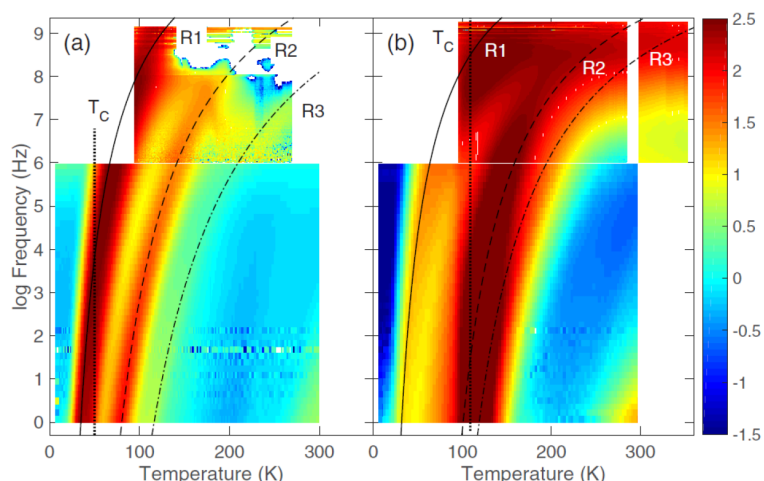


Obrázek 3: Frekvenční spektra dielektrické odezvy (reálné ϵ' a imaginární ϵ'' části komplexní permitivity) vzorku KLT8 měřená při různých teplotách. Symboly R1, R2 a R3 značí tři nízko a vysokofrekvenční Cole-Coleovy dielektrické relaxace.

od sebe s ochlazováním dále vzdalují, což také odpovídá snížení symetrie struktury.

Až dosud se výsledky zdají být v souladu s tím, co bylo již dříve publikováno. Zajímavé světlo do charakteru FE přechodu $K_{(1-x)}Li_xTaO_3$ vnáší data z širokopásmových měření dielektrické odezvy (obr. 3). Předně, z dat zřejmě vyplývá existence tří relaxací (ozn. R1, R2, R3) v nízko a vysokofrekvenční oblasti (dosud se v literatuře hovořilo zejména o dvou hlavních relaxacích). Všechny tři relaxátory je možno s dobrou přesností (viz obr. 3) proložit Cole-Coleovou formulí.[9] Imaginární část permitivity ϵ'' v nízko a vysokofrekvenční oblasti je též přehledně vykreslena na obr. 4. Všechna data byla proložena Cole-Coleovou formulí a teplotní průběhy zjištěných vlastních frekvencí relaxátorů byly následně proloženy Arrheniovským (pro relaxaci R1) a Vogel-Fulcherovským (pro relaxace R2 a R3) průběhem. Vzhledem k relativní velikosti frekvencí jednotlivých relaxací lze usuzovat, že R1 odpovídá přeskokům jediného Li^+ iontu v PNK mezi jeho nejbližšími ekvivalentními rovnovážnými polohami (90°), kdežto R2 je výsledkem přeskoků dvojice nejbližších Li^+ iontů v PNK mezi jejich protějšími ekvivalentními rovnovážnými polohami (180°). V případě R3 se pak nabízí fluktuace celého PNR jako celku, jelikož tato relaxace jako jediná měkne do sub-Hz frekvenčního oboru nad T_C . Je ovšem zvláštní, že vlastní frekvence R3 jen velmi málo závisí na koncentraci Li dopantů (srovnání obou map na obr. 4). Aby bylo možné s určitostí odhalit charakter R3, bylo by proto nutné provést měření v mHz a μ Hz oblasti a zjistit, zda frekvence R3 zcela zamrzá (její frekvence je nulová) tak, jak by se to očekávalo od relaxace, která je spojena s přechodem do FE fáze.

Nejdůležitější informaci ovšem nese chování relaxací R1 a R2. V případě vzorku KLT8 frekvence ani jedné z nich nevykazuje anomálii u T_C . Pro R1 toto dokonce platí i ve vzorku KLT4,3. Přitom ve FE fázi by Li^+ ionty měly zaujímat své rovnovážné polohy dané polarizací FE domény a relaxace by tím pádem měly být zcela zamrzlé. Existence R1 a R2 (jejich nenulová frekvence) i pod T_C jasně dokazuje, že vedle FE fáze, vzniklé s největší pravděpodobností perkolací PNR, existuje také nepolární (kubická, relaxorová) část objemu vzorku a to i při teplotách výrazně nižších oproti T_C .



Obrázek 4: Dvoudimenzionální frekvenčně-teplotní mapa imaginární části permitivity ϵ'' vzorku (a) KLT4,3 (b) KLT8. Černé linie jsou výsledkem Arrheniovského (pro relaxaci R1) a Vogel-Fulcherovského (pro relaxace R2 a R3) fitu.

Závěr

Monokrystaly $K_{(1-x)}Li_xTaO_3$ se 4,3 % a 8 % Li byly podrobeny experimentálnímu zkoumání jejich Ramanova rozptylu, SHG, pyroproudu a především širokopásmové dielektrické odezvy (1 Hz – 20 THz). Dopováním původně incipientně ferroelektrického perovskitového $KTaO_3$ lithiem je indukována FE fáze a rovněž vzniká v paraelektrické fázi množství dielektrických relaxací spojených s přeskoky iontů Li^+ . Potvrzení přítomnosti ferroelektrické fáze a určení příslušných $T_C \approx 60$ K (pro KLT4,3) a $T_C \approx 110$ K (pro KLT8) bylo provedeno z dat měření pyroproudu a SHG (a nepřímě i z Ramanova rozptylu). Měřením dielektrické odezvy zejména v oblasti 1 Hz – 1 GHz bylo možno stanovit teplotní průběhy frekvencí celkem tří dielektrických relaxací. Zatímco nízkofrekvenční relaxace změkla pod 1 Hz již nad T_C v obou vzorcích a mohla by tedy odpovídat kritické relaxaci spojené s FE fázovým přechodem, relaxace R1 a R2 nevykázaly žádnou známku anomálního chování kolem T_C . Naopak relaxace R1 a R2 existují i při teplotách hluboko (zejména v KLT8) pod T_C . To nás vede k závěru, že vedle FE fáze, která vzniká perkolací polárních nanoregionů, je v určité části objemu stále přítomna také nepolární (relaxátorová) kubická fáze, a tyto dvě fáze spolu koexistují až do velmi nízkých teplot.

Reference

- [1] W. Kleemann, S. Kütz, and D. Rytz, Cluster Glass and Domain State Properties of $KTaO_3$ Li. *Europhys. Lett.* **4**, 239, 1987.
- [2] G. Geneste, J. M. Kiat, H. Yokota, Y. Uesu, and F. Porcher, Polar clusters in impurity-doped quantum paraelectric $K_{(1-x)}Li_xTaO_3$. *Phys. Rev. B* **81**, 144112 (2010).
- [3] W. Kleemann, J. Dec, S. Miga, and D. Rytz, Polar states of the impurity system $KTaO_3:Li$. *Z. Kristallogr.* **226**, 145 (2011).
- [4] U. T. Höchli, K. Knorr, and A. Loidl, Orientational glasses. *Adv. Phys.* **39**, 405 (1990).

- [5] H. Vogt, Stiffening and splitting of the soft mode of KTaO_3 induced by doping with Li. *Ferroelectrics* **202**, 157 (1997).
- [6] S. A. Prosandeev, E. Cockayne, and B. P. Burton, Energetics of Li atom displacements in $\text{K}_{(1-x)}\text{Li}_x\text{TaO}_3$: First-principles calculations. *Phys. Rev. B* **68**, 014120 (2003).
- [7] G. Yong, J. Toulouse, R. Erwin, S.M. Shapiro, and B. Hennion, Pretransitional diffuse neutron scattering in the mixed perovskite relaxor $\text{K}_{(1-x)}\text{Li}_x\text{TaO}_3$. *Phys. Rev. B* **62**, 14736 (2000).
- [8] S. A. Prosandeev, V. S. Vikhnin, and S. Kapphan, Percolation with constraints in the highly polarizable oxide $\text{KTaO}_3\text{:Li}$. *Eur. Phys. J. B* **15**, 469 (2000).
- [9] S. Kamba, V. Bovtun, J. Petzelt, I. Rychetský, R. Mizaras, A. Brilingas, J. Banys, J. Grigas, and M. Kosec, Dielectric dispersion of the relaxor PLZT ceramics in the frequency range 20 Hz-100 THz. *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 497 (2000).

Poděkování

Tato práce byla podpořena z projektu č. SGS22/182/OHK4/3T/14 Grantové agentury Českého vysokého učení technického v Praze a Grantovou agenturou ČR, projektem č. 21-06802S.