

# ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРАДИЕНТНЫХ ТОЛСТЫХ ПЛЕНОК $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$

Сырцов С. Р., Трубловский В. Л.

*Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси  
г. Витебск, Республика Беларусь,  
[shut@vitebsk.by](mailto:shut@vitebsk.by)*

## Введение

С середины 90-х годов сформировалось и быстро развивается новое направление в физике полярных диэлектриков – создание и исследование сегнетоэлектрических структур с изменяющимися по объему характеристиками [1–4]. Особенно большой объем исследований был выполнен по изучению структур на основе твердых растворов титаната бария-стронция  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  (BST) с пространственным изменением соотношения барий/стронций [4].

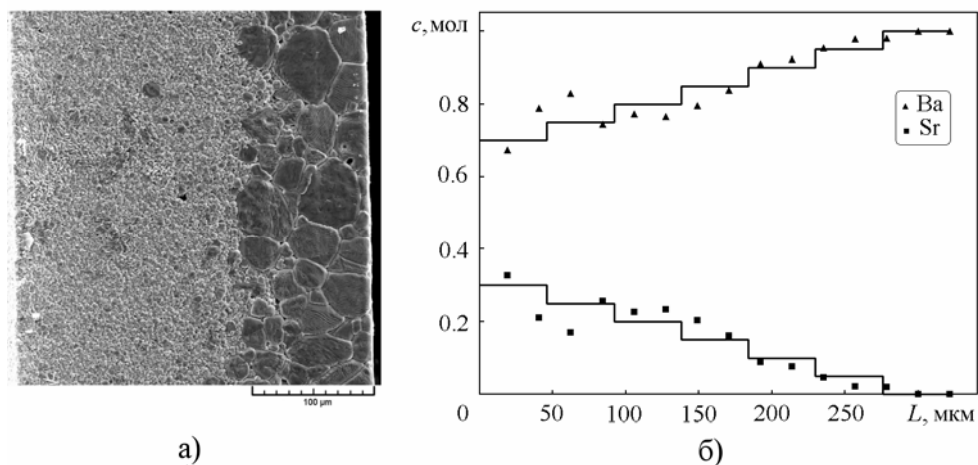
Кроме несомненной практической перспективы, градиентные сегнетоэлектрики весьма интересны и с научной точки зрения, в плане исследования в них особенностей сегнетоэлектрической неустойчивости, процессов поляризации и т. п. В отличие от однородных сегнетоэлектриков, характеризующихся симметричной петлей гистерезиса относительно осей поляризации  $P$  (заряда  $Q$ ) и приложенного поля  $E$ , в некоторых градиентных тонкопленочных структурах наблюдается смещение петли только вдоль оси поляризации [1, 2].

Несмотря на значительный объем экспериментальных и теоретических исследований градиентных сегнетоэлектриков (отраженный в большом числе публикаций в авторитетных изданиях), четкого понимания природы поляризационных процессов в градиентных структурах до сих пор не достигнуто. Большинство исследований по данной тематике посвящено изучению тонкопленочных материалов (толщиной менее 1 мкм). На их свойства значительное влияние оказывает подложка и в большинстве случаев можно говорить о сегнетоэлектрических характеристиках "тонкая пленка – подложка". Остается во многом "загадочным" наличие в поляризационных экспериментах по тонким пленкам сдвига петли гистерезиса лишь вдоль оси поляризации  $P$ . В то же время известно, что для монокристаллов с градиентом состава (примеси) характерно наличие сдвига петли по обеим осям ( $P$  и  $E$ ) [5]. Поэтому исследование процессов поляризации в толстых градиентных (многослойных) пленках, которые могут быть получены в свободном состоянии (без подложки) представляется актуальным. Учитывая, что данные по зависимости величины сдвига петли гистерезиса от толщины структур, полученные в рамках различных теоретических подходов, существенно отличаются, проведение подобных исследований весьма интересно и с точки зрения проверки соответствия указанных теорий эксперименту. Целью данной работы является исследование процессов поляризации градиентных (многослойных) толстых пленок на основе твердых растворов титаната бария-стронция  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  ( $x = 0–0.3$ ).

## Результаты и их обсуждение

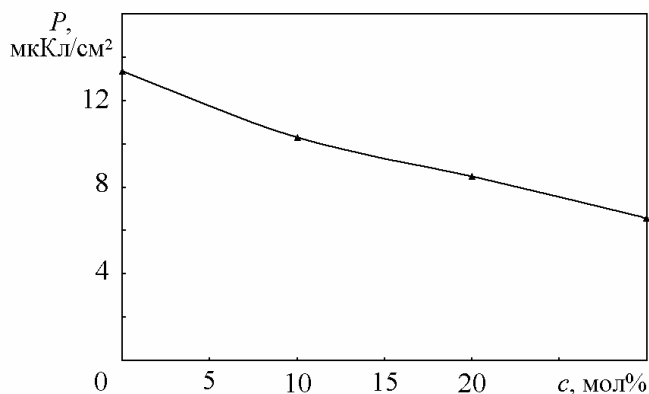
На рис. 1,а приведена микроструктура градиентной керамики с изменяющимся по толщине составом от  $x = 0$  до  $x = 0.3$ , изготовленной по разработанной ранее технологии [6]. Микроструктура различных областей градиентной керамики подобна микроструктуре однородных материалов. В частности, наблюдалось характерное для системы BST уменьшение размера зерна с увеличением концентрации Sr. Это свидетельствует о том, что при выбранных условиях спекания значительного растворения соседних слоев не происходит.

Исследования распределения элементов показывают, что при высокотемпературной термообработке происходит изменение ступенчатого закона пространственного распределения бария и стронция на квазинепрерывный (рис. 1 б).



**Рис. 1.** Градиентная керамика  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  с изменением состава от  $x = 0$  до  $x = 0.3$ : а) микроструктура (фотография торца), б) распределение Ba и Sr по толщине

Приведенные данные позволяют предположить, что каждый из пространственных слоев градиентной структуры имеет параметры (в частности диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$  и спонтанную поляризацию  $P_S$ ), близкие к параметрам однородных материалов соответствующего состава. Зависимость спонтанной поляризации  $P_S$  от концентрации Sr (при комнатной температуре) представлена на рис. 2. Величина  $P_S$  с увеличением концентрации стронция уменьшается. Изменение поляризации составляет  $dP_S/dx \sim 0.12$  мкКл/(см<sup>2</sup>·мол%), что соответствует литературным данным для объемных керамических соединений [7].



**Рис. 2.** Зависимость спонтанной поляризации  $P_S$  однородной керамики  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  от концентрации стронция

Наличие в градиентных системах пространственно зависящей поляризации (со своей температурной зависимостью  $P_S(T)$  в каждом из слоев) может приводить к существенным особенностям поляризационных процессов в них, в частности, к сдвигу петли гистерезиса вдоль оси поляризации [2]. Однако заметного сдвига петель гистерезиса в исследуемой градиентной BST керамике обнаружено не было. Петли имели практически симметричный вид с  $E_S \approx 9$  мкКл/см<sup>2</sup> и были подобны петлям однородных материалов. Это ставит под сомнение справедливость ряда теоретических подходов [2, 4], используемых в настоящее время для описания эффектов в градиентных сегнетоэлектриках, т. к. согласно им величина поляризационного сдвига  $\Delta Q \sim L$ , т. е. должна увеличи-

ваться с ростом толщины пленки. Отсутствие  $\Delta Q$  в толстопленочных образцах свидетельствует в пользу подхода, развитом M. Marvan и J. Fousek [8, 9], в котором обосновывается необходимость учета в разложении свободной энергии добавочного члена  $\Delta F = -\gamma P \text{grad } c$ , обусловленного изменением химического состава  $c(z)$ . Введение такого члена эквивалентно наличию в системе эффективного "градиентного" электрического поля  $E_{эф} = \gamma \text{grad } c$ , обеспечивающего ориентацию спонтанной поляризации и появление поляризационного сдвига. При разумных допущениях было установлено, что величина смещения центра петли гистерезиса пропорциональна градиенту состава в образце:  $\Delta Q \sim \gamma \text{grad } c$ . В этом случае (при  $\Delta c = \text{const}$ )  $\Delta Q \sim 1/L$ , т.е. эффект значителен только в тонкопленочных градиентных структурах. Отметим, что в работах [10, 12] особенности поведения градиентных тонких пленок в сильном переменном электрическом поле связываются с контактными явлениями на границе электрод-пленка и наличием в образце асимметричного тока проводимости. Исследуемые в нашей работе материалы имели достаточно большое сопротивление по постоянному току ( $\rho \approx 2 \cdot 10^{11}$  Ом·м), не зависящее от полярности приложенного поля. С помощью создания искусственной асимметрии проводимости по методу, описанному в работе [10] (при включении параллельно исследуемому образцу диода с ограничительным сопротивлением), нами наблюдались эффекты, характерные для тонкопленочных градиентных сегнетоэлектриков, в частности, сдвиг петли гистерезиса вдоль оси поляризации. Очевидно, что наличие такого сдвига не связано с "внутренними" процессами, проходящими в градиентных объемных материалах.

Наличие эффективного поля  $E_{эф}$  в теории Marvan–Fousek должно также приводить к горизонтальному сдвигу петли гистерезиса (вдоль оси  $E$ ). В выполненных нами исследованиях поляризационных характеристик градиентных толстых пленок  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  такого сдвига зафиксировано не было. Можно предположить, что это связано со следующим обстоятельством. В системе BST изменение состава происходит за счет замены элементов, являющихся гомологами (Ba и Sr), обладающих близкими электронными конфигурациями и одинаковым зарядом ионов. Поэтому величина  $\gamma$  (и соответственно,  $E_{эф}$ ) мала для проявления указанного эффекта. В других системах, где происходит замена (внедрение) химических элементов с отличными зарядами ионов (например, в градиентных монокристаллах ТГС:Cr<sup>3+</sup>) величина  $\gamma$  может оказаться существенно выше, что позволяет наблюдать эффект даже при меньших градиентах состава [5].

## Список литературы

1. N. W. Schubring, J. V. Mantese, A. L. Micheli, A. B. Catalan, R. J. Lopez. Phys. Rev. Lett. 68 , 1778 (1992).
2. J. V. Mantese, S. P. Alpay. Springer, New York, (2005).
3. S. Marković, M. Mitrić, N. Cvjetičanin, and D. Uskoković. J. Eur. Ceram. Soc. 27, 505 (2007).
4. M. W. Cole, E. Ngo, S. Hirsch, J. D. Demaree, S. Zhong, and S. P. Alpay, J. Appl. Phys. 102, 034104 (2007).
5. В. Н. Шут, И. Ф. Кашевич, С. Р. Сырцов. ФТТ. 50, 115 (2008).
6. V. N. Shut, S. R. Syrtsov, V. L. Trublovsky, A. D. Poleyko, S. V. Kostomarov, L. P. Mastyko. Ferroelectrics. 386, 125 (2009).
7. A. D. Hilton and B. W. Ricketts. J. Phys. D: Appl. Phys. 29, 1321 (1996).
8. M. Marvan, P. Chvosta, J. Fousek. Appl. Phys. Lett. 86, 221922 (2005).
9. M. Marvan and J. Fousek. Phase Transitions. 79, 485 (2006).
10. R. Bouregba, G. Poullain, B. Vilquin, G. Le Rhun. J. Appl. Phys. 93, 5583 (2003).
11. G. Poullain, R. Bouregba, B. Vilquin, G. Le Rhun, and H. Murray. Appl. Phys. Lett. 81, 5015 (2002).
12. C. K. Wong, C. H. Tsang, and F. G. Shin. J. Appl. Phys. 96, 575 (2004).