

06

Флексодиэлектрический эффект в монокристаллах SrTiO₃

© Е.Д. Обозова, А.В. Халипов, К.В. Дьяконов, В.Г. Залесский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nsh@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 16 февраля 2025 г.

В окончательной редакции 20 февраля 2025 г.

Принята к публикации 21 февраля 2025 г.

Исследован диэлектрический отклик на неоднородную деформацию сферического изгиба в тонких монокристаллических пластинах SrTiO₃ в интервале температур 120–300 К с целью выявления нелинейности электромеханического взаимодействия при прямом флексоэлектрическом эффекте.

Ключевые слова: диэлектрики, флексоэлектрический эффект, сегнетоэлектрики, титанат стронция.

DOI: 10.61011/FTT.2025.03.60263.33-25

1. Введение

Флексоэлектрический эффект привлекает к себе внимание как электромеханическое явление, которое наиболее ярко проявляется в диэлектрических и полупроводниковых кристаллах и пленках микронного и наноскопического масштаба. В настоящее время перспектива практического использования этого эффекта в таких областях, как интегральная электроника, микроэлектромеханические системы (МЭМС), стрейнтроника [1–3] мотивирует теоретические и экспериментальные исследования. Феноменологическое описание флексоэлектричества на основе термодинамической теории Ландау опубликовано в книге [1], где представлено уравнение плотности термодинамического потенциала, устанавливающее связь между диэлектрической поляризацией P , электрическим полем E , механическим напряжением σ , и их градиентами:

$$\Phi = \frac{\chi_{ij}^{-1}}{2} P_i P_j + \frac{c_{ijkl}}{2} u_{ij} u_{kl} + \frac{g_{ijkl}}{2} \frac{\partial P_i}{\partial x_j} \frac{\partial P_k}{\partial x_l} - \frac{f_{ijkl}}{2} \left(P_k \frac{\partial u_j}{\partial x_l} - u_{ij} \frac{\partial P_k}{\partial x_l} \right) - P_i E_i - u_{ij} \sigma_{ij}, \quad (1)$$

Здесь χ — диэлектрическая восприимчивость, c_{ijkl} — тензор упругости, коэффициенты g_{ijkl} и f_{ijkl} при членах, содержащих градиенты, носят названия тензоров флексоэлектрического взаимодействия. Одно из электромеханических уравнений, выведенных из уравнения (1), описывает прямой флексоэлектрический эффект, из которого следует, что посредством флексоэлектрической связи градиент деформации работает также как поляризующее диэлектрик электрическое поле [1]:

$$\chi_{ij}^{-1} P_j = E_i + f_{klij} \frac{\partial u_{kl}}{\partial x_j}. \quad (2)$$

Для характеристики флексоэлектрических свойств кристаллов чаще используются флексоэлектрические коэф-

фициенты, связь которых с тензорами флексоэлектрических взаимодействий определяется следующим уравнением [1]:

$$\mu_{klij} = \chi_{is} f_{klsj}. \quad (3)$$

В уравнении (3) прямая зависимость флексоэлектрического коэффициента μ от диэлектрической восприимчивости χ означает, что флексоэлектрический отклик наиболее ярко проявляется в материалах с высокими диэлектрическими восприимчивостями, например, в сегнетоэлектриках [1]. Однако, хорошо известно, что в сегнетоэлектриках диэлектрический отклик становится нелинейным на действие электрического поля и других внешних воздействий, особенно в окрестности фазовых переходов [4]. Это предполагает включение в уравнение плотности термодинамического потенциала (1) вкладов более высокого порядка от поляризации P , деформации u и их производных по координатам. Примером такого подхода может служить описание флексокалорического эффекта в кристаллах BaTiO₃ и SrTiO₃ [5], где в термодинамический потенциал (1) также входят члены с параметром порядка до шестой степени включительно, используемые в термодинамическом потенциале Ландау-Гинзбурга-Девоншира для сегнетоэлектриков.

Кристаллы SrTiO₃ (в дальнейшем — ST) удобны для изучения флексоэлектричества по ряду причин. Во-первых, обладают большой диэлектрической восприимчивостью $\epsilon = 310$ (1 kHz), во-вторых, имеют центросимметричную кубическую симметрию $Pm\bar{3}m$ в широком температурном диапазоне, которая не маскирует флексоэлектрический эффект пьезоэлектричеством и, наконец, кристаллическая структура перовскита достаточно удобна для теоретических расчётов. Экспериментальные данные показывают, что при температуре выше 100 К диэлектрическая проницаемость следует закону Кюри-Вейсса $\epsilon = C/(T - T_C)$, $T_C = 40$ К, а ниже этой температуры наблюдается замедление роста восприимчивости и кристалл остается параэлектриком вплоть до 0 К благодаря квантовым эффектам и тетрагонально-

му искажению кубической структуры ниже антиферродисторсионного структурного перехода 105 К [6–9]. В работе [10], показано, что в интервале температур 90–230 К в частотном диапазоне от 1 kHz до 1 MHz зависимость диэлектрической проницаемости от поля хорошо описывается формулой:

$$\varepsilon(T, E) = \frac{\varepsilon(T, 0)}{1 + \frac{A}{C}\varepsilon^3(T, 0)E^2}, \quad (4)$$

где $C = 8.5 \cdot 10^4$ К — константа Кюри, $A = 4.5 \cdot 10^{-18}$ К · м²/V² — константа для кристаллографического направления [100], независящая от частоты и температуры. Расчет показывает, что для заметного уменьшения диэлектрической проницаемости требуется приложение полей достаточно большой величины, что подтверждается результатами работы [11], согласно которым каких-либо изменений диэлектрической проницаемости не наблюдается в поле до 1 MV/cm. Только при температуре ниже 65 К с увеличением поля, начиная с 10 V/cm, происходит заметное уменьшение диэлектрической восприимчивости [12,13].

Изменение диэлектрической проницаемости кристаллов ST также может вызвать их одноосное сжатие достаточно большим давлением. При комнатной температуре уменьшение диэлектрической проницаемости на ~ 2% наблюдается при давлении 1 kbar [14]. При низких температурах одноосное сжатие способно вызвать сегнетоэлектрический фазовый переход и характерный максимум диэлектрической проницаемости. Так в работе [15] сообщается, что при температуре жидкого гелия и при критическом напряжении 10 kbar отмечается появление спонтанной поляризации и возрастание диэлектрической проницаемости на порядок величины.

Исследование диэлектрического отклика на неоднородную деформацию кристаллов ST проводилось в рамках изучения флексоэлектричества. Первое измерение прямого флексоэлектрического эффекта в монокристаллах ST было опубликовано в работе [16]. Использовался метод трехточечного изгиба (3 Point Bending), вызывающий колебательный изгиб частотой 30–40 Hz тонкой монокристаллической пластины толщиной 50–500 μm. Механическое напряжение, вызывающее градиент деформации 0.1 м^{-1} при комнатной температуре индуцировало поляризацию величиной порядка 1 nC/cm. Это соответствует поперечному флексоэлектрическому коэффициенту $\mu_{12} = 6.1 \cdot 10^{-9}$ C/m, измеренному при низкой частоте. При охлаждении до температуры 77 К индуцированная поляризация возрастала на порядок в окрестности структурного фазового перехода. При приближении к сегнетоэластическому переходу 105 К во флексоэлектрическом отклике наблюдалась аномалия, которая при этой же температуре отсутствовала в диэлектрической проницаемости. Эту аномалию связывали с тем, что при большой статической нагрузке кристалл сильно изгибался, в результате чего доменные стенки взаимодействовали друг с другом, что привело к

невозможности их движения под этой нагрузкой. При малых статических силах доменные стенки могли свободно перемещаться и, при этом, величина градиента деформации была максимальной.

Исследование обратного квазистатического флексоэлектрического эффекта также показало, что при температуре выше 110–120 К температурная зависимость изгиба пластин ST, индуцированного внешним однородным электрическим полем хорошо описывается законом Кюри-Вейсса [17]. В случае обратного эффекта также наблюдалась аномалия в более высокой области температур 110–120 К. Нарушение прямой пропорциональности величины флексоэлектрического отклика и диэлектрической проницаемости в районах фазовых переходов также наблюдалась для сегнетоэлектрической керамики [18].

В настоящей работе рассматривается диэлектрический отклик на градиент деформации с целью выяснения, насколько корректным является линейное приближение, описывающее прямой флексоэлектрический эффект в уравнениях (1)–(3). Если неоднородная деформация поляризует кристалл также как электрическое поле, то можно ли ожидать нелинейного отклика за счет изменения величины восприимчивости под действием этого поля? С другой стороны, если изменение диэлектрической проницаемости является непосредственным откликом на градиент деформации, тогда это явление относится к неизученным эффектам, для которого можно предложить название флексодиэлектрического, по аналогии с другими флексоидными эффектами: флексомагнитным, флексокалорическим и т. д.

2. Эксперимент

В настоящей работе исследование прямого флексоэлектрического эффекта проводилось на отполированных до оптического качества тонких пластинах SrTiO_3 толщиной 140–150 μm, диаметром 10 mm и диаметром зеркальных электродов 6 mm, нанесенных методом термического напыления. Пластины были закреплены по краям к неподвижному круговому контуру диаметром 9 mm. Сферический изгиб производился иглообразным зондом из сапфира с острием диаметром 5 μm, направленным в центр рабочей поверхности пластины (рис. 1). Неоднородная деформация создавалась под действием импульсов внешней механической нагрузки низкой частоты (период 2–3 s) и амплитудой до 1.5 N в интервале температур 77–300 К. Разрушение пластины фиксировалось при нагрузке 2 N. Величина прогиба пластин δZ оценивалась с помощью микроскопа-интерферометра с разрешением до 10 nm (метод описан в [19]), Изменение индуцированной поляризации производилось интегрированием плотности тока, измеренного с помощью электрометрического усилителя У5-11 с чувствительностью 10^{-15} А. Диэлектрическая проницаемость измерялась импедансметрами E7-20 и GoodWill LCR-819 на частоте 1 kHz. Относительная точность

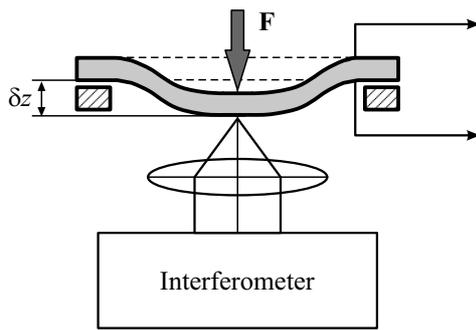


Рис. 1. Установка для исследования прямого флексоэлектрического эффекта.

измерений диэлектрической проницаемости составляла 0.01%.

3. Результаты

Неоднородная механическая нагрузка вызывает деформацию сферического изгиба тонкой пластины ST, которая, в свою очередь, уменьшает диэлектрическую проницаемость. Изменение диэлектрической проницаемости удобно представить в виде относительной величины

$$\Delta\epsilon/\epsilon = (\epsilon - \epsilon_F)/\epsilon,$$

где ϵ и ϵ_F — диэлектрическая проницаемость до и после включения нагрузки, соответственно. На рис. 2. видна линейная зависимость величины $\Delta\epsilon/\epsilon$ от градиента деформации. Эффект достаточно мал, например, градиент деформации равный 0.5 м^{-1} вызывает уменьшение диэлектрической проницаемости всего на 0.04%. Что касается мнимой части комплексной диэлектрической поляризации, то какие-либо изменения ее величины ограничивались чувствительностью измерительной установки.

На этом же рисунке показана линейная зависимость поляризации пластины, индуцированной сферическим изгибом. Коэффициент наклона равен эффективному продольному флексоэлектрическому коэффициенту и оценивается величиной $\tilde{\mu}_{12} = 1.2\text{ }\mu\text{C/m}$ ($f_{1133} = 450\text{ V}$). Полученные величины позволяют провести предварительные оценки величины т.н. эквивалентного поля, которое создавало бы поляризацию той же величины, что и действие неоднородной деформации. Так, градиент деформации 0.5 м^{-1} создает поляризацию величиной 60 pC/cm^2 . Согласно уравнению (2) такую же величину поляризации создавало бы эквивалентное поле $E_{\text{eq}} = 20\text{--}25\text{ V/cm}$. Заметим, что этой величины поля явно недостаточно чтобы вызвать заметное изменение диэлектрической проницаемости в кристаллах ST в глубокой параэлектрической фазе.

Чтобы проверить, какая величина внешнего электрического поля вызывает изменение диэлектрической проницаемости на 0.04% той же величины, что и при неод-

нородной деформации 0.5 м^{-1} , на пластину прикладывалось постоянное напряжение. Оказалось, для того чтобы создать изменение диэлектрической проницаемости на 0.04%, необходимо приложить поле $E = 2.5\text{ kV/cm}$, что на два порядка больше эквивалентного поля. Таким образом, в данном случае, утверждение о том, что посредством флексоэлектрической связи градиент деформации работает так же как внешнее электрическое поле не вполне корректно.

Для измерения влияния неоднородной деформации на диэлектрическую проницаемость в интервале температур 120–300 К использовалась механическая нагрузка, вызывающая градиент деформации с фиксированной амплитудой 0.5 м^{-1} . С уменьшением температуры от комнатной вплоть до температуры фазового перехода

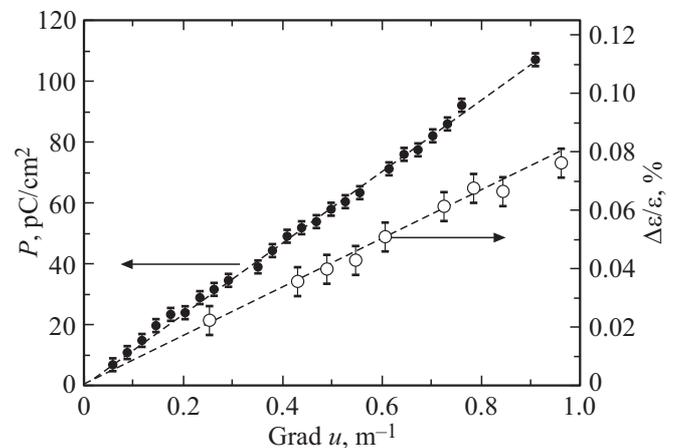


Рис. 2. Зависимость величины поляризации (показано черными кружками) и изменения диэлектрической проницаемости (1 kHz) (показано белыми кружками) от величины градиента деформации при комнатной температуре.

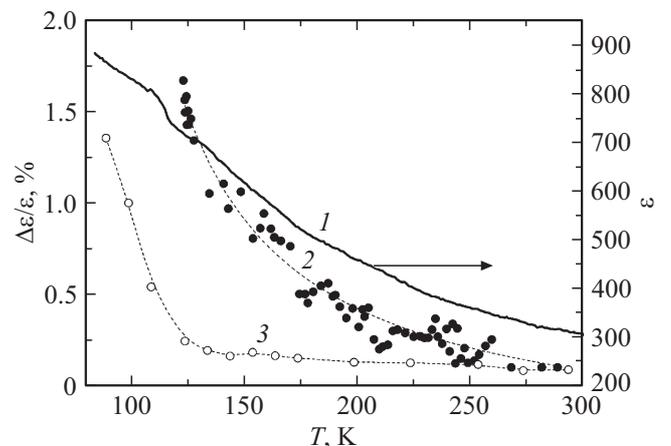


Рис. 3. Температурная зависимость: 1 — диэлектрической проницаемости (сплошная линия), 2 — относительной величины изменения диэлектрической проницаемости при градиенте деформации 0.5 м^{-1} (показано черными кружками) и 3 — изменения диэлектрической проницаемости в поле 2.5 kV/cm (показано белыми кружками).

110–120 К относительное изменение диэлектрической проницаемости возрастает на порядок и достигает 1.5% (рис. 3). Полученный температурный ход хорошо описывается выражением:

$$\Delta\epsilon/\epsilon \propto 1/(T - T_0) \quad (T_0 = 70 \text{ К}).$$

Заметим, что такая же зависимость, с тем же параметром $T_0 = 70 \text{ К}$ ранее была получена для индуцированной электрическим полем неоднородной деформации при обратном флексоэлектрического эффекта [17]. Температурный ход изменения величины $\Delta\epsilon/\epsilon$ при приложении внешнего однородного поля $E = 2.5 \text{ kV/cm}$ имеет другую зависимость (рис. 3). В этом случае более резкий рост величины $\Delta\epsilon/\epsilon$ начинается ниже 120 К. Это обстоятельство еще раз подтверждает различие механизмов изменения диэлектрической проницаемости под действием градиента деформации и внешнего электрического поля.

4. Вывод

Экспериментально показано, что в тонких пластинах ST выше фазового перехода зависимость полярного отклика от градиента деформации (прямой флексоэлектрический эффект) достаточно хорошо описывается в линейном приближении. Нелинейность этого эффекта, связанная с зависимостью восприимчивости от неоднородной деформации, достаточно мала и составляет от долей процента при комнатной температуре до величины порядка одного процента при 120 К. Изменение величины диэлектрической восприимчивости непосредственно связано с действием неоднородной деформации кристалла и отличается от действия электрического поля. Этот эффект можно назвать флексодиэлектрическим и для его описания в уравнение плотности термодинамического потенциала для флексоэлектрического эффекта должны быть включены ангармонические члены стандартного термодинамического потенциала Ландау-Гинзбурга - Девоншира для сегнетоэлектрика.

Финансирование работы

Работа финансировалась за счет средств госзадания Минобрнауки РФ (тема FFUG-2024-0042).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.K. Tagantsev, P.V. Yudin. Flexoelectricity in solids: From theory to applications. World Scientific Publishing Co., Singapore (2016). 412 p.
- [2] X. Liang, H. Dong, Y. Wang, Q. Ma, H. Shang, S. Hu, S. Shen. Adv. Funct. Mater. **34**, 2409906 (2024).
- [3] A.A. Бухараев, А.К. Звездин, А.П. Пятаков, Ю.К. Фетисов. УФН **188**, 1288 (2018).
- [4] Г.А. Смоленский и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Л. (1971). 476 с.
- [5] А.С. Старков, И.А. Старков. ФТТ **61**, 12, 2510 (2019).
- [6] J.K. Hulm. Proc. Phys. Soc. **63**, 370A, 71 (1950).
- [7] J.H. Barrett. Phys. Rev. **86**, 1, 118 (1952).
- [8] A. Yamanaka, M. Kataoka, Y. Inaba, K. Inoue, B. Hehlen, E. Curtens. Europhys. Lett. **50**, 5, 688 (2000).
- [9] О.Е. Квятковский. ФТТ **43**, 8, 1345 (2001).
- [10] G. Rupprecht, R.O. Bell, B.D. Silverman. Phys. Rev. **123**, 97 (1961).
- [11] Von H. Itschner, Von H. Gränicher. Helv. Phys. Acta **37**, 624 (1964).
- [12] R.C. Neville, B. Hoeneisen, C.A. Mead. J. Appl. Phys. **43**, 2124 (1972).
- [13] M.A. Saifi, L.E. Cross. Phys. Rev. B **2**, 3, 677 (1970).
- [14] G.A. Samara, A.A. Giardini. Phys. Rev. **140**, 3A, A 954 (1965).
- [15] W.J. Burke, R.J. Pressley. Solid State Communications **9**, 3, 191 (1971).
- [16] P. Zubko, G. Catalan, A. Buckley, P.R.L. Welche, J.F. Scott. Phys. Rev. Lett. **99**, 167601 (2007). См. также Erratum: P. Zubko, G. Catalan, A. Buckley, P.R.L. Welche, J.F. Scott. Phys. Rev. Lett. **100**, 199906 (2008).
- [17] Е.Д. Румянцева, В.Г. Залесский. ФТТ **56**, 7, 1301 (2014).
- [18] W. Ma, L.E. Cross. Appl. Phys. Lett. **88**, 23, 232902 (2006).
- [19] Е.Д. Обозова, В.Г. Залесский, А.Д. Полушина. Приборы и Техника Эксперимента № 6, 90 (2019).

Редактор К.В. Емцев