

06

Сегнетоэлектрики с градиентом состава: о природе смещения петель гистерезиса

© В.Н. Шут

Институт технической акустики НАН Белоруссии,
Витебск, Белоруссия
E-mail: shut@vitebsk.by

(Поступила в Редакцию 7 ноября 2012 г.
В окончательной редакции 17 января 2013 г.)

Рассмотрены возможные причины различия поляризационных характеристик тонкопленочных и объемных сегнетоэлектриков с градиентом состава.

Сегнетоэлектрики — это материалы, обладающие спонтанной поляризацией ниже температуры фазового перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик. Направление спонтанной поляризации может быть изменено внешним электрическим полем. Процесс переключения поляризации внешним переменным электрическим полем характеризуется петлей гистерезиса. Наличие петли гистерезиса является одним из важнейших атрибутов проявления сегнетоэлектрической неустойчивости, а ее площадь определяется потерями энергии электрического поля на переориентацию сегнетоэлектрических доменов (областей с одинаковым направлением спонтанной поляризации). В реальных диэлектриках имеются и другие виды потерь, которые могут приводить к дополнительным искажениям зависимостей поляризация–электрическое поле ($P-E$) и затрудняют интерпретацию экспериментальных результатов [1–4].

Эта проблема существенно усложняется в случае исследования градиентных сегнетоэлектрических структур. В последнее время большой объем исследований был выполнен для тонкопленочных структур титаната бария-стронция $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (BST) с пространственным изменением соотношения барий/стронций, полученным с помощью вакуумных технологий [5]. В отличие от однородных сегнетоэлектриков, характеризующихся симметричной петлей гистерезиса на зависимости поляризации P (заряда Q) от приложенного поля E , в градиентных тонкопленочных структурах наблюдалось существенное смещение петли вдоль оси поляризации. Величина сдвига петли (встроенного заряда ΔQ) зависела от значения приложенного поля и, что удивительно, могла существенно превосходить значение самой спонтанной поляризации. При этом важно отметить, что смещения петли вдоль оси E , которое обычно приписывают возникновению внутренних полей [6], не наблюдалось. На основании экспериментальных данных по смещению петли гистерезиса вдоль оси P было высказано предположение (не получившее дальнейшего развития) о возможности создания нового прибора — *transpacitor* — диэлектрического аналога полупроводникового транзистора. Предложено несколько теоретических моделей для объяснения полученных результатов [5,7–9].

Вместе с тем некоторые авторы при интерпретации экспериментальных данных по градиентным тонким пленкам поставили под сомнение „внутреннюю“ сегнетоэлектрическую природу эффектов. Известно, что в тонких пленках существенное влияние на процессы переключения оказывает внутреннее поле, связанное с несимметричностью системы сегнетоэлектрик–подложка относительно полярной оси [10,11]. В работах [12–16] особенности поведения градиентных тонких пленок в сильном переменном электрическом поле связываются с контактными явлениями на границе электрод–пленка и наличием в образцах асимметричного тока проводимости.

В связи с этим исследования процессов поляризации в объемных градиентных материалах, которые могут быть получены в свободном состоянии (без подложки), представляют самостоятельный интерес. Ранее нами были изготовлены структуры на основе твердых растворов титаната бария-стронция $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ с пространственным изменением соотношения барий/стронций по толстопленочной технологии (методом шликерного литья) [17,18]. Керамические образцы имели толщину $\sim 300 \mu m$, а концентрация стронция изменялась по толщине: $x = 0 \rightarrow 0.3$ или $0 \rightarrow 0.3 \rightarrow 0$. Исследования распределения элементов показали, что в процессе высокотемпературного спекания образцов происходит изменение ступенчатого закона пространственного распределения бария и стронция на квазинепрерывный. Наличие градиента состава четко фиксировалось экспериментально [18,19]. Однако сдвига петель гистерезиса в объемных градиентных материалах не наблюдалось. Они имели симметричный вид и были подобны петлям однородных материалов. Максимальное значение напряженности переменного электрического поля, используемого в наших экспериментах, составляло $E \approx 40 \text{ kV/cm}$. При таких напряженностях поля в тонкопленочных градиентных структурах BST „аномальные эффекты“ проявлялись отчетливо ($\Delta Q \neq 0$).

В настоящей работе рассмотрены причины различия поляризационных характеристик тонкопленочных и объемных градиентных BST-материалов.

Мы повторили эксперименты с созданием искусственной асимметрии проводимости по методу, описанному

в работах [12,14]. В этом случае наблюдались эффекты, характерные для тонкопленочных структур. Регистрировалось смещение петли гистерезиса вдоль оси поляризации (рис. 1). Значение этого смещения линейно зависело от величины приложенного поля. При уменьшении значения ограничительного сопротивления $\Delta Q = f(E)$ увеличивается быстрее. Изменение полярности включения диода приводит к изменению направления сдвига петли. Проведенные измерения полностью согласуются с общими физическими подходами, согласно которым регистрируемый заряд определяется как

$$Q = 2P_S S + S \int j dt,$$

где P_S — спонтанная поляризация, S — площадь конденсатора, j — плотность тока утечки. Из уравнения следует, что асимметрия токов утечки будет приводить к смещению петель вдоль оси поляризации.

Возникает вопрос: почему в тонкопленочных материалах возможно влияние асимметрии токов утечки, а в массивных образцах оно не обнаруживается? Исследуемые нами объемные материалы имели большое удельное сопротивление по постоянному току ($\rho \approx 10^9 \Omega \cdot \text{m}$). При реальной геометрии образцов сопротивление R составляло более $10^{10} \Omega$. Здесь следует особо подчеркнуть, что точное определение сопротивления высокоомных сегнетоэлектриков является самостоятельной сложной задачей из-за длительности процессов поляризации-деполяризации. Явной зависимости сопротивления от полярности приложенного поля нам обнаружить не удалось. Тонкопленочные структуры имеют толщину порядка $1 \mu\text{m}$. И соответственно их сопротивление на несколько порядков меньше. С другой стороны, к тонкопленочным материалам можно приложить большое электрическое поле, не приводящее к пробое образцов ($> 100 \text{ kV/cm}$).

Основными механизмами проводимости в сегнетоэлектрических пленках (диэлектрических и полупроводниковых) являются эмиссия Шоттки, эмиссия Пула-Френкеля, туннелирование Фаулера-Нордхейма, ток, ограниченный пространственным зарядом [20]. В области высоких полей ($E > 50 \text{ kV/cm}$) основным механизмом транспорта носителей является эмиссия Пула-Френкеля [21,22]. В этом случае заряд, регистрируемый с помощью схемы Сойера-Тауэра, будет определяться как [23]

$$Q = 2P_S S + S \int j dt + S \int j_r dt,$$

j_r — плотность тока, обусловленного эмиссией носителей зарядов с глубоких ловушек. Токи утечки, связанные с эмиссией зарядов, нелинейно зависят от напряженности электрического поля и увеличиваются на несколько порядков в сильных полях [20–26]. Следует отметить, что даже в однородных тонких пленках величина токов утечки существенно различается при разной полярности и большой напряженности приложенного электрического поля, что и может являться причиной

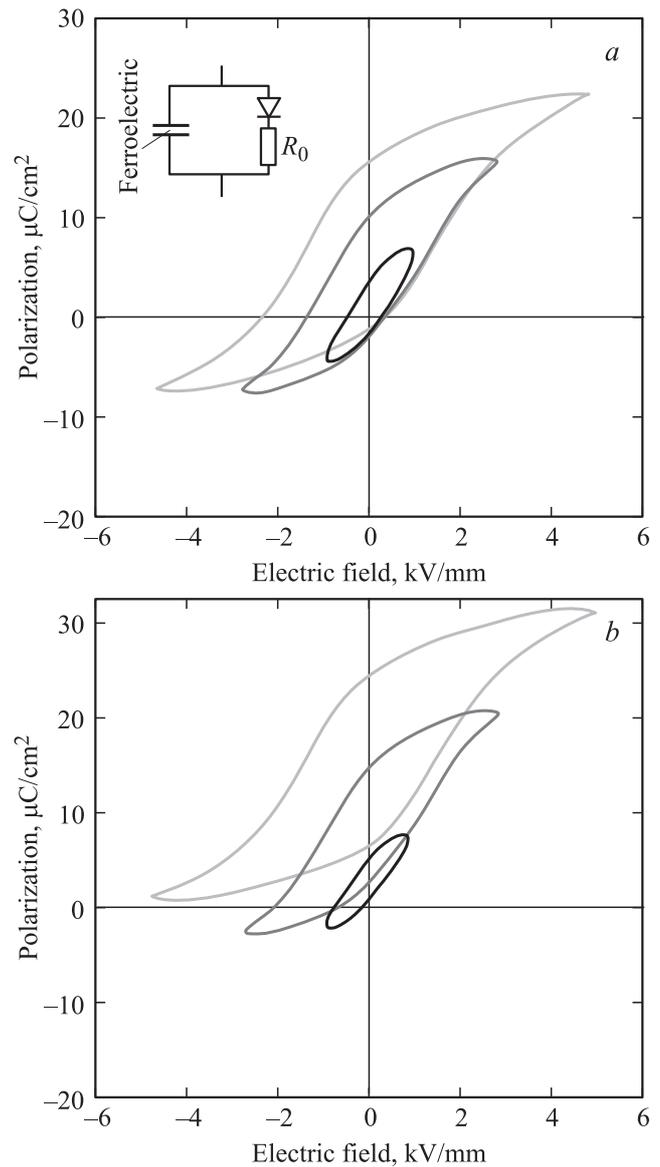


Рис. 1. Петли гистерезиса градиентной керамики $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0 \rightarrow 0.3 \rightarrow 0$) при параллельном включении диода с ограничительным сопротивлением $R_0 = 270 \cdot 10^6$ (a) и $135 \cdot 10^6 \Omega$ (b).

значительного (и нелинейного) смещения петель $P-E$ в тонких пленках. Возникновение асимметрии токов утечки в градиентных BST-структурах возможно и по другим причинам. Известно, что при замене барьера на стронций в системе изменяется большинство характеристик: температура фазового перехода, ширина запрещенной зоны, электросопротивление [27–31]. Соответственно изменяется высота барьера электрод-пленка с различных сторон градиентных образцов [32]. Кроме того, при воздействии переменного поля необходимо учитывать тот факт, что диэлектрическая проницаемость $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ зависит от x . Следовательно, электрическое поле неравномерно распределяется по образцу (максимальная напряженность поля будет сосредото-

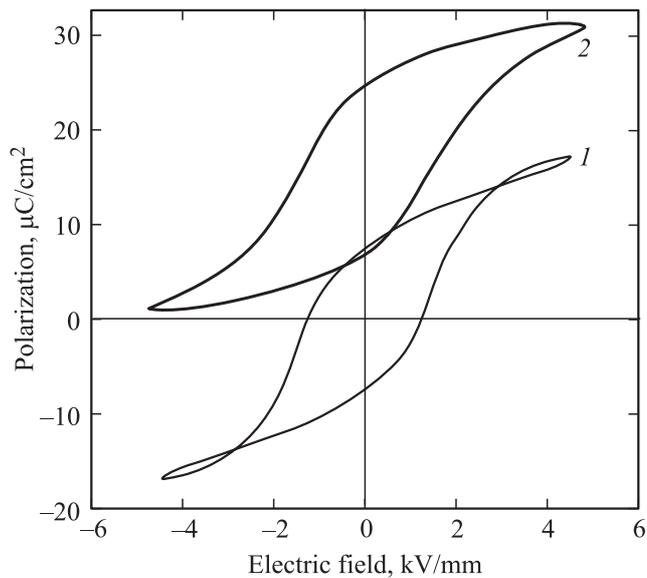


Рис. 2. Петли гистерезиса градиентной BST-керамики при параллельном включении диода с ограничительным сопротивлением. 1 — переменный ток, 2 — переменный и постоянный ток.

на в слоях с наименьшим значением диэлектрической проницаемости). Поэтому возникновение асимметрии токов утечки в тонкопленочных градиентных структурах вполне вероятно.

Однако влияние асимметрии тока легко исключить, если регистрирующий осциллограф будет работать в режиме пропускания только переменной составляющей электрического сигнала [33]. Тогда петля гистерезиса принимает обычный симметричный вид (рис. 2). По-видимому, подобного результата можно достигнуть, если использовать модифицированные варианты схемы Сойера–Тауэра, позволяющие компенсировать сквозную проводимость. Применение обычной фазовращающей цепочки не дает такого результата (мы провели соответствующие эксперименты). К сожалению, в работах по градиентным тонким пленкам не указывались детали и методы регистрации петель.

Отметим, что в системах, где происходит замена (внедрение) химических элементов с различающимися зарядами ионов (например, в градиентных монокристаллах триглицинсульфата $TGS:Cr^{3+}$), эффекты самополяризации проявляются достаточно явно [34–36]. Это выражается в наличии пиросигнала без предварительной поляризации и смещении петель гистерезиса по обеим осям, причем при наблюдении петель гистерезиса как в режиме переменного тока, так и в режиме полного тока (постоянного и переменного) смещение петель гистерезиса сохраняется, что свидетельствует о сегнетоэлектрической природе рассматриваемого явления (рис. 3). Симметрия связей в водородных кристаллах TGS может быть нарушена более слабыми возмущениями (по сравнению с ионными перовскитными материалами), что позволяет наблюдать новые эффекты при меньших

градиентах состава. В системе BST изменение состава происходит за счет замены элементов (Ba, Sr), которые обладают близкими электронными конфигурациями и одинаковым зарядом ионов. Это, на наш взгляд, препятствует появлению эффективного внутреннего поля, приводящего к сдвигу петли гистерезиса. Как следствие петли объемных градиентных BST-структур симметричны.

Несомненно, активные диэлектрики с градиентом состава представляют большой интерес как с точки зрения фундаментальных исследований, так и с точки зрения практического применения таких материалов. В градиентных соединениях BST в определенном температурном интервале могут сосуществовать две фазы: парафаза и сегнетофаза. Фазовый переход существенно размывается, и степень размыва можно управлять за счет изменения величины градиента состава. Указанный подход позволяет получать материалы с улучшенными свойствами и высокой температурной стабильностью характеристик [17–19,37–42]. В композиционных мультиферроиках за счет формирования градиента состава магнитной фазы удастся повысить магнитоэлектрический эффект [43], т. е. появляются дополнительные возможности, позволяющие управлять свойствами материалов.

Итак, свойства тонкопленочных и объемных BST-материалов с градиентом состава значительно различаются при воздействии сильных электрических полей. В тонкопленочных структурах наблюдается существенное смещение петель гистерезиса вдоль оси поляризации, в то время как объемные материалы имеют симметричные петли. Проанализированы возможные причины различия поляризационных характеристик тонкопленочных и объемных сегнетоэлектриков $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ с градиентом состава. Различное состояние барьера электрод–пленка с противоположных сторон образцов и неоднородное распределение электрического поля в материалах с градиентом состава могут являться причиной возникновения асимметрии токов утечки и смещения петель гистерезиса в градиентных пленках. В массивных образцах смещения петель гистерезиса не наблюдается, что обусловлено значительной величиной сопротивления и пренебрежимо малыми токами утечки. При исследовании поляризационных процессов в градиентных сегнетоэлектриках

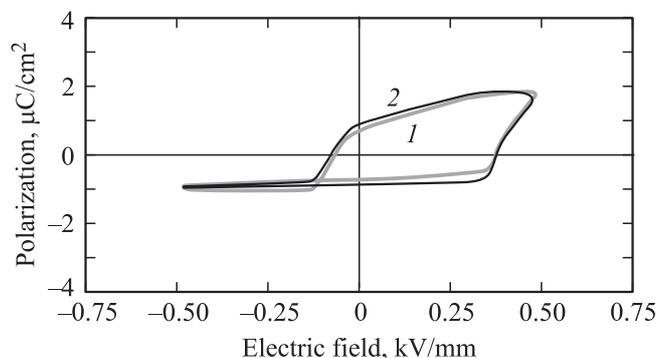


Рис. 3. Петли гистерезиса неоднородного монокристалла $TGS:Cr^{3+}$. 1 — переменный ток, 2 — переменный и постоянный ток.

необходимо использовать экспериментальные методы, позволяющие исключить или компенсировать сквозную проводимость материалов.

Автор выражает благодарность С.Р. Сырцову и В.Л. Трубловскому за помощь в подготовке настоящей работы.

Список литературы

- [1] J.F. Scott. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 021 001 (2008).
- [2] A. Loidl, S. Krohns, J. Hemberger, P. Lunkenheimer. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 191 001 (2008).
- [3] S.L. Miller, R.D. Nasby, J.R. Schwank, M.S. Rodgers, P.V. Dressendorfer. *J. Appl. Phys.* **68**, 6463 (1990).
- [4] S.L. Miller, J.R. Schwank, R.D. Nasby, M.S. Rodgers. *J. Appl. Phys.* **70**, 2849 (1991).
- [5] J.V. Mantese, S.P. Alpay. *Graded ferroelectrics, transpacitors and transponents*. Springer, N.Y. (2005). 153 p.
- [6] A.K. Tagantsev, G. Gerra. *J. Appl. Phys.* **100**, 051 607 (2006).
- [7] M. Marvan, J. Fousek. *Phase Tran.* **79**, 485 (2006).
- [8] L. Pintilie, I. Voerasu, M.J.M. Gomes. *J. Appl. Phys.* **93**, 9961 (2003).
- [9] J.V. Mantese, N.W. Schubring, A.L. Micheli, A.B. Catalan. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2047 (1997).
- [10] И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, Е.А. Тараканов, Т.А. Шаплыгина, В.П. Афанасьев, А.В. Панкрашкин. *ФТТ* **44**, 739 (2002).
- [11] А.С. Сидоркин, Л.П. Несгеренко, С.В. Рябцев, А.А. Сидоркин. *ФТТ* **51**, 1277 (2009).
- [12] G. Poullain, R. Bouregba, B. Vilquin, G. Le Rhun, H. Murray. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 5015 (2002).
- [13] G. Poullain, R. Bouregba, B. Vilquin, G. Le Rhun, H. Murray. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 811 (2003).
- [14] R. Bouregba, G. Poullain, B. Vilquin, G. Le Rhun. *J. Appl. Phys.* **93**, 5583 (2003).
- [15] C.K. Wong, C.H. Tsang, F.G. Shin. *J. Appl. Phys.* **96**, 575 (2004).
- [16] H.K. Chan, C.H. Lam, F.G. Shin. *J. Appl. Phys.* **95**, 2665 (2004).
- [17] V.N. Shut, S.R. Syrtsov, V.L. Trublovsky, A.D. Poleyko, S.V. Kostomarov, L.P. Mastyko. *Ferroelectrics* **386**, 125 (2009).
- [18] В.Н. Шут, С.Р. Сырцов, В.Л. Трубловский, Б.А. Струков. *Неорган. материалы* **47**, 94 (2011).
- [19] V.N. Shut, S.R. Syrtsov, V.L. Trublovsky. *Phase Tran.* **83**, 368 (2010).
- [20] I. Voerasu, L. Pintilie, M. Pereira, M.I. Vasilevskiy, M.J.M. Gomes. *J. Appl. Phys.* **93**, 4776 (2003).
- [21] Ю.В. Подгорный, К.А. Воротилов, А.С. Сигов. *ФТТ* **54**, 859 (2012).
- [22] М.В. Каменщиков, А.В. Солнышкин, А.А. Богомолов, И.П. Пронин. *ФТТ* **53**, 1975 (2011).
- [23] L. Pintilie. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **11**, 215 (2009).
- [24] C.V. Weiss, M.W. Cole, S.P. Alpay, E. Ngo, R.C. Toonen, S.G. Hirsch, J.D. Demaree, C. Hubbard. *Integr. Ferroelectrics* **100**, 36 (2008).
- [25] K. Abe, S. Komatsu, N. Yanase, K. Sano, T. Kawakubo. *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 5846 (1997).
- [26] F.M. Pontes, L.S. Santos, S.R. Rissato, D.S.L. Pontes, E. Longo, E.R. Leite, S. Claro Neto, A.J. Chiquito, P.S. Pizani. *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 2796 (2008).
- [27] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов. *ЖТФ* **24**, 1375 (1954).
- [28] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Syrnikov, E.A. Tarakanov. *Phys. Rev. B* **54**, 3151 (1996).
- [29] A.K. Tagantsev, V.O. Sherman, K.F. Astafiev, I. Venkatesh, N.J. Setter. *J. Electroceram.* **11**, 5 (2003).
- [30] U. Syamaprasad, R.K. Galgali, B.C. Mohanty. *Mater. Lett.* **7**, 197 (1988).
- [31] A. Ianculescu, L. Mitoseriu, D. Berger, C.E. Ciomaga, D. Piazza, C. Galassi. *Phase Trans.* **79**, 375 (2006).
- [32] J. Barrel, E. Stytchenko, M. Viviani, K. MacKenzie. *Adv. Mater. Res.* **55–57**, 15 (2008).
- [33] В.Н. Шут, С.Р. Сырцов, В.Л. Трубловский. *ФТТ* **53**, 1761 (2011).
- [34] В.Н. Шут, И.Ф. Кашевич, С.Р. Сырцов. *ФТТ* **50**, 115 (2008).
- [35] В.Н. Шут, И.Ф. Кашевич, С.Р. Сырцов, И.В. Шнайдштейн. *Кристаллография* **55**, 495 (2010).
- [36] V.N. Shut, I.F. Kashevich. *Ferroelectrics* **350**, 57 (2007).
- [37] M.Y. El-Naggar, K. Dayal, D.G. Goodwin, K. Bhattacharya. *J. Appl. Phys.* **100**, 114 115 (2006).
- [38] R. Slowak, S. Hoffmann, R. Liedtke, R. Waser. *Integr. Ferroelectrics.* **24**, 166 (1999).
- [39] S. Markovic, M. Mitric, N. Cvjeticanin, D. Uskokovic. *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 505 (2007).
- [40] S. Markovic, D. Uskokovic. *J. Eur. Ceram. Soc.* **29**, 2309 (2009).
- [41] C.C.M. Wu, M. Kahn, W. Moy. *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 809 (1996).
- [42] Q.Q. Jia, H.M. Ji, X.L. Li, Y.H. Xing, H. Liang. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **22**, 1450 (2011).
- [43] S.K. Mandal, G. Sreenivasulu, V.M. Petrov, G. Srinivasan. *Phys. Rev. B* **84**, 014 432 (2011).