

06,07

Использование механических деформаций для управления фазовыми превращениями в многослойных сегнетоэлектрических структурах

© А.С. Сидоркин¹, Б.М. Даринский¹, Y. Gagou², P. Saint-Gregoire³,
А.В. Калгин^{1,4,¶}, Л.П. Нестеренко¹

¹ Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия

² Universite de Picardie Jules Verne,
Amiens, France

³ University of Nimes,
Nimes, France

⁴ Воронежский государственный технический университет,
Воронеж, Россия

¶ E-mail: kalgin_alexandr@mail.ru

Поступила в Редакцию 4 июня 2024 г.

В окончательной редакции 6 июля 2024 г.

Принята к публикации 7 июля 2024 г.

На основе результатов исследований температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, поляризации и коэрцитивного поля определены точки Кюри и род фазового перехода для трехслойных сегнетоэлектрических структур титанат бария — титанат стронция $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ и титанат свинца — титанат стронция $\text{SrTiO}_3/\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$. Показано, что в многослойных сегнетоэлектрических материалах с титанатом бария наблюдается значительное (порядка 200°C) повышение температуры Кюри создаваемой структуры по сравнению с монослойным титанатом бария, а род сегнетоэлектрического фазового перехода меняется с первого рода на второй. В многослойке с титанатом свинца точка Кюри и род перехода практически не меняются в сравнении с однородным титанатом свинца, что связывается в первую очередь с практическим совпадением размеров ячеек титаната свинца и титаната стронция в плоскости соприкосновения.

Ключевые слова: сегнетоэлектрические сверхрешетки, диэлектрическая проницаемость, поляризация, фазовый переход, порядок фазового перехода, деформации несовместности.

DOI: 10.61011/FTT.2024.09.58779.145

1. Введение

Общепризнанным фактом сейчас является признание перспективности использования сегнетоэлектриков, обладающих практически полезными электрофизическими характеристиками, в датчиках перемещений, электрической памяти, пьезоэлектрических генераторах для преобразования солнечной энергии в электрическую, пироэлектрических устройствах, имплантируемых медицинских устройствах и т.д. [1] Это поставило задачу управления электрическими характеристиками сегнетоэлектриков, для решения которой были намечены и частично использованы различные способы управления свойствами и характеристиками сегнетоэлектрических и родственных материалов [2–4].

Среди возможных способов изменения свойств сегнетоэлектрических материалов — создание сегнетоэлектрических композитных структур, в которых имеет место изменение размеров и химического состава компонент [5–7].

В основе природы влияния указанных факторов в частности в многослойных составах лежит возможность

варьирования их свойств путем изменения действующих в таких структурах дальнедействующих упругих или электрических полей, а также короткодействующих химических взаимодействий, контактирующих в таких структурах составляющих [8–10].

Среди искусственно создаваемых для практических целей сегнетоэлектрических структур одни из первых мест по выигрышным свойствам занимают так называемые сегнетоэлектрические сверхрешетки, представляющие собой многослойные соединения родственных материалов с близкими структурными характеристиками. Такими сверхрешетками являются, в частности, сегнетоэлектрические сверхрешетки со слоями из кристаллических компонент материалов перовскитовой группы [11,12].

Для этого существуют очевидные основания. Данные материалы имеют достаточно простую химическую формулу и известные способы получения отдельных используемых для их построения составов. Существует целая группа материалов перовскитовой группы с близкими параметрами элементарных ячеек, позволяющая на практике на основе этого осуществлять заданное

допированное изменение размеров ячеек сопрягаемых материалов и ожидать, как итог, контролируемое изменение свойств синтезируемых материалов.

2. Экспериментальные особенности поведения многослойных сегнетоэлектрических структур

Настоящая работа посвящена сравнительному изучению диэлектрических свойств трехслойных структур $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ [13] и $\text{SrTiO}_3/\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ на легированной Nb монокристаллической подложке SrTiO_3 с проводящим подслоем из LaSrCoO_3 , полученных методом импульсного лазерного напыления. С целью проведения диэлектрических измерений для данных структур использовались платиновые электроды. Исследования диэлектрических свойств описанных структур проводились с помощью LCR-метра с использованием схемы Сойера–Тауэра с компенсацией проводимости на частоте измерительного внешнего поля 100 Hz.

Исследование температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ для трехслойных структур $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ (рис. 1) выявило главный несколько размытый максимум в температурном интервале от 310 до 320°C со значением диэлектрической проницаемости около 700 в максимуме и второй небольшой максимум с величиной ϵ порядка 40 при температурах около 115°C, величина которого составляет всего лишь 6% от первого максимума.

Относительная малость второго максимума позволяет сделать вывод о том, что сегнетоэлектрический фазовый переход в исследуемых трехслойных структурах происходит в температурном интервале 310–320°C, который превышает температуру перехода в сегнетоэлектрических пленках титаната бария практически на 200°C.

Указанный вывод подтверждают и исследования обратной диэлектрической проницаемости данных материалов. На рис. 2 представлена зависимость обратной диэлектрической проницаемости для структуры $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ от температуры, из которой видно, что эта трехслойная структура ведет себя подобно материалу с фазовым переходом второго рода [9].

В первую очередь об этом свидетельствует отсутствие температурного гистерезиса точки Кюри [13]. Помимо этого, на изменение порядка фазового перехода указывают и закономерности температурных изменений диэлектрической проницаемости: линейная зависимость обратной диэлектрической проницаемости в окрестности точки Кюри и выполнение закона „двойки“: отношение тангенсов углов наклона обратных зависимостей $1/\epsilon$ как функций температуры выше и ниже точки Кюри (~ 2.4) отличается здесь примерно в два раза.

Исследования переключательных характеристик данных структур выявили значительные изменения указанных параметров по сравнению с однородным титанатом бария: для трехслойных структур с титанатом бария

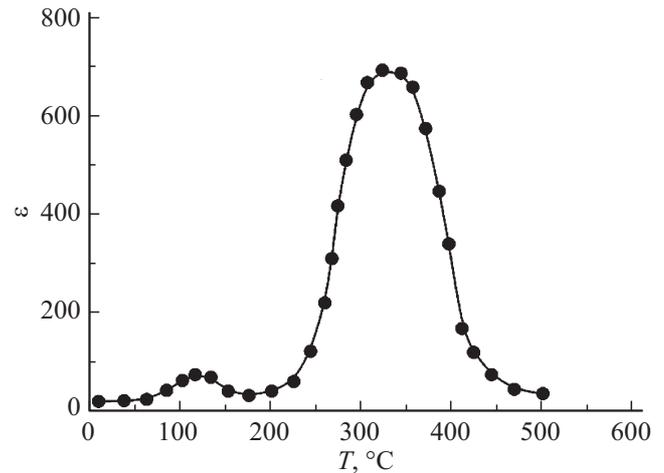


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для слоистой структуры $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$.

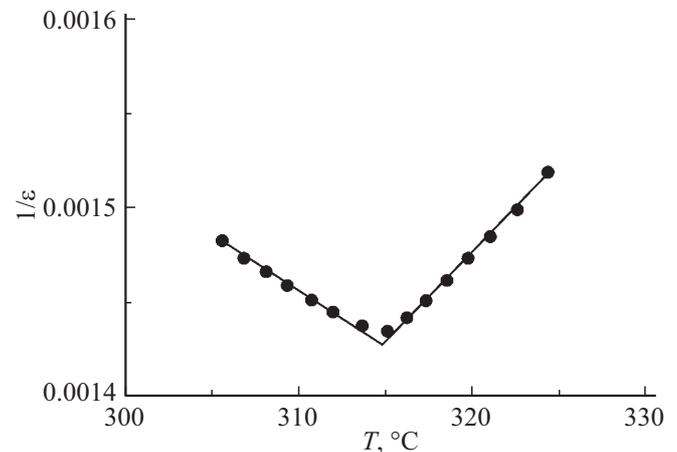


Рис. 2. Зависимость обратной диэлектрической проницаемости от температуры для структуры $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$.

зафиксировано коэрцитивное поле $E_c = 392 \text{ kV/cm}$. Значение спонтанной поляризации здесь также оказывается большим — около $P_s = 24 \mu\text{C/cm}^2$ (рис. 3).

Трехслойные структуры с титанатом свинца, исследованные в настоящей работе, представляли собой слоистые образования из трех последовательно нанесенных слоев титаната стронция SrTiO_3 , титаната свинца PbTiO_3 и снова титаната стронция SrTiO_3 на легированную Nb монокристаллическую подложку SrTiO_3 с подслоем из проводящего оксида $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{CoO}_3$ (LSCO) в качестве нижнего электрода и платиновыми верхними электродами. Толщина слоя сегнетоэлектрического титаната свинца PbTiO_3 в этой структуре составляла приблизительно 4 nm, а толщина SrTiO_3 — 3.5 nm.

Результаты исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости указанных трехслойных структур титанат стронция — титанат свинца — титанат стронция $\text{SrTiO}_3/\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ показывают наличие максимума указанной зависимости при температуре примерно 544°C.

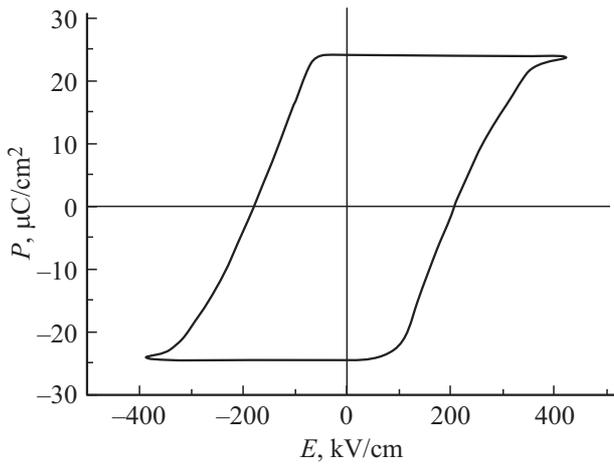


Рис. 3. Петли диэлектрического гистерезиса для слоистой структуры SrTiO₃/BaTiO₃/SrTiO₃.

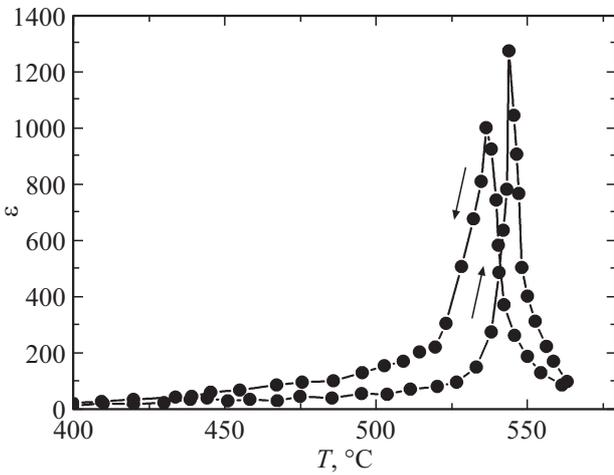


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для слоистой структуры SrTiO₃/PbTiO₃/SrTiO₃, подвергнутой нагреванию и последующему охлаждению. Амплитуда и частота измерительного поля составляли 100 мВ и 1 кГц соответственно.

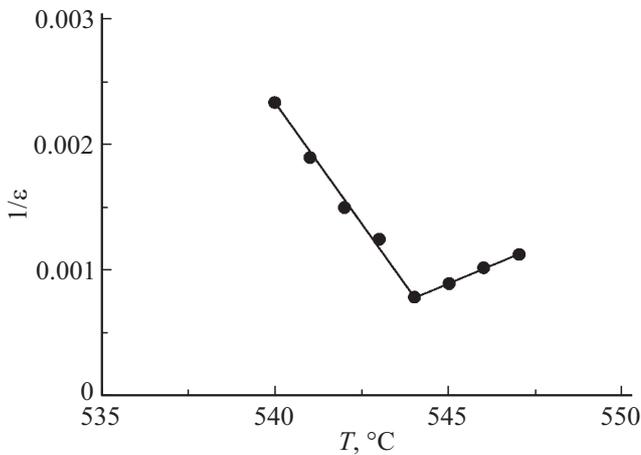


Рис. 5. Зависимость обратной диэлектрической проницаемости от температуры вблизи температуры фазового перехода (закон Кюри–Вейсса) для слоистой структуры SrTiO₃/PbTiO₃/SrTiO₃.

Выше указанной температуры диэлектрическая проницаемость в данной структуре следует закону Кюри–Вейсса с константой Кюри $C = 4.7 \cdot 10^4$ К и температурой Кюри–Вейсса 530°C. Кроме того, при нагревании и охлаждении данных структур наблюдается температурный гистерезис точки Кюри около 15°C (рис. 4), что вместе со значениями константы Кюри указывает на фазовый переход первого рода в данной структуре.

Наблюдаемое отношение наклонов зависимости обратной диэлектрической проницаемости от температуры (рис. 5) выше и ниже температуры Кюри примерно равно 4,5, т. е. близко к четырем, что также является подтверждением того, что фазовый переход в исследуемой слоистой структуре относится к первому роду.

Слои титаната стронция изначально предполагаются диэлектриками, поэтому электрического воздействия на материалы сегнетоэлектрических слоев от них ожидать трудно. В то же время механические воздействия из-за различия параметров сопрягаемых структур очевидны. Их учет, очевидно, можно провести в рамках термодинамического рассмотрения.

3. Теоретическое описание особенностей поведения сегнетоэлектрических многослойных структур

Теоретическое описание влияния механических напряжений на фазовые переходы в рассматриваемых структурах естественно провести на основе термодинамического потенциала материалов со структурой перовскита. Термодинамический потенциал таких составов с учетом действующих на материал механических напряжений имеет вид [14,15]:

$$G = a_1(P_1^2 + P_2^2) + a_3P_3^2 + a_{11}(P_1^4 + P_2^4) + a_{33}P_3^4 + a_{13}(P_1^2P_3^2 + P_2^2P_3^2) + a_{12}P_1^2P_2^2 + a_{111}(P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) + a_{112}[P_1^4(P_2^2 + P_3^2) + P_3^4(P_1^2 + P_2^2) + P_2^4(P_1^2 + P_3^2)] + a_{123}P_1^2P_2^2P_3^2 + \frac{u_m^2}{s_{11} + s_{12}}; \tag{1}$$

Здесь

$$a_1^* = a_1 - u_m \frac{Q_{11} + Q_{12}}{s_{11} + s_{12}}, \quad a_3 = a_1 - u_m \frac{2Q_{12}}{s_{11} + s_{12}},$$

$$a_{11}^* = a_{11} + \frac{1}{2} \frac{1}{s_{11}^2 + s_{12}^2} [(Q_{11}^2 + Q_{12}^2)s_{11} - 2Q_{11}Q_{12}s_{12}],$$

$$a_{33} = a_{11} + \frac{Q_{12}^2}{s_{11} + s_{12}},$$

$$a_{12}^* = a_{12} - \frac{1}{s_{11}^2 - s_{12}^2} [(Q_{11}^2 + Q_{12}^2)s_{12} - 2Q_{11}Q_{12}s_{11}] + \frac{Q_{44}^2}{2s_{44}},$$

$$a_{13} = a_{12} + \frac{Q_{12}(Q_{11} + Q_{12})}{s_{11} + s_{12}}. \tag{2}$$



Рис. 6. Направления деформаций в слоях титаната бария и титаната стронция трехслойной структуры $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$.

В записанных выражениях a^* — перенормированные с учетом упругих эффектов коэффициенты разложения термодинамического потенциала, P_i — компоненты вектора спонтанной поляризации, Q_{11} и Q_{12} — стрикционные коэффициенты, s_{ij} — компоненты тензора упругой податливости, u_m — деформация несоответствия слоев решетки.

Потеря устойчивости структур, описываемых данным термодинамическим потенциалом, определяется обращением в ноль коэффициентов при квадратичных членах полинома (1). Очевидно, что из-за различия размеров элементарных ячеек слои титаната бария в рассматриваемых структурах находятся в условиях сжатия, а титаната стронция — в условиях растяжения в плоскости пластины. В этом случае для него (при качественно не меняющихся с точки зрения знаков коэффициентах электрострикции) относительная деформация несоответствия отрицательна: $u_m < 0$. Коэффициенты разложения при компонентах поляризации в плоскости соприкосновения P_1 и P_2 оказываются положительными, но меняет знак коэффициент при квадратичном члене разложения по поляризации при P_3 , и, значит, возникает поляризация перпендикулярно поверхности соприкосновения слоев рассматриваемой многослойной структуры. Это подтверждают и сделанные на основании записанного потенциала оценки.

Оценим температуру потери устойчивости структур, описываемых термодинамическим потенциалом (1). В наших структурах для слоев титаната бария $Q_{11} > 0$, $Q_{12} < 0$, при этом $Q_{11} > -Q_{12}$. В свободном состоянии размеры элементарных ячеек составляющих данную многослойку монокристаллических пленок составляют 3.992 \AA для титаната бария и 3.904 \AA для титаната стронция. В этом случае слой титаната бария характеризуется отрицательной деформацией несоответствия (относительная разность размеров ячеек) $u_m = 0.025 < 0$ (рис. 6).

Поэтому связанная с механическими деформациями добавка в перенормированный коэффициент a_3 для сжимающих деформаций $u_m < 0$ для слоя титаната бария приводит к повышению температуры потери устойчивости параэлектрической фазой относительно поляризации $P_3 = 0$. В результате действия указанных деформаций

в слоях титаната бария рассматриваемых многослоек возникает вектор спонтанной поляризации перпендикулярно плоскости слоев.

Полученные изменения в коэффициентах при квадратичных членах полинома (1) позволяют оценить вызванные ими смещения точки Кюри рассматриваемой трехслойки относительно T_C однородного бесконечного титаната бария.

Из (1) и (2) легко видеть, что указанное смещение описывается выражением

$$T_C = T_0 + \frac{(Q_{11} + Q_{12})u_m}{a_0(s_{11} + s_{12})}, \quad (3)$$

где $a_0 = 4\pi/C = \partial a_1/\partial T$ — производная от коэффициента при квадратичном члене в разложении (1) по поляризации в плоскости слоев решетки по температуре для слоя титаната бария, C — константа Кюри–Вейсса. Подставляя в (3) $Q_{11} = 0.7 \cdot 10^{-12}$, $Q_{12} = -0.2 \cdot 10^{-12}$, рассчитанную на основании известных размеров элементарных ячеек деформацию несоответствия $u_m = 0.025$, константу Кюри–Вейсса для титаната бария, равную $1.2 \cdot 10^5 \text{ K}$, $s_{11} = 8.3 \cdot 10^{-13}$, $s_{12} = -2.78 \cdot 10^{-13}$ (все в эл. стат. единицах), мы получим положительное смещение точки Кюри, равное примерно 200°C , задерживающее полярное состояние в рассматриваемой многослойке при высоких температурах. Таким образом, возникающие из-за несоответствия параметров слоев рассматриваемой трехслойной структуры механические напряжения фактически действуют как некоторое внутреннее поле смещения.

При анализе диэлектрических свойств слоистых структур с титанатом свинца обращает на себя внимание тот факт, что в данных трехслойных структурах наблюдается практическое равенство параметра $a = 3.904 \text{ \AA}$ кристаллической ячейки тетрагонального PbTiO_3 с параметром $a = 3.905 \text{ \AA}$ титаната стронция, контактирующего со слоем титаната свинца. Это объясняет минимальность воздействия слоя титаната стронция на диэлектрические свойства слоя титаната свинца в трехслойке, включая сохранение в ней основных присущих индивидуальному монокристаллу титаната свинца характеристик, таких как первый род фазового перехода в сегнетоэлектрическое состояние, практическое отсутствие смещения точки Кюри в рассматриваемой трехслойной структуре с температурой по сравнению с тонкопленочным титанатом свинца, и др.

Таким образом, поведение трехслойной структуры с титанатом свинца в основных ее диэлектрических характеристиках совпадает с поведением титаната свинца. Вместе с поведением многослойки с титанатом бария (большое смещение точки Кюри для трехслойной структуры с титанатом бария и его отсутствие в многослойке с титанатом свинца) доказывает важность механических деформаций в контроле за положением точки Кюри и поэтому не требует отдельного рассмотрения в рамках проводимого в настоящей работе исследования.

4. Заключение

По нашему мнению, ключевым фактором изменения протекания фазовых превращений в рассматриваемых сегнетоэлектрических многослойках являются меняющие структуру их отдельных слоев механические деформации, возникающие в них из-за разницы размеров элементарных ячеек, составляющих кристаллические слои. Указанное воздействие меняет не только размер интервала, в котором наблюдаются протекающие сегнетоэлектрические свойства многослоев, но и их основные характеристики, включая сам род фазового перехода.

Связанные с этим механические напряжения вызывают не только количественные изменения структурного состояния сегнетоэлектрического слоя в многослойке (в частности, в слое титаната бария), но и к радикальному изменению (фазовому переходу) в многослойке.

Вместе с изменением диэлектрического отклика, механические деформации, возникающие в слоях трехслойных структур с титанатом бария, из-за разницы размеров элементарных ячеек, составляющих их кристаллические слои, существенно (на несколько сотен градусов) продлевают в область высоких температур температурный интервал существования в них полярного состояния. В отсутствие структурных различий сопрягаемых слоев многослойных структур в виде разницы размеров элементарных ячеек (пример структуры с титанатом свинца) в них не происходит существенного изменения температуры фазового перехода в сегнетоэлектрическое состояние по сравнению с поведением однокомпонентных сегнетоэлектрических пленок.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФ № 24-12-20010.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Physics of ferroelectrics: a modern perspective / Eds K.M. Rabe, C.G. Ahn, J.-M. Triscon. Springer, Berlin-Heidelberg (2007). 388 p.
- [2] J.F. Scott. *Sci.* **315**, 5814, 954 (2007).
- [3] M.J. Polking, A.P. Alivisatos, R. Ramesh. *MRS Commun.* **5**, 1, 27 (2015).
- [4] S. Das, Z. Hong, M. McCarter, P. Shafer, Y.-T. Shao, D.A. Muller, L.W. Martin, R. Ramesh. *APL Materials* **8**, 12, 120902 (2020).
- [5] M. Dawber, K. Rabe, J.F. Scott. *Rev. Mod. Phys.* **77**, 4, 1083 (2005).
- [6] T.M. Shaw, S. Trolier-McKinstry, P.C. McIntyre. *Annu. Rev. Mater. Res.* **30**, 263 (2000).
- [7] G. Rijnders, D.H.A. Blank. *Nature* **433**, 7024, 369 (2005).
- [8] D.G. Schlom. *Annu. Rev. Mater. Res.* **37**, 589 (2007).
- [9] J. Shen, Y.-Q. Ma. *Phys. Rev. B* **61**, 21, 14279 (2000).
- [10] M. Sepiarsky, S. Phillpot, D. Wolf, M.G. Stachiotti, R.L. Mioni. *Phys. Rev. B* **64**, 6, 060101 (2001).
- [11] S.M. Nakhmanson, K.M. Rabe, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **73**, 6, 060101(R) (2006).
- [12] Y. Ishibashi, M. Iwata. *Ferroelectrics* **354**, 1, 8 (2007).
- [13] A.S. Sidorkin, L.P. Nesterenko, Y. Gagou, P. Saint-Gregoire, N.G. Popravko, A.Yu. Pakhomov. *Ferroelectrics* **561**, 1, 135 (2020).
- [14] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, A.K. Tagantsev. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 9, 1988 (1998).
- [15] B.M. Darinskii, A.S. Sidorkin, A.S. Sigov. *Nanocomposites* **7**, 1, 154 (2021).

Редактор Е.В. Толстякова