



Doctoral Thesis

## Isovalent and heterovalent ionic substitution in SrTiO-3

**Author(s):**

Bednorz, Johannes Georg

**Publication Date:**

1982

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000318954> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No 6995

ISOVALENT AND HETEROVALENT IONIC SUBSTITUTION IN  $\text{SrTiO}_3$

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of  
Doctor of Natural Sciences

presented by

JOHANNES GEORG BEDNORZ

Dipl. Min. University of Münster (FRG)

born 16. May 1950

citizen of the Federal Republic of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. H. Gränicher , referee

Prof. Dr. K. A. Müller , co-referee

1982

## ABSTRACT

Binary solid solution systems with complete solubility are formed between  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{LaAlO}_3$ . In these systems single crystal growth was performed by the use of "nonconservative methods" (flame fusion growth and zone melting). The applicability of these methods for the preparation of homogeneous single crystalline solid solutions is discussed by means of calculated liquidus-solidus curves. Differential thermal analysis, Scanning electron microscopy and x-ray powder methods were used to characterize the starting materials. Crystals with the composition  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  ( $x=0-0.12$ ),  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  ( $x=0-0.016$ ) and  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  ( $x=0-1.0$ ) were grown. The dislocation density was revealed by etching methods and chemical homogeneity was checked by electron microprobe analysis. The determination of the phase boundary in the sub-solidus range of the  $\text{SrTiO}_3$ - $\text{LaAlO}_3$  system was performed by optical, caloric and x-ray investigations. In a concentration range  $x=0.2-1.0$  the  $\text{LaAlO}_3$ -structure is stable. The determination of the optical birefringence and dielectric measurements were used for the determination of the phase boundaries (cubic-tetragonal and paraelectric-ferroelectric) in the  $\text{SrTiO}_3$ - $\text{CaTiO}_3$  and the  $\text{SrTiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  systems. In the region of 30 K, the ferroelectric phase (suppressed down to  $T=0$  K by the nonvanishing zero point motions of the lattice in the case of pure  $\text{SrTiO}_3$ ) becomes stable at concentrations above  $x=0.0016$   $\text{CaTiO}_3$  and  $0.005$   $\text{BaTiO}_3$ . For the behaviour of the dielectric constant deviations from Curie Weiss law are found. It is shown, that a power law,  $1/\epsilon \sim (T-T_c)^\gamma$ , is followed over more than an order of magnitude of  $\epsilon$  and an extended temperature range, with  $\gamma$  lying between 2.00 and 1.3.

## ZUSAMMENFASSUNG

$\text{SrTiO}_3$  bildet mit  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{LaAlO}_3$  binäre Systeme fester Lösungen mit vollständiger Löslichkeit. Die Züchtung von Einkristallen in diesen Systemen wurde mittels "nicht-konservativer Methoden" (Verneuil-Verfahren und Zonenschmelzen) durchgeführt. Der Einsatz dieser Methoden zur Herstellung homogener, einkristalliner fester Lösungen wird anhand berechneter Liquidus-Solidus Kurven diskutiert. Die Charakterisierung der Ausgangsmaterialien für die Kristallsynthese erfolgte durch Differentialthermoanalyse, Rasterelektronenmikroskop und Röntgenpulveraufnahmen. Es wurden Kristalle der Zusammensetzungen  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  ( $x=0-0.12$ ),  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  ( $x=0-0.016$ ) und  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  ( $x=0-1.0$ ) hergestellt. Die Versetzungsdichten wurden durch Ätzverfahren und die chemische Homogenität durch Mikrosondeuntersuchungen bestimmt. Kristalloptische, kalorimetrische und röntgenographische Untersuchungen dienten zur Bestimmung der Phasengrenze im Subsolidusbereich des Systems  $\text{SrTiO}_3$ - $\text{LaAlO}_3$ . Der Stabilitätsbereich der  $\text{LaAlO}_3$ -Struktur erstreckt sich über einen Konzentrationsbereich von  $x=0.2-1.0$ . Anhand der optischen Doppelbrechung und mit Hilfe von dielektrischen Messungen erfolgte die genaue Abklärung der Phasengrenzen (kubisch-tetragonal und paraelektrisch-ferroelektrisch) in den Systemen  $\text{SrTiO}_3$ - $\text{CaTiO}_3$  und  $\text{SrTiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$ . Die ferroelektrische Phase im Bereich von 30 K, im reinen  $\text{SrTiO}_3$  durch Gitterschwingungen am absoluten Nullpunkt bis  $T=0$  unterdrückt, wird stabil bei Konzentrationen oberhalb  $x=0.0016$   $\text{CaTiO}_3$  und  $x=0.005$   $\text{BaTiO}_3$ . Das Verhalten der Dielektrizitätskonstanten weist Abweichungen vom Curie-Weiss Gesetz auf. Es wird gezeigt, dass über mehr als eine Größenordnung von  $\epsilon$  und in einem breiten Temperaturbereich ein Exponentialgesetz befolgt wird,  $\sqrt{\epsilon} \sim (T-T_c)^\gamma$ , mit  $\gamma$  im Bereich zwischen 2.0 und 1.3.