06,07

Гистерезис и релаксация неоднородной деформации при обратном флексоэлектрическом эффекте в SrTiO₃

© В.Г. Залесский, Е.Д. Обозова, П.П. Сырников

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия E-mail: nsh@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 5 июня 2024 г. В окончательной редакции 5 июня 2024 г. Принята к публикации 12 июня 2024 г.

Исследован квазистатический обратный флексоэлектрический эффект в тонких монокристаллических пластинах SrTiO₃. Произведены оценки флексоэлектрических коэффициентов. Изучены гистерезисные и релаксационные процессы, которые сопровождают деформацию сферического изгиба, индуцированную внешним электрическим полем.

Ключевые слова: флексоэлектрический эффект, титанат стронция, сегнетоэлектрики, упругие свойства, релаксация.

DOI: 10.61011/FTT.2024.08.58605.155

1. Введение

В последние два десятилетия флексоэлектрический эффект привлекает к себе внимание специалистов в области интегральной электроники и проектирования микроэлектромеханических систем нового поколения [1–5]. Интерес обусловлен тем, что этот электромеханический эффект становится существенным в полупроводниковых и диэлектрических объектах субмикронного и наноскопического размера. В основе явления лежит взаимная связь между диэлектрической поляризацией и градиентом деформации, которая характеризуется флексоэлектрическим тензором четвертого ранга [1,2]:

$$P_i = \mu_{klij} \frac{\partial u_{kl}}{\partial x_j}.$$
 (1)

По аналогии с пьезоэлектричеством, флексоэлектричество подразделяется на прямой и обратный эффекты. В случае прямого эффекта, неоднородная деформация кристаллов конечных размеров индуцирует диэлектрическую поляризацию, а обратный эффект связан с появлением неоднородной деформации во время поляризации во внешнем электрическом поле [1,2]. В феноменологической теории флексоэлектричества эти явления описываются системой из двух электромеханических уравнений [1]:

$$E_i = \chi_{ij}^{-1} P_j - f_{klij} \frac{\partial u_{kl}}{\partial x_j}, \qquad (2a)$$

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} u_{kl} + f_{ijkl} \frac{\partial P_k}{\partial x_l}, \qquad (2b)$$

где, E_i — электрическое поле, χ_{ij} — диэлектрическая восприимчивость, P_j — поляризация, $f_{klij} = \mu_{klij}/\chi_{ij}$ — тензор флексоэлектрического взаимодействия, u_{kl} —

деформация, c_{ijkl} — коэффициент упругости. Далее будут использоваться индексы в обозначении Фогта: $c_{1111} = c_{11}, \mu_{1133} = \mu_{13}$ и т.д.

Флексоэлектрические коэффициенты прямо пропорциональны поляризуемости диэлектрика, поэтому флексоэлектрический эффект наиболее ярко проявляется в материалах с большой диэлектрической восприимчивостью, например, в сегнетоэлектриках и родственных материалах [1,2]. Для изучения флексоэлектричества наиболее удобными являются кристаллы SrTiO₃ (далее — ST), поскольку обладают большой диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon \approx 300$ при T = 300 K), а кубическая симметрия кристаллической структуры (O_h^1) запрещает пьезоэлектричество, которое может маскировать флексоэлектрический отклик. Для кристаллов ST были измерены флексоэлектрические коэффициенты: $\mu_{11} = 0.2, \mu_{12} = 7$ при исследовании прямого эффекта [6] и $\mu_{12} = 4.2 \,\text{nC/m}$ при обратном эффекте [7]. Эти экспериментально измеренные величины оказались в хорошем согласии с теоретическими расчетами из первых принципов: $\mu_{11} = -0.26$ и $\mu_{12} = -3.75$ nC/m [8]. Однако существуют публикации, где сообщалось о значительном расхождении измеренных и рассчитанных коэффициентов, вплоть до нескольких порядков по величине. Например, в работе [9] по исследованию квазистатического обратного флексоэлектрического эффекта была получена величина эффективного поперечного коэффициента $\tilde{\mu}_{12} \approx 4.5 \,\mu\text{C/m}$. В другом эксперименте [10] прикладывание высокого постоянного напряжения на планарные электроды вызвало неоднородную деформацию за счет обратного флексоэлектрического эффекта, при котором, согласно проведенным оценкам, коэффициент $\tilde{\mu}_{12}$ достигал величины 6.334 mC/m. Можно предположить, что причина столь значительных расхождений связана с условиями эксперимента, такими как: частотная зависимость флексоэлектрического отклика на внешнее механическое или электрическое поле, гистерезисные и релаксационные процессы, а также геометрия и механические свойства образцов.

Наши предварительные измерения статического обратного эффекта интерферометрическим методом выявили гистерезис "несегнетоэлектрической" природы в монокристаллах ST [9,11]. Гистерезис характеризовался пороговым электрическим полем и остаточной деформацией после выключения напряжения. Это явление также затрудняло определение типа неоднородной деформации (цилиндрические и сферические изгибы) из-за заметного разброса экспериментальных точек на профилях поперечного сечения изгиба тонких пластин. Поэтому целью настоящей работы было более детальное изучение флексоэлектрического гистерезиса в монокристаллах ST.

2. Эксперимент

Образцами служили высококачественные монокристаллические пластины ST толщиной 140 µm и площадью рабочей поверхности (001) 12 × 12 mm². Золотые электроды диаметром 10 mm и толщиной 25 nm наносились на оптически полированные поверхности методом термического напыления. Электроды также служили зеркалами для измерения локальной деформации с помощью оптического интерферометра-микроскопа с точностью до 10 nm [12]. Пластины были закреплены по краям по круговому неподвижному контуру диаметром 11 mm (Spherical Banding Method, SpB метод) (рис. 1). Экспериментальная установка позволяла измерять прогиб поверхности пластины δZ , как отклик на внешнее электрическое поле и на внешнее неоднородное механическое напряжение (рис. 1, а и b, соответственно). Для измерения гистерезиса индуцированной деформации на электроды подавались импульсы треугольной формы разной полярности амплитудой до ± 750 V ($E = \pm 55$ kV/cm) и длительностью 15 s. Во второй части эксперимента мы исследовали медленный деформационный отклик при включении внешнего поля длительностью до 2 min и релаксацию деформации после выключения поля. Дополнительно исследовалась



Рис. 1. Схема установка для изучения неоднородной деформации индуцированной: *a*) внешним электрическим полем, *b*) локальным механическим напряжением.



Рис. 2. Зависимость величины прогиба пластины ST от внешнего электрического поля. На вставке — временная зависимость деформации, как отклика на треугольные импульсы высокого напряжения.

деформация сферического изгиба, создаваемая игольчатым сапфировым зондом радиусом кривизны 0.1 mm со статической нагрузкой F = 0.5 N, направленным в центр поверхности пластины (рис. 1, *b*).

На рис. 2 представлена полевая зависимость величины прогиба поверхности пластины $\delta Z(E)$, индуцированного треугольными импульсами напряжения длительностью 15 в различной полярности (рис. 2, вставка). Вогнутая поверхность наблюдается со стороны положительно заряженного электрода. Темные и белые точки на рисунке соответствуют изгибам поверхности в двух перпендикулярных направлениях. Совпадение или расхождение темных и белых точек означает сферический или цилиндрический изгиб, соответственно [12]. Полевая зависимость деформации $\delta Z(E)$ имеет гистерезисный характер: деформация начинается при достижении порогового поля величиной $E_{\rm th} = 35 \, \rm kV/cm$, далее следует линейный рост изгиба с увеличением поля. Уменьшение величины поля сопровождается уменьшением деформации с некоторой задержкой по времени и, после выключения поля, наблюдается остаточная деформация δZ_{rem} .

Природа гистерезиса, по-видимому, имеет релаксационный характер. Для измерения параметров процесса установления и релаксации деформации использовались импульсы напряжения в форме трапеции, состоящие из линейного нарастания со скоростью 50 V/s, стабилизации напряжения на уровне 750 V ($E = \pm 55 \, \text{kV/cm}$) в течение 1–2 min и мгновенного отключения (рис. 3). Из рисунка видно, что на начальном этапе, деформация линейно возрастает с увеличением поля и этот рост не зависит от полярности. В стационарном поле деформация постепенно возрастает с выходом на плато, при этом величина деформации отрицательно заряженной поверхности пластины заметно больше по величине, чем в



Рис. 3. Временная зависимость величины прогиба пластины ST, индуцированной длительными импульсами разной полярности в форме трапеции: *a*) общий вид, *b*) в полулогарифмическом масштабе для величины $\delta Z_{max} - \delta Z$ для случая стационарного поля, *c*) в полулогарифмическом масштабе для выхлючения поля.

случае поверхности с положительной полярностью. Полученные экспериментальные точки можно аппроксимировать следующим экспоненциальным выражением для процесса установления индуцированной деформации:

$$\delta Z(t) = \delta Z_{\text{max}}[1 - \exp(-t/\tau_{\text{set}})], \qquad (3)$$

где δZ_{max} — максимальное значение деформации, τ_{set} — характерное время установления деформации. На рис. 3, *b* отдельно построенная в полулогарифмическом масштабе зависимость величины $\lg(\delta Z_{\text{max}} - \delta Z)$ vs. *t* позволяет выделить линейные участки, где процесс установления деформации хорошо описывается выражением (3) и оценить характерные времена $\tau_{\text{set}} = 95$ и 70 s для положительной и отрицательной полярности внешнего поля, соответственно.

После выключения поля деформация экспоненциально уменьшается до своего остаточного значения $\delta Z_{\rm rem}$. Характерное время релаксации $\tau_{\rm relax}$ можно оценить, используя следующее выражение:

$$\delta Z(t) = \delta Z_{\text{max}} \exp(-t/\tau_{\text{relax}}) - \delta Z_{\text{rem}}.$$
 (4)

По линейным участкам на зависимости $lg(\delta Z - \delta Z_{rem})$ vs. *t* получены следующие характерные времена релаксации: $\tau_{relax} = 5 \pm 2$ и 9 ± 4 s (рис. 3, *c*). Видно, что времена



Рис. 4. Релаксация величины прогиба пластины ST после выключения неоднородного механического напряжения.

релаксации одинаковы для положительной и отрицательной полярностей. Релаксация более длительного времени не выявлена.

Полученные времена релаксации флексоэлектрического отклика можно сравнить с релаксацией неоднородной деформации после выключения неоднородного механического поля. В стационарном режиме сапфировый игольчатый зонд под нагрузкой 0.5 N обеспечивал сферический изгиб пластины с величиной прогиба $\delta Z_{\text{max}} = 1.2 \,\mu$ m. После снятия нагрузки прогиб уменьшается и по линейным участкам на зависимости $\lg(\delta Z - \delta Z_{\text{rem}})$ vs. t (рис. 4) можно оценить характерные времена релаксации: $\tau_{\text{relax}} = 2.0 \pm 0.5$, 5.0 ± 0.2 и 12.2 ± 0.5 s. Видно, что значения достаточно близки к временам релаксации флексоэлектрического отклика $\tau_{\text{relax}} = 5$ и 9 s.

3. Обсуждение результатов

Полевая зависимость $\delta Z(E)$ (рис. 2) позволяет сделать количественные оценки величины эффекта, в частности, эффективной поперечной составляющей флексоэлектрического тензора $\tilde{\mu}_{12}$, с использованием уравнения Трунова [7,13]:

$$\tilde{\mu}_{12} = \frac{\sigma}{E} \, \frac{E_{\rm Y} h^2}{12(1-\nu^2)},\tag{5}$$

где σ — кривизна изгиба поверхности, $E_{\rm Y}$ — модуль Юнга, ν — коэффициент Пуассона, а h — толщина кристалла. Здесь кривизну изгиба можно оценить по прогибу δZ в центре пластины и ширине образца d, используя формулу $\sigma = 8\delta Z/d^2$ [12]. Если взять в качестве отношения σ/E коэффициент наклона линейного участка на зависимости $\delta Z(E)$ (рис. 2) и величины $E_{\rm Y} = 2.718 \cdot 10^{11}$ Ра и $\nu = 0.238$ из базы данных механических свойств известных кристаллов [14], то расчет по формуле (5) позволяет получить эффективное значение поперечного флексоэлектрического коэффициента $\tilde{\mu}_{12} \approx 3.3 \, \mu$ С/m. Эта величина является комбинацией "чистых" продольного и поперечного коэффициентов

$$\tilde{\mu}_{12} = -\nu \mu_{11} + (1 - \nu) \mu_{12}. \tag{6}$$

Ранее, в работе [6] измерением прямого флексоэлектрического эффекта в пластинах ST примерно такого же размера были получены следующие величины: $\mu_{11} = 0.2$, $\mu_{12} = 7 \text{ nC/m}$ и их соотношение $\mu_{12}/\mu_{11} = 35$. Если считать, что для обратного эффекта сохраняется такое же соотношение, то расчет по формуле (6) дает следующие величины: $\mu_{11} \approx 0.12$ и $\mu_{12} \approx 4.3 \,\mu\text{C/m}$.

Реальность полученных величин может быть проверена простыми эмпирическими расчетами. В первых работах по флексоэлектричеству была представлена формула $\mu \propto e/a$ (e — элементарный заряд, a — межатомное расстояние) для оценки флексоэлектрического коэффициента для искаженной элементарной кристаллической ячейки (см. [1,2]). В работах группы Л. Кросса [15,16] была предложена эмпирическая формула расчета флексоэлектрического тензора с учетом диэлектрической восприимчивости χ_{ij} и т.н. размерного фактора (Scale Factor) λ в следующем виде:

$$\mu_{klij} = \lambda \chi_{ij} \frac{e}{a}.$$
 (7)

Размерный фактор λ зависит от геометрии, состояния поверхности, симметрии фазы, химического состава и технологии изготовления образцов. Определение размерного фактора является предметом теоретических и экспериментальных исследований по флексоэлектричеству. В работах [15,16] показано, что для продольного коэффициента μ_{11} идеального флексоэлектрика размерный фактор λ должен стремиться к единице. Если воспользоваться эмпирической формулой (7), то получается, что для экспериментально найденного продольного флексоэлектрической восприимчивости $\chi = 300$ размерный фактор λ имеет величину 1.0 ± 0.6 , что подтверждает правильность проведенных оценок.

Причина расхождения величин коэффициентов с другими работами может быть связана с условиями эксперимента. Для измерения обратного эффекта в настоящей работе использовались стационарные и квазистационарные электрические поля, тогда как для прямого эффекта внешним воздействием служили переменные механические или электрические поля достаточно большой частоты [6,7]. Так как в квазистационарных условиях поляризуемость диэлектриков наибольшая изза большого числа различных механизмов поляризации, то можно ожидать, что и флексоэлектрический эффект также будет наибольшим. Кроме того, флексоэлектрический отклик будет сопровождаться гистерезисными и релаксационными процессами, которые обусловлены механическими свойствами реальных кристаллов: конечными размерами, упругостью и пластичностью. Моделирование обратного флексоэлектрического эффекта в кристаллах конечных размеров опубликовано в работе [1], где представлено выражение для индуцированного механического момента, изгибающего тонкую кристаллическую пластину

$$M = c_{11} \int_{-h/2}^{h/2} u_{11} x_3 dx_3 - f_{13} h \langle P \rangle.$$
 (8)

Здесь М — изгибающий момент на единицу длины, $\langle P \rangle$ — средняя по объему поляризация, индуцированная внешним полем, *h* — толщина пластины, *c*₁₁ — коэффициент упругости, u_{11} — тензор деформации, f_{13} тензор флексоэлектрического взаимодействия. Направление координаты x₃ соответствует направлению вдоль толщины пластины, а x_1 — направлению вдоль длины пластины. Первый член уравнения для механически свободной пластины показывает, что деформационный отклик $u_{11}(x_3)$ на изгибающий момент M зависит от упругости с₁₁ и геометрии образца. Заметим, что в случае реальных кристаллов, при изгибе пластины полем высокой частоты, деформация должна зависеть не только от упругости, но и от составляющих моментов инерции, обусловленных геометрией образца. Эти механические параметры определяют динамику и частотную зависимость индуцированной деформации. Примером такой динамики может служить флексоэлектрический резонанс в кантелеверной системе на основе тонкой пленки ST [7]. В квазистатических условиях деформационный отклик $u_{11}(x_3)$ должен зависеть не только от упругости, но и пластических свойств реального кристалла. В этом случае при включении и выключении изгибающего момента должны наблюдаться: процесс установления изгиба, релаксация и остаточная деформация.

В пользу пластической природы релаксации флексоэлектрического отклика в ST свидетельствуют близость набора характерных времен релаксации деформации $\tau_{relax} = 5 \pm 2, \ 9 \pm 4 \, \text{s}$ и $\tau_{relax} = 2.0 \pm 0.5, \ 5.0 \pm 0.2,$ 12.2 ± 0.5 s при выключении электрического поля и после снятия механического напряжения, соответственно. Такого же порядка величина $au_{
m relax} = 1 - 4\,
m s$ была получена для поляризации, индуцированной градиентом деформации на этих же образцах во время исследования прямого эффекта [17]. В этой же работе показана независимость этого времени релаксации от температуры, поэтому эта величина должна определяться чисто механическими свойствами кристалла. Известно, что монокристаллы ST обладают рекордной величиной однородной деформации среди кристаллов оксидных соединений, достигая более 10% вдоль оси [001], даже при скорости нарастания механического напряжения 10% в секунду [18]. В работах [19,20] показано, что высокая пластичность ST обусловлена дислокациями, скольжение которых инициировано кислородными вакансиями.

Помимо чисто пластической природы можно ожидать, что установление и релаксация деформации связана с пространственным перераспределением носителей заряда (электронов, заряженных вакансий и ионов) в объеме кристалла. Механизм появления согласованных между собой градиентов деформации и поляризации за счет транспорта и пространственного перераспределения носителей заряда (электронов, заряженных вакансий и ионов) в объеме кристалла был теоретически рассчитан в работах [21-23]. Самосогласованное моделирование эффекта показало, что движение и концентрация заряженных дефектов на одной стороне образца может вызвать неоднородную деформацию из-за химического давления или так называемого эффекта Вегарда [21-23]. Также была предсказана петля гистерезиса на зависимости градиент деформации от напряженности поля. Особенностью монокристаллов ST является значительная концентрация однократно и дважды ионизованных кислородных вакансий $10^{17} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, их меньшая энтальпия образования (порядка 1 eV) по сравнению с ионами кислорода, стронция и титана, а также высокие коэффициенты диффузии и подвижности (порядка $1.5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, в поле 500 kV/cm) [24,25]. Также известно, что гистерезис на вольт-амперной характеристике в ST при резистивном переключении связан с транспортом подвижных зарядов, состоящих из дислокаций, подвижных ионов кислорода и кислородных вакансий [26]. Таким образом, движение кислородных вакансий от положительного к отрицательному электроду и постепенное накопление в виде объемного заряда определяет процесс устанавливания. В результате высокая концентрация положительно заряженных вакансий на одной стороне образца вблизи отрицательного электрода может вызвать выпуклый изгиб поверхности. Из рис. 3 следует, что концентрация положительно заряженных вакансий вблизи отрицательного электрода дает примерно в 1.5-2 раза большую поверхностную деформацию при меньшем времени установления по сравнению с вогнутой поверхностью вблизи положительного электрода. Дрейф, концентрация и, как следствие, деформационный отклик являются достаточно медленными процессами. Согласно рис. 3, состояние равновесия этого электромеханического процесса может быть достигнуто примерно за 70 s. Можно добавить, что такие свойства гистерезиса, как остаточная деформация и пороговое поле, связаны с процессом перераспределения положительно заряженных вакансий при изменении направления поля.

Таким образом, при квазистатическом обратном флексоэлектрическом эффекте процессы установления и релаксация неоднородной деформации с временами больше 2 s обусловлены пластичностью кристалла. Характерные времена порядка единиц минут определяются дрейфом и перераспределением кислородных вакансий во внешнем поле.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- A.K. Tagantsev, P.V. Yudin. Flexoelectricity in solids: From theory to applications. World Scientific Publishing Co., Singapore (2016). 412 p.
- [2] P. Zubko, G. Catalan, A. Tagantsev. Annu. Rev. Mater. Res. 43, 387 (2013).
- [3] А.А. Бухараев, А.К. Звездин, А.П. Пятаков, Ю.К. Фетисов. УФН 188, 1288 (2018).
- [4] W. Zhou, P. Chen, B. Chu. IET Nanodielectrics 2, 83 (2019).
- [5] B. Wang, Y. Gu, S. Zhang, L.-Q. Chen. Prog. Mater. Sci. 106, 100570 (2019).
- [6] P. Zubko, G. Catalan, A. Buckley, P.R.L. Welche, J.F. Scott. Phys. Rev. Lett. 99, 167601 (2007). Erratum: P. Zubko, G. Catalan, A. Buckley, P.R.L. Welche, J.F. Scott. Phys. Rev. Lett. 100, 199906 (2008).
- [7] U.K. Bhaskar, N. Banerjee, A. Abdollahi, Z. Wang, D.G. Schlom, G. Rijnders, G. Catalan. Nature Nanotechnol. 11, 263 (2015).
- [8] R. Maranganti, P. Sharma. Phys. Rev. B 80, 054109 (2009).
- [9] Е.Д. Румянцева, В.Г. Залесский. ФТТ 56, 7, 1301 (2014).
- [10] K. Wang, C. Wang, S. Huang, W. Xie, H.L. Cai, F.M. Zhang, X.S. Wu. Appl. Phys. Lett. **113**, 242903 (2018).
- [11] Е.Д. Обозова, В.Г. Залесский. Письма в ЖЭТФ 103, 792 (2016).
- [12] Е.Д. Обозова, В.Г. Залесский, А.Д. Полушина. Приборы и техника эксперимента 6, 90 (2019).

- [13] Е.Э.В. Бурсиан, Н.Н. Трунов. ФТТ 16, 1187 (1974).
- [14] R. Gaillac, P. Pullumbi, F.-X. Coudert. J. Phys.: Condens. Matter. 28 (2016). V. 28. P. 275201.
- [15] L.E. Cross. J. Mater. Sci. 41, 1, 53 (2006).
- [16] W. Ma, L.E. Cross. Appl. Phys. Lett. 18, 18, 3440 (2002).
- [17] В.Г. Залесский, Е.Д. Обозова, А.Д. Полушина, П.П. Сырников. ФТТ **63**, *10*, 1560 (2021).
- [18] E.A. Patterson, M. Major, W. Donner, K. Durst, K.G. Webber, J. Rodel. J. Am. Ceram. Soc. 99, 10, 3411 (2016).
- [19] W. Sigle, C. Sarbu, D. Brunner, M. Rühle. Phil. Mag. 8629, 31, 4809 (2006).
- [20] S.-Y.Choi, S.-D. Kim, M. Choi, H.-S. Lee, J. Ryu, N. Shibata, T. Mizoguchi, E. Tochigi, T. Yamamoto, S.J. Kang, Y. Ikuhara. Nano Lett. 15, 4129 (2015).
- [21] A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, A.K. Tagantsev, S.L. Bravina, L.-Q. Chen, S.V. Kalinin. Phys. Rev. B 83, 195313 (2011).
- [22] A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, G.S. Svechnikov, S.V. Kalinin. Phys. Rev. B 84, 045402 (2011).
- [23] A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, O.V. Varenyk, Y. Kim, E. Streltcov, A. Tselev, N.V. Morozovsky, S.V. Kalinin. J. Appl. Phys. 116, 066808 (2014).
- [24] W. Jiang, M. Noman, Y.M. Lu, J.A. Bain, P.A. Salvador, M. Skowronski. J. Appl. Phys. 110, 034509 (2011).
- [25] P. Pasierb, S. Komornicki, M. Rekas. J. Phys. Chem. Solids 60, 1835 (1999).
- [26] K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer, R. Waser. Nature Mater 5, 312 (2006).

Редактор Т.Н. Василевская