

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ С ГРАДИЕНТОМ СОСТАВА НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА БАРИЯ

Шут В.Н.¹, Кашевич И.Ф.^{2*}, Сипаков И.Е.²

¹Витебский государственный технологический университет, Витебск, Беларусь,

²Витебский государственный университет имени П.М. Машерова, Витебск, Беларусь

kashevich@tut.by

Композиционно-градиентные сегнетоэлектрики уже более двух десятков лет привлекают значительное внимание благодаря своему уникальному поведению и свойствам. В таких структурах химический состав плавно (или квазинепрерывно) изменяется по толщине образца. Такое непрерывное или ступенчатое изменение концентрации компонентов приводит к изменению физических свойств, а именно - температуры Кюри T_c , параметра решетки, спонтанной поляризации P_s . В отличие от однородных сегнетоэлектриков, которые характеризуются симметричной петлей гистерезиса относительно осей поляризации и приложенного поля, градиентные сегнетоэлектрические материалы демонстрируют заметное смещение петли гистерезиса вдоль оси поляризации с сопутствующим смещением заряда [1–3]. В дополнение к смещению поляризации, градиентные сегнетоэлектрики также обладают гигантским эффективным пьезоэлектрическим откликом и имеют слабую температурную зависимость диэлектрического поведения. Все это позволяет преодолеть ряд ограничений, которые имеют традиционные однородные сегнетоэлектрики, такие как узкий температурный диапазон работы, высокая диэлектрическая нелинейность и проблемы с надежностью. Предполагается, что градиент поляризации может быть выбран в качестве параметра проектирования для достижения желаемых диэлектрических свойств в градиентных сегнетоэлектриках.

Ключевым эффектом, определяющим процессы поляризации в градиентных структурах, является возникновение макроскопического внутреннего электрического поля E_{int} . Оно обусловлено градиентом спонтанной поляризации ∇P_s . Согласно уравнениям электростатики, пространственное изменение вектора поляризации приводит к появлению связанного заряда, который в одномерном случае (по толщине пленки z) равен:

$$\rho_{bound} = -\frac{dP_s(z)}{dz}.$$

Этот объемный заряд не может быть полностью экранирован свободными носителями в диэлектрике, что приводит к возникновению деполяризующего поля, которое в градиентных структурах играет роль смещающего внутреннего поля. Направление E_{int} зависит от знака градиента концентрации.

В теоретических исследованиях, выполненных в рамках феноменологического подхода, различие между функцией свободной энергии неоднородного сегнетоэлектрика $F(P)$ и стандартной функцией Ландау–Гинзбурга $F_L(P)$ обусловлено пространственной зависимостью термодинамических коэффициентов и учетом градиентного члена $\sim(dP/dz)^2$ [1]. Было получено простое выражение для «встроенного» заряда, проявляющегося в сдвиге петли гистерезиса вдоль оси поляризации:

$$\Delta Q = \frac{k}{L} \int_0^L z \frac{dP_s}{dz} dz, \quad (1)$$

где $k = C_Q/C_F$, C_F – емкость сегнетоэлектрика, C_Q – эталонная емкость в схеме Сойера–Тауэра, L – толщина сегнетоэлектрика.

В альтернативном подходе, развитом М. Marvan и J. Fousek [2], обосновывается необходимость учета в разложении свободной энергии добавочного члена $\Delta F = -\gamma \text{grad}c$, обусловленного изменением химического состава $c(z)$. Введение такого члена эквивалентно наличию в системе эффективного «градиентного» электрического

поля $E_{эф} = \gamma grad c$, обеспечивающего ориентацию спонтанной поляризации и появление индуцированной поляризации $P_i = \epsilon_0 \epsilon \gamma grad c$.

При разумных допущениях было установлено, что величина смещения центра петли гистерезиса пропорциональна градиенту состава в образце:

$$\Delta Q = f(P_s, E_0, T) \gamma grad c. \quad (2)$$

Отметим, что в указанных работах отсутствует последовательный анализ влияния размеров структур (толщины) на величину ΔQ . В то же время функциональная зависимость величины ΔQ от толщины градиентных структур, в рамках различных подходов, существенно отличается. Как следует из (1), при фиксированной разности концентрации Δc (и, соответственно, $\Delta P(c)$) на границах пленки величина $\Delta Q \sim L$, т.е. увеличивается с ростом ее толщины. В то же время согласно (2) величина поляризационного сдвига определяется значением $grad c$, в этом случае (при $\Delta c = const$) $\Delta Q \sim 1/L$, т.е. эффект будет значителен только в тонкопленочных градиентных сегнетоэлектриках. В рамках электродинамического подхода оценить влияние размерных факторов на процессы поляризации градиентных структур затруднительно.

Проведенный анализ теоретических работ и экспериментальных данных показал, что в отличие от тонкопленочных градиентных структур, где часто экспериментально наблюдается сдвиг петель диэлектрического гистерезиса, в объёмных (толстопленочных) образцах такой сдвиг может отсутствовать. Однако сдвиг в тонкопленочных градиентных образцах, размеры которых составляли несколько микрон может быть обусловлен и другими сопутствующими артефактами. Это различие подчёркивает необходимость в модели, которая способна описать динамику поляризации именно в массивных структурах, где ключевую роль играют внутренние поля, возникающие из-за градиента состава, и междоменные взаимодействия.

Поэтому представляет интерес проведение численного моделирования на основе уравнения Ландау — Халатникова адаптированного для описания материала с пространственно-изменяющимся составом для исследования поляризационных характеристик неоднородных сегнетоэлектриков с градиентом состава и сравнения результатов с экспериментальными данными в тонкопленочных и толстопленочных образцах.

Моделирование проводилось для образца, соответствующего титанату бария ($BaTiO_3$) с линейным градиентом состава твёрдого раствора $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ от $x = 0$ до $x = 0.3$. Значение коэффициента Ландау $\alpha = -1 \times 10^7$ Дж·м/Кл² обусловлено необходимостью устойчивости сегнетоэлектрической фазы ниже температуры Кюри (около 393 К), что типично для $BaTiO_3$ у фазового перехода. Кубический коэффициент $\beta = 2 \times 10^8$ Дж·м⁵/Кл⁴ выбран для обеспечения нелинейности свободной энергии и стабильности поляризации, что согласуется с наблюдаемыми гистерезисными петлями. Градиентный коэффициент $\gamma_{grad} = 1 \times 10^{-7}$ Дж·м³/Кл² отражает энергию неоднородности поляризации в тонких пленках толщиной около 1 мкм. Внутреннее поле $\Delta E_c = 2 \times 10^6$ В/м учитывает смещение петли гистерезиса из-за градиента стронция, подтвержденное экспериментами с $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$. Кинетический коэффициент $\eta = 0.8$ подобран для численной устойчивости. Профиль состава ($x_0 = 0.0$, $x_1 = 0.3$), толщина (1×10^{-6} м) и число слоев ($n_{layers} = 50$) соответствуют реальным градиентным структурам. Шаг по времени ($dt = 1 \times 10^{-10}$ с) и итерации ($n_t = 300$) обеспечивают точность расчетов. Максимальное поле ($E_{max} = 1 \times 10^7$ В/м) и поляризация ($P_{max} = 0.3$ Кл/м²) взяты из условий экспериментов и известных свойств $BaTiO_3$.

Главная особенность полученных результатов — симметрия петли гистерезиса относительно нуля, что означает отсутствие макроскопического сдвига по осям поля (E) и поляризации (P). Этот результат совпадает с экспериментами для толстых пленок, где влияние асимметричных токов утечки и поверхностных зарядов (вызывающих сдвиг в тонких пленках) сильно мало [4]. Наблюдалась «затянутая» и слегка наклоненная форма петли, что связано из-за усреднения поляризационного отклика слоев с разными свойствами. это размывает процесс переключения в широком диапазоне полей. Эффективные значения коэрцитивного поля $E_c \approx 1.5 \times 10^6$ В/м и

остаточной поляризации $P_r \approx 0.25$ Кл/м² являются усреднёнными характеристиками для всей гетерогенной структуры.

Модель правильно воссоздает ключевые особенности поляризации градиентных сегнетоэлектриков: наличие градиента в толстых образцах сглаживает переключение без обязательного появления униполярности.

Чтобы показать гибкость и физическую достоверность модели, сделаем два дополнительных расчёта, изменив параметры, которые отвечают за силу градиента и динамику переключения. На рисунке 1 (а) показан результат при увеличении параметра ΔE_c с 2×10^6 В/м до 5×10^6 В/м, остальные параметры оставим по умолчанию. А на рисунке 1 (б) — результат при уменьшении коэффициента вязкости η с 0.8 до 0.2, остальные параметры также по умолчанию. При увеличении ΔE_c с 2×10^6 до 5×10^6 В/м петля гистерезиса смещается вправо на 3×10^6 В/м, что указывает на рост внутреннего поля. Козрцитивное поле увеличивается, усложняя переключение поляризации в положительном направлении. Форма петли сохраняется, но становится асимметричной относительно $E = 0$. Это поведение полностью соответствует физике градиентных сегнетоэлектриков и подтверждает точность модели.

При снижении η с 0.8 до 0.2 петля гистерезиса сужается, а козрцитивное поле уменьшается на 20-30% (примерно с 2.5×10^6 до 1.8×10^6 В/м). Остаточная поляризация падает на 15-25% (связано с меньшей диссипацией энергии). Форма петли становится более симметричной и узкой.

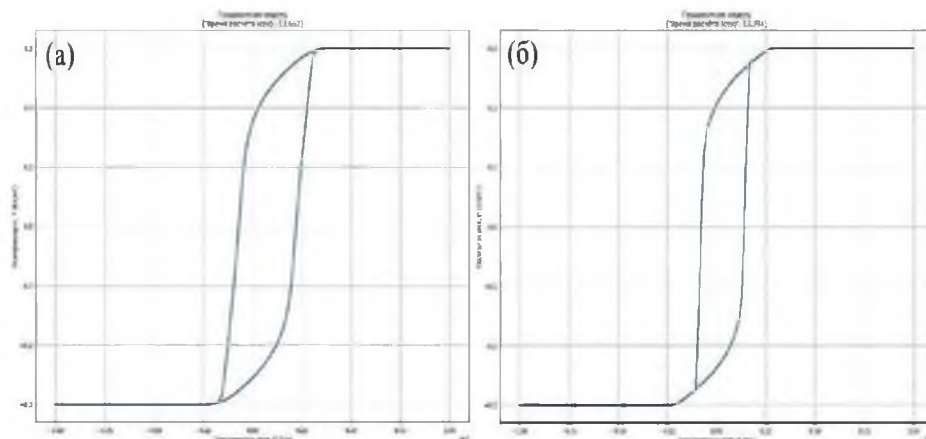


Рисунок 1 – Графики петли гистерезиса при $\Delta E_c = 5 \times 10^6$ В/м (а) и при $\eta = 0.2$ (б)

Разработанная численная модель на основе модифицированного уравнения Ландау — Халатникова доказала свою эффективность для описания динамики переполяризации неоднородных сегнетоэлектриков типа $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$. Моделирование подтвердило, что в массивных градиентных структурах, в отличие от тонкопленочных, формируется симметричная, но «затянутая» петля гистерезиса, что обусловлено усреднением отклика слоев с различными свойствами. В ходе параметрического анализа установлено, что увеличение внутреннего поля приводит к сдвигу петли и возникновению асимметрии, тогда как уменьшение коэффициента вязкости способствует сужению петли и снижению козрцитивного поля. Полученные результаты позволяют использовать данную модель для прогнозирования функциональных характеристик градиентных материалов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Mantese, J.V. Graded Ferroelectrics, Transpacitors and Transponents / J.V. Mantese, S.P. Alpay. – Springer, New York, 2005. – 153 p.
2. Marvan, P. Chvosta, J. Fousek // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 86. – P. 221922–221924
3. M.Y. El-Naggar, K. Dayal, D.G. Goodwin, K. Bhattacharya // J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 100. – P. 114115–114120.
4. В. Н. Шут, И. Ф. Кашевич, И. Е. Сипаков // Веснік Віцебскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя П. М. Машэрава. – 2025. – № 3. – С. 18–28.