

# Размерные эффекты в сегнетоэлектрических наноконусах

© П.И. Быков, G. Suchanek\*

Институт проблем материаловедения Национальной академии наук Украины,  
03680 Киев, Украина

\*Technische Universität Dresden, Institut für Festkörperelektronik,  
01062 Dresden, Germany

E-mail: bykov@ipms.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 29 октября 2007 г.)

Впервые рассмотрены сегнетоэлектрические размерные эффекты в конусообразных наночастицах (наноконусах). Методом прямой вариации решены уравнения Эйлера–Лагранжа. Получено приближенное аналитическое выражение зависимости температуры сегнетоэлектрического фазового перехода от размеров наноконуса. Показано, что температура перехода может быть больше в 2.5 раза по сравнению с объемными материалами.

Работа выполнена при финансовой поддержке исследовательской группы FOR 520 Немецкого научно-исследовательского сообщества (DFG), Международного бюро Немецкого федерального министерства образования и научных исследований, Министерства образования и науки Украины (грант UKR 05/001).

PACS: 77.80.-e, 77.22.Ej, 78.67.Bf, 77.80.Bh, 77.84.Dy

## 1. Введение

Прогресс в нанoeлектронике значительно усилил интерес к размерным эффектам в сегнетоэлектрических материалах (спонтанная поляризация, диэлектрическая проницаемость, пьезо- и пирозэффекты). Но многие вопросы для наноразмерных систем остаются неисследованными. Недавние *ab initio* расчеты с использованием теории функционала плотности показали стабильность поляризации в сегнетоэлектрической фазе в нанопроводах  $\text{BaTiO}_3$  вплоть до радиусов  $\sim 1.2 \text{ nm}$  [1]. Данные, полученные с помощью атомного силового микроскопа (АСМ), продемонстрировали сегнетоэлектрический фазовый переход в нанопроводе  $\text{BaTiO}_3$  диаметром  $12 \text{ nm}$  [2]. Полученные размеры нанопроводов значительно меньше критического размера сферической наночастицы  $\text{BaTiO}_3$  при переходе в неполярное состояние [3,4]. С другой стороны, на фазовый переход из сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние в сверхтонких пленках значительно влияет поле деполяризации [5]. Для того чтобы уменьшить электростатическую энергию, вызванную полем деполяризации, кристалл разбивается на множество доменов. В сегнетоэлектрической тонкой пленке, близкой к кубической структуре, доменное состояние может сохраниться вплоть до толщин порядка атомного расстояния [6]. Критическое влияние поля деполяризации на стабильность сегнетоэлектрической фазы в наночастицах было отмечено в [3]. При полидоменной структуре сфера будет иметь более низкий фактор деполяризации, чем куб. Таким образом, в наночастицах сферической формы сегнетоэлектрическая фаза будет существовать до меньших критических размеров, чем в наночастицах кубической формы. Сегнетоэлектрические особенности в наноцилиндрах были исследованы в [7], где уравнения

Эйлера–Лагранжа для поляризации решались методом прямой вариации.

Наноразмерные сегнетоэлектрические системы могут широко применяться в электронной технике. Сегнетоэлектрические нанотрубки, имея более низкие электрические напряжения и более высокую чувствительность, могут заменить пассивные зонды кантилевера в АСМ [8]. Для того чтобы одновременно проводить анализ топологии и химического состава с помощью силовой сканирующей микроскопии, необходимы специальные АСМ-кантилеверы с наноразмерным зондом (изготовленным на основе цирконата-титаната свинца), способные излучать электроны высокой энергии. В данном случае цирконат-титанат свинца заменяет электронно-пассивный зонд из нитрида кремния [9]. Кроме того, дополнительное покрытие ферромагнитным материалом со структурой перовскита (например, манганат-лантаном), который механически хорошо сопряжен с РЗТ, позволяет производить эмиссию спин-поляризованных электронов для получения изображения магнитных структур. Форма зонда АСМ должна быть конической, а не стержнеобразной. Уменьшение размеров грибообразных ячеек сегнетоэлектрической памяти [10] также приведет к наноконусам.

В настоящей работе с помощью метода, описанного в [7], исследуется размерный эффект в конусообразных сегнетоэлектрических наночастицах (наноконусах).

## 2. Теория

Рассматривается монодоменный сегнетоэлектрический наноконус высотой  $h$  и половинным углом  $\alpha$  (он же полуапертура конуса). Поляризация вдоль оси конуса  $P_z(\rho, z)$  и внешнее поле  $E_0$  параллельны оси  $z$ . Чтобы получить аналитическое выражение для температуры

фазового перехода из сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние, решаем уравнения Эйлера–Лагранжа, получаемые при вариации поляризации в функционале свободной энергии

$$F = F_V + F_S, \quad (1)$$

где  $F_V$  — объемная часть функционала и  $F_S$  — его поверхностная часть [11]. Данный метод был подробно рассмотрен во многих работах [11–14]. Функционал свободной энергии в цилиндрических координатах описан в [7]. Вариация (1) в цилиндрических координатах приводит к следующим уравнениям Эйлера–Лагранжа:

$$\begin{cases} a_S P_Z(\rho, z) + \beta P_Z^3(\rho, z) + \gamma P_Z^5(\rho, z) - \delta \left( \frac{\partial^2 P_Z(\rho, z)}{\partial z^2} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} P_Z(\rho, z) \right) = E_0 + E_{dz}(\rho, z), \\ \left( P_Z + \lambda_h \frac{dP_Z}{dz} \right) \Big|_{z=h} = 0, \quad \left( P_z + \lambda_s \frac{dP_Z}{dz} \right) \Big|_{\rho=z \operatorname{tg} \alpha} = 0, \end{cases} \quad (2)$$

где  $\alpha_s$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  — коэффициенты разложения объемной части функционала свободной энергии по поляризации,  $\delta$  — коэффициент градиента поляризации,  $\lambda_h$  и  $\lambda_s$  — длины экстраполяции,  $P_Z(\rho, z)$  — зависящая от цилиндрических координат  $\rho$  и  $z$  поляризация,  $E_0$  и  $E_{dz}$  — внешнее поле и поле деполяризации в направлении оси  $z$  соответственно. Материальные коэффициенты  $\delta > 0$ ,  $\beta < 0$  для фазовых переходов первого рода или  $\beta > 0$  для фазовых переходов второго рода. Коэффициент  $a_S$  зависит от температуры и перенормирован с учетом поверхностного натяжения [7]. Принимая во внимание осевую симметрию, получаем

$$a_S \approx a_T(T - T_C) + 2Q_{12} \frac{\mu}{z \operatorname{tg} \alpha}, \quad (3)$$

где  $T_C$  — объемная температура Кюри,  $a_T$  — обратная константа Кюри,  $Q_{12}$  — коэффициент электрострикции,  $\mu$  — коэффициент эффективного поверхностного натяжения. Поле деполяризации получается при решении уравнения Пуассона

$$\begin{aligned} \Delta \varphi(\rho, z) &= 4\pi \operatorname{div} P(\rho, z), \\ \Delta &= \partial^2 / z^2 + 1/\rho \partial / \partial \rho (\rho \partial / \partial \rho) \end{aligned} \quad (4a)$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} \varphi(\rho = z \operatorname{tg} \alpha, z) &= 0, \quad \varphi(\rho, z = 0) = 0, \\ \varphi(\rho, z = h) &= -U. \end{aligned} \quad (4b)$$

Решение (4) приводит к выражению для поля деполяризации

$$\begin{aligned} E_{dz}(\rho, z) &= -\frac{\partial \varphi(\rho, z)}{\partial z} \\ &\approx \frac{4\pi}{\sqrt{1 + 4(k_1)^2 / (\operatorname{tg} \alpha)^2}} [ \langle P_Z(z) \rangle - P_Z(z) ], \end{aligned} \quad (5)$$

где  $k_1$  — первый корень функции Бесселя нулевого порядка. В частном случае  $R = h \operatorname{tg} \alpha \gg h$  полученная

формула совпадает с решением для поля деполяризации в сегнетоэлектрических тонких пленках. Для  $R \ll h$  наше решение асимптотически совпадает с решением для поля деполяризации в сегнетоэлектрических цилиндрических наночастицах [7]. Решая уравнение (2), мы можем найти приближенное аналитическое решение для параэлектрической фазы, используя метод прямой вариации [12]. Для средней поляризации во внешнем поле

$$\begin{aligned} \langle P_Z \rangle &\approx \frac{E_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\delta k_n^2} \left( 1 + \frac{2[\operatorname{ch}(\theta h) - 1]}{\theta h \operatorname{sh}(\theta h)} \right)}{1 - \eta \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\delta k_n^2} \left( 1 + \frac{2[\operatorname{ch}(\theta h) - 1]}{\theta h \operatorname{sh}(\theta h)} \right)}, \\ \theta &= \sqrt{\frac{a_S + \eta}{\delta} + \left( \frac{2k_n}{h \operatorname{tg} \alpha} \right)^2}, \\ \eta &= \frac{4\pi}{\sqrt{1 + 4(k_1)^2 / (\operatorname{tg} \alpha)^2}}, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $k_n$  —  $n$ -й корень функции Бесселя нулевого порядка. Производная от (6) по  $E_0$  дает формулу для средней диэлектрической проницаемости в параэлектрической фазе

$$\langle \epsilon_z \rangle = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\delta k_n^2} \left( 1 + \frac{2[\operatorname{ch}(\theta h) - 1]}{\theta h \operatorname{sh}(\theta h)} \right)}{1 - \eta \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\delta k_n^2} \left( 1 + \frac{2[\operatorname{ch}(\theta h) - 1]}{\theta h \operatorname{sh}(\theta h)} \right)}. \quad (7)$$

Из формулы (7) мы получаем уравнение для температуры фазового перехода

$$1 - \eta \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\delta k_n^2} \left( 1 + \frac{2[\operatorname{ch}(\theta h) - 1]}{\theta h \operatorname{sh}(\theta h)} \right) = 0. \quad (8)$$

Решение (8) дает возможность получить зависимость для температуры фазового перехода из сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние

$$\begin{aligned} T_{cl}(h, \alpha) &\approx T_C \left( 1 - \frac{4Q_{12}\mu}{a_T T_C h \operatorname{tg} \alpha} - \frac{\delta k_1^2 [16 - 3(\operatorname{tg} \alpha)^2]}{4a_T T_C h^2 \eta [\operatorname{tg} \alpha]^2} \right. \\ &\quad \left. - \frac{\eta \delta}{a_T T_C h^2} \left( \frac{9}{\eta} + 1 \right) \right). \end{aligned} \quad (9)$$

Первый член в (9) соответствует объемной температуре фазового перехода, второй — взаимодействию между поверхностным натяжением и поляризацией за счет эффекта электрострикции. Третий и четвертый члены описывают комплексный вклад эффектов корреляции и поля деполяризации. Отметим, что второй член может как увеличивать, так и уменьшать температуру фазового перехода, т. е. может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от знака  $Q_{12}$  [15]. Для большинства соединений  $\text{ABO}_3$  со структурой перовскита коэффициент электрострикции отрицательный:  $Q_{12} < 0$ .

### 3. Результаты и обсуждение

Температура фазового перехода была рассчитана по формуле (9) с использованием параметров из работы [7]. Для определенности расчета мы выбрали следующие безразмерные величины:

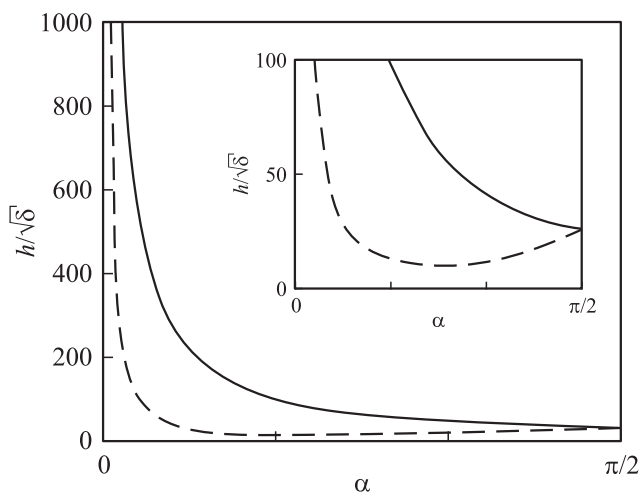
$$\frac{4Q_{12}\mu}{a_T T_C \sqrt{\delta}} = -50 \quad \text{для } Q_{12} < 0, \quad \text{и}$$

$$\frac{4Q_{12}\mu}{a_T T_C \sqrt{\delta}} = 50 \quad \text{для } Q_{12} > 0,$$

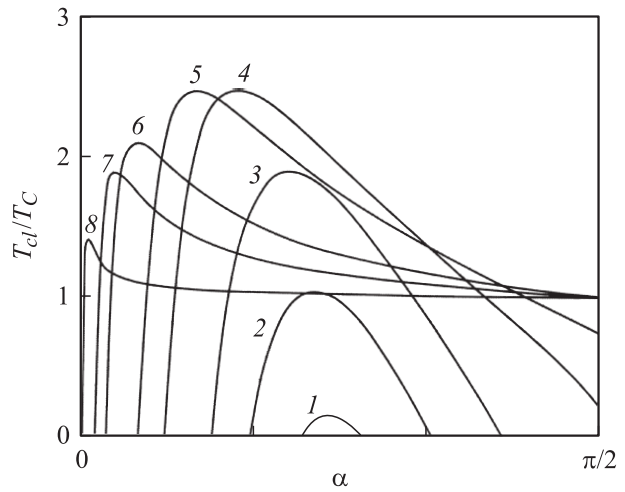
$$\frac{k_1^2}{a_T T_C} = 289, \quad \frac{1}{a_T T_C} = 0.33 \cdot 10^2, \quad (10)$$

а также безразмерную высоту конуса  $H = h/\sqrt{\delta}$ , где  $k_1 = 2.4048$  и  $\delta = 10^{-19} \text{ м}^2$  [7]. На рис. 1 представлена параэлектрическая-сегнетоэлектрическая фазовая диаграмма, рассчитанная при условии  $T_{cl}(h, \alpha) = 0$ . Линии изображают критические высоты и половинные углы конуса. Заметим, что для  $Q_{12} < 0$  (штриховая линия) сегнетоэлектрическая фаза существует при меньших размерах по сравнению со случаем  $Q_{12} > 0$ . Минимальные (критические) высоты и половинные углы сегнетоэлектрического конуса —  $H = 11$ ,  $\alpha \approx \pi/4$  и  $H \approx 26$ ,  $\alpha = \pi/2$  (предел тонкой пленки) для  $Q_{12} < 0$  и  $Q_{12} > 0$  соответственно.

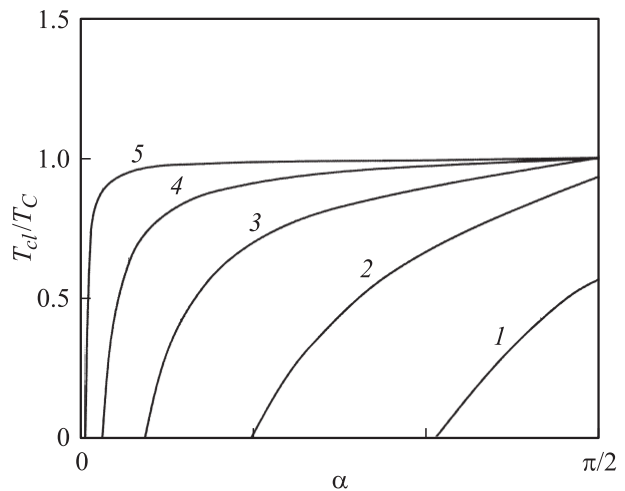
Зависимости температуры фазового перехода от половинного угла  $\alpha$  для различных фиксированных высот наноконуса представлены на рис. 2 ( $Q_{12} < 0$ ) и рис. 3 ( $Q_{12} > 0$ ). При малых высотах конуса сегнетоэлектрическая фаза появляется в случае  $Q_{12} < 0$  около  $\alpha = \pi/4$ . С увеличением высоты конуса температура фазового перехода достигает своего максимума  $T_{cl}/T_C = 2.5$  при  $H \approx 40$  и  $\alpha \approx 2\pi/15$ , где  $T_C$  — температура фазового



**Рис. 1.** Диаграмма фазового перехода частицы в форме наноконуса из сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние для  $Q_{12} > 0$  (сплошная линия) и  $Q_{12} < 0$  (штриховая линия). Линии разделяют фазы: сегнетоэлектрическая фаза расположена выше линии, параэлектрическая — ниже.

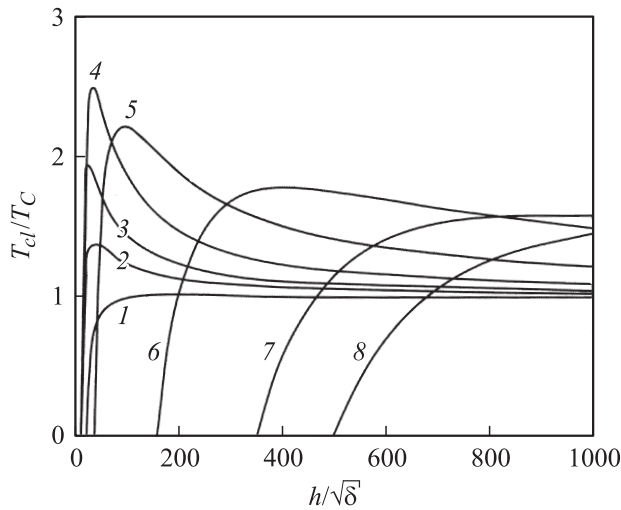


**Рис. 2.** Зависимость температуры фазового перехода от половинного угла конуса  $\alpha$  для  $Q_{12} < 0$ . Высоты конуса  $H = 11$  (линия 1), 13 (2), 17 (3), 30 (4), 5 (5), 150 (6), 300 (7) и 2750 (8).

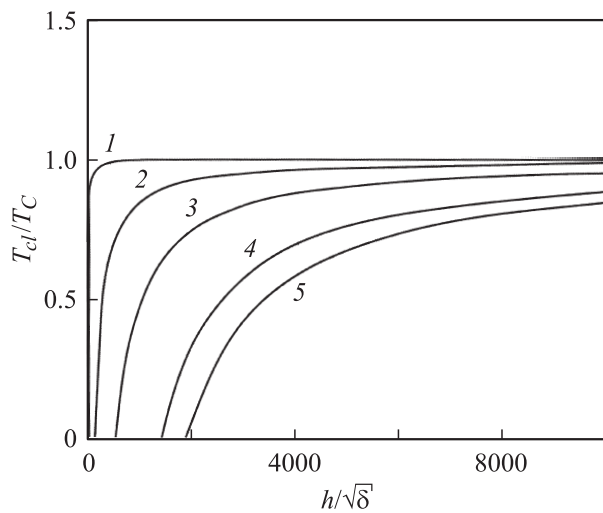


**Рис. 3.** Зависимость температуры фазового перехода от половинного угла конуса  $\alpha$  для  $Q_{12} > 0$ . Высота конуса  $H = 40$  (линия 1), 100 (2), 600 (3), 1000 (4) и 7000 (5).

перехода объемного материала. Отметим, что оптимальные параметры конуса зависят от параметров материала, используемых для вычислений. С последующим ростом  $H$   $T_{cl}$  уменьшается вплоть до значений для больших высот ( $H > 1000$ ). Для очень малых половинных углов линия 8 совпадает с результатами для нанопроводов [7]. В [7] наблюдали увеличение температуры фазового перехода нанопроводов в 1.5 раза по сравнению с объемным материалом. В нашем случае температура фазового перехода увеличивается в 1.4 раза для подобных нанопроводам конусов с  $H = 2750$  и  $\alpha \approx \pi/105$  (максимум линии 8 на рис. 2). В случае с  $Q_{12} > 0$  отмечено монотонное возрастание температуры фазового перехода с ростом высоты конуса. Наибольшие соотношения  $T_{cl}/T_C$  получены для длинных конусов (рис. 3).



**Рис. 4.** Зависимость температуры фазового перехода от высоты конуса  $H$  для  $Q_{12} < 0$ . Половинные углы конуса  $\alpha = \pi/2.25$  (линия 1),  $\pi/3$  (2),  $\pi/4$  (3),  $\pi/7.5$  (4),  $\pi/15$  (5),  $\pi/40$  (6),  $\pi/70$  (7) и  $\pi/90$  (8).



**Рис. 5.** Зависимость температуры фазового перехода от высоты конуса  $H$  для  $Q_{12} > 0$ . Половинные углы конуса  $\alpha = \pi/2.1$  (линия 1),  $\pi/10$  (2),  $\pi/30$  (3),  $\pi/70$  (4) и  $\pi/90$  (5).

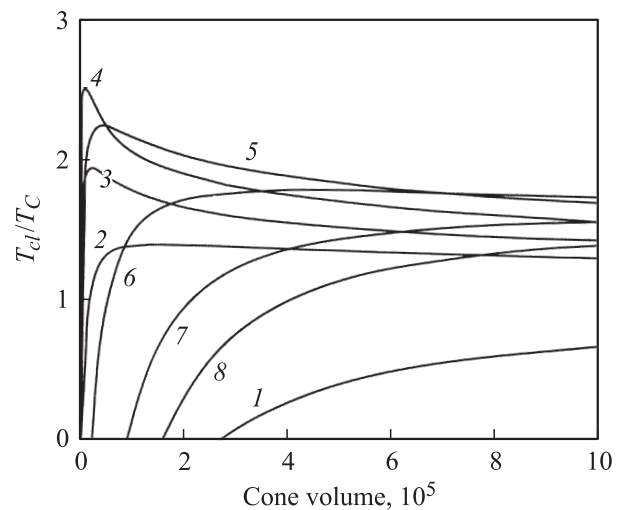
На рис. 4 и 5 представлены зависимости температуры фазового перехода от высоты конуса  $H$  в случае различных половинных углов  $\alpha$  при  $Q_{12} < 0$  и  $Q_{12} > 0$  соответственно. Для  $Q_{12} < 0$  получаем немонотонную зависимость подобную зависимости на рис. 2.  $T_{cl}$  резко возрастает вплоть до максимума а затем снова уменьшается. Максимальное значение  $T_{cl}/T_C \approx 2.5$  получено при параметрах  $\alpha \approx \pi/7.5$  и  $h/\sqrt{\delta} \approx 38$  (линия 4 на рис. 4). Эти параметры конусной наночастицы хорошо согласуются с параметрами максимума  $T_{cl}$ , определенными на рис. 2. Для  $Q_{12} > 0$  наибольшее значение  $T_{cl}$  проявляется в тонкой пленке при  $\alpha = \pi/2$  (аналогично рис. 3). Необходимо отметить, что как на рис. 4, так и на рис. 5

линия 1 соответствует наноконусной частице, подобной тонкой пленке, а поэтому и повторяет поведение ее  $T_{cl}$ .

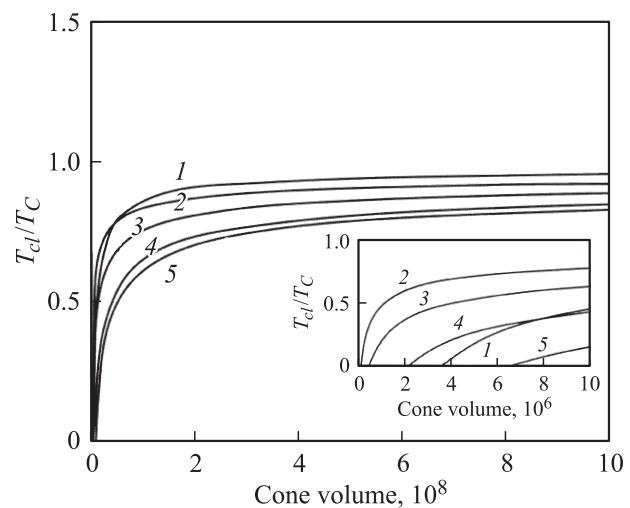
Безразмерный объем конуса записывается в виде

$$V_{\text{cone}} = \frac{\pi H^3 (\text{tg } \alpha)^2}{3}. \quad (11)$$

Зависимости  $T_{cl}$  от объема строились для различных половинных углов конуса (рис. 6 и 7). Для  $Q_{12} < 0$  (рис. 6) зависимость температуры фазового перехода от объема конуса опять немонотонна. Присутствует максимум  $T_{cl} = 2.5T_C$  при  $\alpha \approx \pi/7.5$ , при этом объем равен  $V \approx 1.33 \cdot 10^4$  (кривая 4 на рис. 6). Минимальный критический объем  $V \approx 750$  проявляется при  $\alpha \approx \pi/6$ . Для  $Q_{12} > 0$  (рис. 7) мы получаем монотонное уменьшение  $T_{cl}$  с уменьшением половинного угла конуса при



**Рис. 6.** Зависимость температуры фазового перехода от объема наноконуса  $V_{\text{cone}}$  для  $Q_{12} < 0$ . Значения половинных углов конуса  $\alpha$  те же, что на рис. 4.



**Рис. 7.** Зависимость температуры фазового перехода от объема наноконуса  $V_{\text{cone}}$  для  $Q_{12} > 0$ . Значения половинных углов конуса  $\alpha$  те же, что на рис. 5. На вставке —  $\alpha = \pi/2.1$  (линия 1),  $\pi/2.75$  (2),  $\pi/10$  (3),  $\pi/30$  (4),  $\pi/70$  (5).

больших объемах  $V > 10^8 - 10^9$ . На вставке к рис. 7 проиллюстрировано немонотонное поведение в области малых объемов:  $T_{cl}$  возрастает, когда  $\pi/2.75 \leq \alpha < \pi/2$ , достигает максимума при  $\alpha \approx \pi/2.75$  (линия 2 на вставке к рис. 7), когда конус достигает минимального критического объема ( $V \approx 2.54 \cdot 10^5$ ), и затем снова понижается с уменьшением половинного угла.

#### 4. Заключение

Проведены расчеты размерных эффектов в сегнетоэлектрических наноконусах путем решения уравнений Эйлера–Лагранжа для поляризации методом прямой вариации. В пределе нанопроводов (малые половинные углы конуса  $\alpha$ ) и тонких пленок ( $\alpha = \pi/2$ ) наши результаты совпадают с данными предыдущих работ [7,12]. Как и в нанопроводах, температура перехода  $T_{cl}$  в неполярное состояние увеличивается для отрицательных коэффициентов электрострикции  $Q_{12}$ . Однако для наноконусов увеличение температуры фазового перехода больше, чем для нанопроводов. Как следствие, мы получаем большую спонтанную поляризацию.

#### Список литературы

- [1] G. Genestre, E. Bouscote, J. Junquera, P. Ghosez. Appl. Phys. Lett. **88**, 112906 (2006).
- [2] W.S. Yun, J.J. Urban, Q. Gu, H. Park. Nano Lett. **2**, 447 (2002).
- [3] W.Y. Shin, W.-H. Shih, I.A. Aksay. Phys. Rev. B **50**, 15575 (1994).
- [4] R. Asiaie, W. Zhu, S.A. Akbar, P.K. Dutta. Chem. Mater. **8**, 226 (1996).
- [5] I.P. Batra, P. Wurfel, B.D. Silverman. Phys. Rev. B **8**, 3257 (1973).
- [6] A.M. Bratkovsky, A.P. Levanyuk. Cond-mat/0601484.
- [7] A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk. Phys. Rev. B **73**, 214106 (2006).
- [8] M. Alexe, L. Yun, I. Szafraniak, R. Wehrspohn, M. Steinhardt. Eur. patent EP1439546.
- [9] G. Suchanek, G. Gerlach. Ferroelectrics **335**, 137 (2006).
- [10] S.R. Summerfelt, T.S. Moise, K.R. Udayakumar et al. ISAF 2007. Proc. of the 16 th IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics. IEEE Piscataway, (2007).
- [11] M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska. J. Phys.: Cond. Matter **16**, 3517 (2004).
- [12] M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, V.A. Stephanovich. Physica B **322**, 356 (2002).
- [13] H. Huang, C.Q. Sun, Zh. Tianshu, P. Hing. Phys. Rev. B **63**, 184112 (2001).
- [14] J. Zhang, Zh. Yin, M.-Sh. Zhang, J.F. Scot. Solid State Commun. **118**, 241 (2001).
- [15] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, A.K. Tagantsev. Phys. Rev. Lett. **80**, 1988 (1998).