

На правах рукописи

Турецкая —

**Мерделина
Татьяна Александровна**

**ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭКРАНИРОВАНИЯ
НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕМПЕРАТУРУ
КЮРИ ПРОВОДЯЩИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
Диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Благовещенск - 2017

Работа выполнена на кафедре физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Благो-
вещенский государственный педагогический университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор **Барышников Сергей Васильевич**

Официальные оппоненты: **Набережнов Александр Алексеевич**,
доктор физико-математических наук, до-
цент, ФГБУН «Физико-технический ин-
ститут им. А.Ф. Иоффе РАН», старший
научный сотрудник
Киселев Дмитрий Александрович,
Ph.D., кандидат физико-математических
наук, ФГАОУ ВО «Национальный
исследовательский технологический
университет «МИСиС», старший
научный сотрудник кафедры
материаловедения полупроводников и
диэлектриков

Ведущая организация федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Санкт-Петербургский
политехнический университет Петра
Великого».

Защита состоится 21 апреля 2017 г. в _____ час. на заседании диссертационного совета Д 212.263.09 при Тверском государственном университете по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ТвГУ по адресу: 170000, г. Тверь, ул. Володарского, 44а и в сети Интернет на сайте ТвГУ <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан _____ 201_ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Барabanова Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Интерес к проводящим сегнетоэлектрикам связан с сосуществованием в этих веществах полупроводниковых и сегнетоэлектрических свойств, благодаря чему в них наиболее существенно проявляются эффекты, связанные с электрон-фононным взаимодействием. Исследование электронных процессов в сегнетоэлектриках началось со времени открытия Б.М. Вулом сегнетоэлектрических свойств BaTiO_3 . Титанат бария и другие перовскитоподобные структуры явились первыми сегнетоэлектриками, в которых были исследованы зонная структура, электропроводность и фотопроводимость. Важным шагом в этом направлении было открытие В. Мерцем и Р. Нитше фотопроводящих сегнетоэлектриков типа SbSI с высокой фоточувствительностью. В настоящее время класс сегнетоэлектриков-полупроводников насчитывает достаточно большое число соединений, среди которых имеются вещества с различной шириной запрещенной зоны: BaTiO_3 , PbTiO_3 , KNbO_3 ($E_g \approx 3$ эВ); SbSI ($E_g \approx 2$ эВ); SnTe , GeTe , $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($E_g \approx 0,2-0,5$ эВ).

С макроскопической точки зрения влияние свободных носителей зарядов на свойства сегнетоэлектриков сводится к экранированию спонтанной поляризации, связанному с ним приэлектродному распределению потенциала, особенностям статики и динамики доменных границ в проводящих кристаллах.

На микроскопическом уровне свободные электроны в сегнетоэлектриках приводят к экранированию поля отдельных ионов и, как следствие, изменению упругих констант, решеточных частот и энергии всей системы. Теоретическая природа этого явления рассматривалась с разных аспектов: в феноменологической теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира, динамической теории Гинзбурга-Андерсона-Кокрена (ГАК) и межзонной (вибронной) теории, основу которой составляют работы И.Б. Берсукера, Б.Г. Вехтера, П.И. Консина и Н.Н. Кристофеля. В межзонной теории была теоретически показана принципиальная возможность возникновения сегнетоэлектрического фазового перехода, обусловленного межзонным электрон-фононным взаимодействием. Присутствие свободных носителей заряда в кристалле приводит к изменениям температуры Кюри, спонтанной поляризации, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств, причем влияние электронной подсистемы на фононный спектр увеличивается по мере уменьшения ширины запрещенной зоны.

Несмотря на большое число экспериментальных и теоретических работ по исследованию сегнетоэлектриков-полупроводников, до сих пор нет законченной картины влияния свободных электронов на сегнетоэлектрические свойства кристалла, что делает данную работу *актуальной в теоретическом плане*.

С другой стороны, в последнее время возрос интерес к неоднородным, в том числе проводящим сегнетоэлектрическим микро- и наноструктурам, которые становятся более перспективными для практических применений по сравнению с однородными материалами [1,2]. В этой связи данные исследования являются *актуальными и в практическом плане*.

Целью данной работы является установление физических механизмов влияния свободных носителей заряда на диэлектрические свойства и температуру Кюри неоднородных сегнетоэлектрических структур.

В качестве объекта исследования выбраны: проводящие монокристаллы KNbO_3 , допированные Sm; гетероструктуры на основе пленок BaTiO_3 (n -типа) и кремниевых подложек (p -типа); проводящие композиты $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_x$ ($x = 0,2; 0,3; 0,4$); композиты на основе пористых металлических матриц с внедренными сегнетоэлектриками KNO_3 , NaNO_2 и TGS.

Для достижения указанной цели необходимо было **решить следующие задачи**:

1. Исследовать температурные и частотные зависимости диэлектрической проницаемости проводящих монокристаллов KNbO_3 с разными концентрациями свободных носителей.
2. Исследовать вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики гетероструктур на основе n -типа пленок BaTiO_3 и p -типа кремниевых подложек.
3. Исследовать линейные и нелинейные диэлектрические свойства пленок BaTiO_3 (70 и 100 нм), полученных методом импульсно-лазерного осаждения на кремниевой подложке.
4. Изучить влияние $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}$ на диэлектрические свойства композитов $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_x$ ($x = 0,2; 0,3; 0,4$).
5. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовать фазовые переходы для сегнетоэлектриков KNO_3 , NaNO_2 , TGS в порах (2-20 мкм) металлических матриц.
6. Сопоставить экспериментальные результаты с теоретическими оценками и результатами других авторов.

Научная новизна

1. Впервые методом генерации третьей гармоники исследованы нелинейные диэлектрические свойства проводящих пленок BaTiO_3 толщиной 70 нм на кремниевой подложке и определены температурные сдвиги фазовых переходов.
2. Изучено влияние $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}$ на сегнетоэлектрические свойства композитов $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_x$ ($x = 0,2; 0,3; 0,4$) и обнаружен дополнительный механизм поляризации в сегнетоэлектрической фазе.
3. Применение метода дифференциальной сканирующей калориметрии позволило впервые исследовать фазовые переходы для сегнетоэлектри-

ков в порах металлических матриц и обнаружить сдвиги T_c для KNO_3 и NaNO_2 .

Методология и методы исследования

Для выполнения настоящего исследования был использован арсенал различных экспериментальных методов: линейной и нелинейной диэлектрической спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии. Производился целенаправленный поиск и отбор исследуемых материалов: проводящих сегнетоэлектрических монокристаллов, гетероструктур и композитов. Для контроля параметров и качества образцов использовались оптическая микроскопия, электронная растровая микроскопия и рентгеноструктурный анализ.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Экранирование поляризации свободными носителями заряда в KNbO_3 приводит к тому, что диэлектрическая проницаемость при нагреве и охлаждении имеет различные значения. Зависимость относительного изменения диэлектрической проницаемости $\delta\varepsilon(T) = (\varepsilon'_{heat} - \varepsilon'_{cool})/\varepsilon'_{heat}$ в сегнетоэлектрической фазе повторяет температурный ход спонтанной поляризации $P_s(T)$.
2. Для пленок BaTiO_3 (70 нм) на кремниевых подложках, изготовленных методом импульсно-лазерного осаждения, происходит значительное увеличение диэлектрической проницаемости по сравнению с монокристаллом. Наблюдается сдвиг температур фазовых переходов между кубической – тетрагональной и тетрагональной – ромбической фазами.
3. Увеличение доли проводящего компонента $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}$ в сегнетоэлектрических композитах $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_x$ ($x = 0,2; 0,3; 0,4$) приводит к росту диэлектрической проницаемости, размытию фазового перехода и появлению гистерезиса на температурном ходе $\varepsilon'(T)$. На низких частотах в сегнетоэлектрической фазе появляется дополнительный вклад в поляризацию, пропорциональный концентрации свободных носителей заряда и величине спонтанной поляризации.
4. Экранирование поля малых сегнетоэлектрических частиц в порах металлической матрицы (2-20 мкм) приводит к сдвигу фазовых переходов для KNO_3 и NaNO_2 . Влияние экранирования тем сильнее, чем больше спонтанная поляризация сегнетоэлектрика.

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов определяется комплексным использованием современных экспериментальных методов, включая диэлектрическую спектроскопию, нелинейную диэлектрическую спектроскопию, метод дифференциальной сканирующей калориметрии и воспроизводимостью результатов. Полученные результаты соответствуют существующим теоретическим представлениям.

Практическая значимость. Проведенные исследования влияния проводимости на диэлектрические свойства неоднородных сегнетоэлектрических структур дополняют сведения о физических явлениях, происходящих в сегнетоэлектриках-полупроводниках вообще и в неоднородных сегнетоэлектрических структурах, в частности.

Исследования в данном направлении стимулируются возможностью широкого практического применения таких материалов в нано- и микроэлектронике. Использование сегнетоэлектриков в многослойных структурах, например, в контакте с полупроводниками, значительно расширяет их функциональные возможности, так как параметры таких структур могут перестраиваться под воздействием на них электрического поля. К таким устройствам можно отнести сегнетоэлектрические туннельные диоды, сегнетоэлектрические полевые транзисторы, управляемые конденсаторы, микро-датчики и т.д.

Значимость результатов, полученных в диссертации, состоит в том, что они уточняют и расширяют представления о влиянии свободных носителей заряда на свойства сегнетоэлектрических материалов, что является важным как в общефизическом плане, так и в плане конкретных приложений.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XII Китайско-Российском Симпозиуме «Новые материалы и технологии» (Китай, г. Канминг, 2013); XIII Международной конференции «Физика диэлектриков» (г. С.-Петербург, 2014); Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков «ВКС-XX» (г. Красноярск, 2014); Всероссийской молодежной научной конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование» (г. Благовещенск, 2012, 2014); IV научно-технической конференции «Методы создания, исследования микро-, наносистем и экономические аспекты микро-, наноэлектроники» (г. Пенза, 2013); XII региональной научной конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование» (г. Хабаровск, 2013, 2016).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 статей в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ, 9 – в сборниках материалов международных, всероссийских и региональных конференций.

Личный вклад автора: основные результаты получены автором, либо при его непосредственном участии. Автором были подготовлены к публикации статьи и тезисы докладов на конференциях. В исследованиях, проведенных в соавторстве, автор принимал активное участие в планировании экспериментов и обсуждении результатов.

Работа по теме диссертации проводилась в соответствии с планом НИР фундаментальных научных исследований № 432, выполняемой в

рамках базовой части государственного задания Министерства образования и науки РФ в сфере научной деятельности № 424/2016.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трёх глав и заключения, включает 2 таблицы, 45 рисунков и библиографию из 239 наименования. Общий объём 118 страниц текста.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулированы основные цели и задачи диссертационной работы, обоснована актуальность проведенных исследований, определены новизна и научная значимость полученных результатов, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе «Носители тока в сегнетоэлектрических кристаллах» представлен обзор существующих в настоящее время теоретических подходов к описанию структурных фазовых переходов в сегнетоэлектриках и механизмов влияния свободных носителей заряда на параметры сегнетоэлектрических кристаллов. В параграфе 1.1 дан краткий исторический обзор развития различных модельных теорий, в которых в той или иной степени учитывается вклад свободных носителей заряда. В рамках различных моделей показано, что наличие свободных носителей заряда в сегнетоэлектриках снижает устойчивость полярной фазы, т.е. уменьшает температуру Кюри.

В параграфе 1.2 рассматриваются особенности проводимости сегнетоэлектрических кристаллов, приводятся экспериментальные данные разных авторов по определению температурной зависимости ширины запрещенной зоны окисных и других широкощельных сегнетоэлектриков. Здесь же представлены результаты исследований ширины запрещенной зоны узкощельных сегнетоэлектриков-полупроводников.

Эффектам, связанным с экранированием спонтанной поляризации, посвящен параграф 1.3. Как следует из ряда работ [3-4] наличие свободных носителей заряда приводит к экранированию спонтанной поляризации и, как следствие, оказывает влияние на линейные и нелинейные свойства сегнетоэлектрических материалов.

Особенности неоднородных сегнетоэлектрических систем и различные подходы для их описания рассматриваются в параграфе 1.4.

В параграфе 1.5 приводится обзор экспериментальных работ, связанных с исследованием влияния свободных носителей заряда на сегнетоэлектрические свойства кристаллов. Показано, что в сегнетоэлектриках с установлением спонтанной поляризации неизбежно происходит перераспределение и накопление компенсирующего заряда.

Во второй главе «Методики исследования и приготовления образцов» рассмотрены основные характеристики образцов и применяемые в работе методы исследования.

Для проведения исследований было выбрано несколько разнотипных проводящих сегнетоэлектрических материалов: монокристаллы $\text{KNbO}_3(\text{Sm})$; гетероструктуры на основе пленок BaTiO_3 (n -типа) и кремниевых подложек (p -типа); проводящие композиты $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_x$ ($x = 0,2; 0,3; 0,4$); композиты на основе пористых металлических матриц с внедренными сегнетоэлектриками KNO_3 , NaNO_2 и TGS.

Использованные в работе кристаллы KNbO_3 были выращены по методу Чохральского; имели различные удельные проводимости за счет добавления самария Sm (0,05-0,2 ат. %). Удельные проводимости образцов, используемых в эксперименте, при комнатной температуре составляли: $\sigma_1 \approx 0,63 \cdot 10^{-2} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$; $\sigma_2 \approx 2,3 \cdot 10^{-2} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$; $\sigma_3 \approx 20,5 \cdot 10^{-2} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$.

Гетероструктуры, состоящие из пленок BaTiO_3 n -типа и кремниевых подложек p -типа, были получены методом импульсного лазерного осаждения. На подложку из монокристаллического кремния, проводимостью p -типа и ориентацией перпендикулярно оси (100), наносились поликристаллические пленки BaTiO_3 толщиной 70 и 100 нм. На последнем этапе подготовки образцов на поверхность титаната бария наносились серебряные электроды, для контакта с кремнием применялась In-Ga-паста. Линейные и нелинейные диэлектрические свойства гетероструктур сравнивались со свойствами эталонных образцов монокристаллов BaTiO_3 , которые были выращены по модифицированной методике Ремейки (из раствора в расплаве KF) и представляли собой тонкие пластинки толщиной 100-200 мкм.

Для исследования диэлектрических свойств неоднородных сегнетоэлектрических систем были выбраны два компонента: дигидрофосфат калия KH_2PO_4 и теллурид свинца-германия $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}$ легированный галлием. KH_2PO_4 и $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}(\text{Ga})$ имеют различное строение кристаллической решетки, отличные физико-химические свойства, но обладают одинаковой температурой Кюри. На их основе были приготовлены композиты $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}(\text{Ga}))_x$ с объемными долями $x = 0,2; 0,3; 0,4$. Компоненты измельчались и просеивались через сито с ячейками в 50 мкм, затем тщательно перемешивались и прессовались при комнатной температуре и давлении 600-700 МПа. Образцы имели форму таблеток с диаметром 12 мм и толщиной 2 мм. Качество поверхности образцов отслеживалось при помощи электронной микроскопии.

В качестве пористых проводящих матриц использовались танталовые электроды электролитических конденсаторов (K52-2). Размер пор оценивался по электронным фотографиям и составлял 2-20 мкм. Для заполнения матриц использовались водорастворимые сегнетоэлектрики: KNO_3 , NaNO_2 , и TGS.

В этой же главе описаны приборы и методы, применяемые в экспериментальных исследованиях. Для измерения диэлектрических свойств использовались две установки – низкотемпературная (77-300 К) и высокотемпературная (300-720 К). В зависимости от частотного диапазона применялись цифровые измерители импеданса *LCR-819* или *E7-25*. Измерение температуры при низкотемпературных исследованиях осуществлялось с помощью медного термометра-сопротивления ($R_0 = 200 \text{ Ом}$), при высокотемпературных с использованием хромель-алюмелевой термометры и электронных термометров *ТС-6621* или *CENTER-304*. Для автоматизации эксперимента и обработки полученных данных использовалось программное обеспечение, разработанное в лаборатории «Сегнетоэлектриков» БГПУ.

Применяемый в работе метод нелинейной диэлектрической спектроскопия (НДС) заключается в генерации гармоник второго и более высоких порядков при подаче на образец переменного электрического поля. Анализ тока основной частоты и гармоник позволяет определить диэлектрическую проницаемость, спонтанную поляризацию и тип фазового перехода исследуемого сегнетоэлектрика [5].

Исследование фазовых переходов сегнетоэлектриков, внедренных в поры металлических матриц, проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), который позволяет определять не только температуры фазовых переходов, но и степень их размытости.

В третьей главе «Исследование влияния свободных носителей на свойства неоднородных сегнетоэлектрических материалов» приводятся результаты по исследованию свойств проводящих сегнетоэлектрических материалов и структур.

Первый параграф главы освещает результаты исследования влияния проводимости на диэлектрические свойства ниобата калия. В эксперименте использовались номинально чистые кристаллы KNbO_3 и кристаллы с добавкой Sm имеющие различную проводимость. Установлено, что диэлектрическая проницаемость номинально чистых образцов слабо зависит от частоты, а её значения совпадают при нагреве и охлаждении. Тангенс диэлектрических потерь для беспримесных кристаллов лежит в пределах от 0,05 при низких температурах, до 0,3-0,4 в районе верхнего фазового перехода. В температурном интервале 400-700 К значения $\text{tg}\delta$ при охлаждении больше, чем при нагревании.

В проводящих кристаллах KNbO_3 ϵ' растет с увеличением концентрации носителей заряда и уменьшается с ростом частоты измерительного поля. Тангенс диэлектрических потерь в исследованном диапазоне частот имеет немонотонный характер; максимум $\text{tg}\delta(f)$ с увеличением концентрации носителей сдвигается в сторону более высоких частот, одновременно наблюдается увеличение его абсолютного значения. Кроме

того, с ростом частоты наблюдается уменьшение разности проницаемостей при нагреве и охлаждении ($\epsilon'_{heat} - \epsilon'_{cool}$), а в процессе нагревания при некоторых температурах (628-633 К) перед фазовым переходом наблюдается максимум $\epsilon'(T)$, который увеличивается с понижением частоты (рис.1). Наличие максимума $\epsilon'(T)$ перед фазовым переходом на низких частотах можно объяснить наличием двух механизмов влияния на величину результирующей поляризации. Это активационный рост проводимости при высоких температурах, который увеличивает эффективную проницаемость, и уменьшение спонтанной поляризации перед фазовым переходом, которое ведет к обратному эффекту.

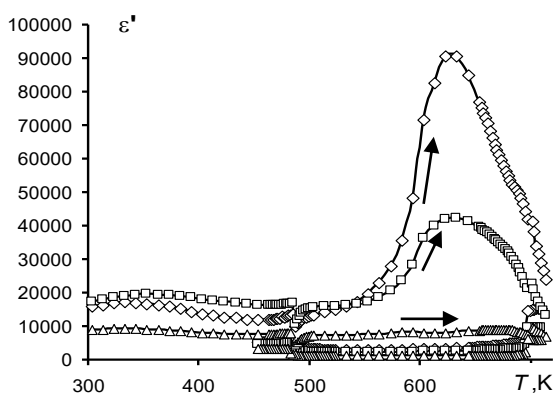


Рис. 1. Температурный ход $\epsilon'(T)$ образца KNbO_3 $\sigma_{300\text{K}} = 0,63 \cdot 10^{-2} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ на частотах: 10 кГц (\diamond); 100 кГц (\square); 1 МГц (Δ). Стрелками показан нагрев.

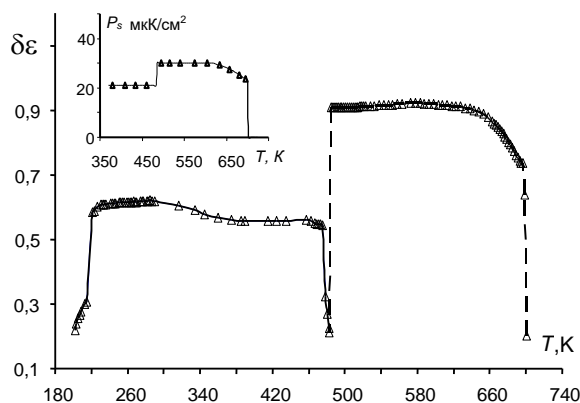


Рис. 2. Температурная зависимость $\delta\epsilon(T) = (\epsilon'_{heat} - \epsilon'_{cool})/\epsilon'_{heat}$ на частоте 100 кГц. На вставке показан температурный ход спонтанной поляризации KNbO_3

Наличие проводимости в KNbO_3 приводит к тому, что действительная часть диэлектрической проницаемости при нагреве и охлаждении имеет различные значения. Для понимания полученных результатов следует учесть, что при наличии свободных носителей заряда уменьшение поля деполяризации достигается не только разбиением на домены, но и экранированием поля доменов свободными зарядами. Приходящие на границы доменов электроны существенно повышают эффективную диэлектрическую проницаемость. Концентрация зарядов, а, следовательно, и величина вклада в эффективную диэлектрическую проницаемость кристалла должна быть пропорциональна спонтанной поляризации и площади доменных границ.

На рисунке 2 приведена зависимость относительного изменения диэлектрической проницаемости $\delta\epsilon(T) = (\epsilon'_{heat} - \epsilon'_{cool})/\epsilon'_{heat}$, которая показывает, что $\delta\epsilon(T)$ в первом приближении повторяет ход $P_s(T)$. Полученный результат подтверждает гипотезу о том, что число свободных носителей в сегнетоэлектриках-полупроводниках, находящихся на границах доменов, пропорционально величине спонтанной поляризации.

Таким образом, наличие носителей заряда в сегнетоэлектрических кристаллах приводит к возникновению межслоевой поляризации с большими временами релаксации. При выходе кристалла из квазиравновесного состояния, как при нагреве, так и при охлаждении, происходит перестройка доменной структуры и соответственно перераспределение носителей заряда. Процесс перестройки доменной структуры и последующего перераспределения зарядов является достаточно медленным и зависит от концентрации свободных носителей и предыстории образца.

Во втором параграфе главы приводятся результаты исследования нанопленочных *n-p* гетероструктур BaTiO₃/Si, полученных методом импульсного лазерного осаждения. Анализ вольт-амперных характеристик показал, что при комнатной температуре структура обладает хорошими выпрямляющими свойствами. При температурах выше 343 К на обратных ветвях вольтамперных характеристик появляются петли гистерезиса, которые не исчезают выше температуры Кюри. Последнее нельзя объяснить переполяризацией сегнетоэлектрика, и, по-видимому, связано с накоплением на барьерном слое носителей зарядов с большими временами релаксации. Зависимость $C(U)$ для исследованных структур отлична от степенного закона, известного для классических *p-n* переходов. Это объясняется тем, что емкость гетероструктуры Si/BaTiO₃ складывается из двух последовательно включенных емкостей: барьерной емкости кремния – C_{Si} и пленки титаната бария – C_{BT} :

$$C_{Si} = \sqrt{\frac{e\epsilon_{Si}\epsilon_0 N_p}{2(\varphi_k - U)}} \quad \text{и} \quad C_{BT} = \sqrt{\frac{e\epsilon_{BT}\epsilon_0 N_n}{2(\varphi_k - U)}}, \quad (1)$$

где φ_k – контактная разность потенциалов, U – напряжение на переходе, ϵ_{Si} и ϵ_{BT} – диэлектрические проницаемости кремния и титаната бария соответственно, N_p и N_n – число дырок в кремнии и электронов в титанате бария соответственно. Данная структура одновременно обладает свойствами варикапа и вариконда, нелинейные свойства выражены сильнее, чем у классических *p-n* переходов, но существенно зависят от температуры и имеют максимум вблизи фазового перехода (380 -385 К).

Для повышения точности определения температур фазовых переходов в гетероструктуре BaTiO₃/Si были проведены исследования температурной зависимости коэффициента генерации третьей гармоники γ_3 , рассчитываемого по формуле $\gamma = U_3/U_o$, где U_3 и U_o – амплитуды третьей гармоники и основного сигнала (для поперечных электродов – рис. 3, и для поверхностных электродов – рис. 4).

Сравнение температур фазовых переходов для монокристалла BaTiO₃ и проводящей пленки BaTiO₃ (70 нм) приведено в таблице 1, где через косую линию показаны температуры фазовых переходов (T_{c1} , T_{c2} , T_{c3}) при охлаждении и нагреве.

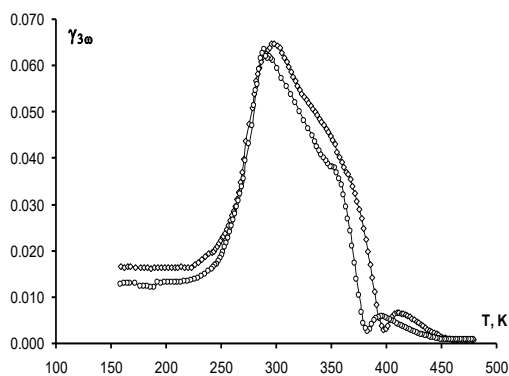


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента третьей гармоники γ_3 , полученная при отрицательном смещении 1 В (приложенном перпендикулярно пленке). Темные символы – нагрев, светлые – охлаждение

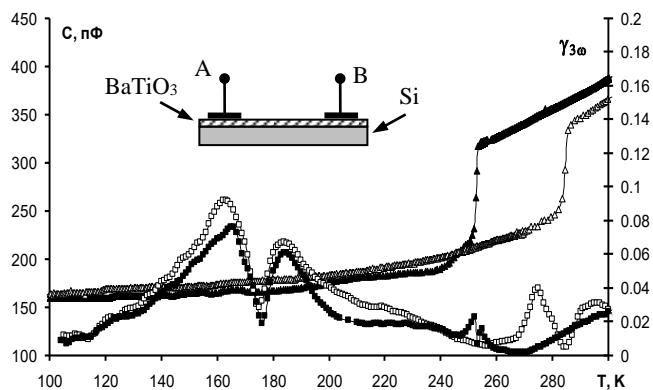


Рис. 4. Температурные зависимости емкости C на частоте 10 кГц (левая ось, Δ) и коэффициента третьей гармоники γ_3 (правая ось, \square) при планарной геометрии электродов. Темные символы – охлаждение, светлые – нагрев

Таблица 1.

	T_{c3}, K	T_{c2}, K	T_{c1}, K
Монокристалл	173/183	268/278	391/393
Пленка (70 нм)	176/176	250/284	385/395

Различия температур фазовых переходов в пленке и монокристалле сводятся к расширению температурного гистерезиса для двух высокотемпературных фазовых переходов и схлопыванию гистерезиса при низкотемпературном переходе. Можно предположить, что изменения в характере фазовых переходов могут быть обусловлены как возможными механическими напряжениями в пленке, вызванными различием постоянных решеток титаната бария и кремния, так и проводимостью. Пленки $BaTiO_3$, полученные методом импульсного лазерного осаждения, являются поликристаллическими мелкозернистыми и имеют достаточно высокую проводимость $\sim 0,1-1 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$. Свободные носители заряда концентрируются на границах зерен, в результате чего возникает Максвелл-Вагнеровская поляризация, приводящая к значительному возрастанию эффективной диэлектрической проницаемости и низкочастотной дисперсии.

Результаты исследования диэлектрических свойств сегнетоэлектрических композитов представлены в параграфе 3.3. Для эксперимента были взяты образцы поликристаллического KH_2PO_4 ; керамики $Pb_{0,95}Ge_{0,05}Te(Ga)$ и композитов на их основе: $(KH_2PO_4)_{0,8}/(Pb_{0,95}Ge_{0,05}Te)_{0,2}$, $(KH_2PO_4)_{0,7}/(Pb_{0,95}Ge_{0,05}Te)_{0,3}$, $(KH_2PO_4)_{0,6}/(Pb_{0,95}Ge_{0,05}Te)_{0,4}$. Как показали исследования, для керамики $Pb_{0,95}Ge_{0,05}Te(Ga)$ наблюдается сильное размытие фазового перехода и существенная зависимость ϵ' от частоты. Из-

менение диэлектрической проницаемости поликристаллического KN_2PO_4 в пределах 10^3 - 10^6 Гц не превышает 5-7%.

В композитах $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_x$ с увеличением x диэлектрическая проницаемость значительно возрастает и сильно зависит от частоты. На частоте 10^6 Гц для состава с $x = 0,2$ значение $\epsilon'(T_c)$ составляет ~ 220 при $\text{tg}\delta(T_c) \approx 0,21$; для состава с $x = 0,3$ – $\epsilon'(T_c) \approx 280$ при $\text{tg}\delta(T_c) \approx 0,25$; для состава с $x = 0,4$ – $\epsilon'(T_c) \approx 450$ при $\text{tg}\delta(T_c) \approx 0,34$. Кроме того, в композитах наблюдается температурный гистерезис фазового перехода, зависящий от состава: для $x = 0,2$ – $\Delta T_c \approx 1$ К; для $x = 0,3$ – $\Delta T_c \approx 1,5$ К; для $x = 0,4$ – $\Delta T_c \approx 2$ К (рис.5). Для определения степени влияния добавки $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}(\text{Ga})$ на эффективную диэлектрическую проницаемость композита был введен коэффициент $\phi(T) = \Delta\epsilon'(x)/\Delta x$. На рисунке 6 приведена температурная зависимость коэффициента $\phi(T) = \Delta\epsilon'(x)/\Delta x$ для образца $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_x$.

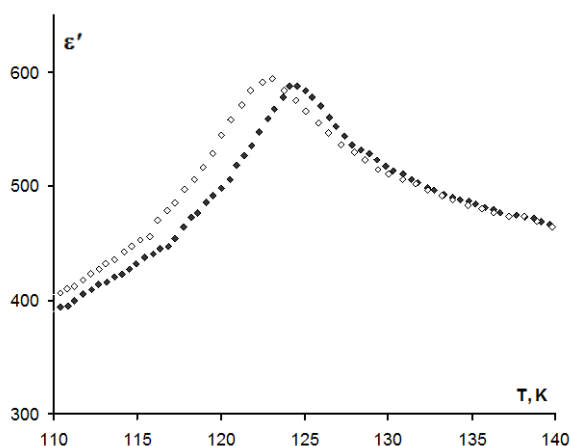


Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для образца $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{0,7}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_{0,3}$ в режиме нагрева (\blacklozenge) и охлаждения (\diamond)

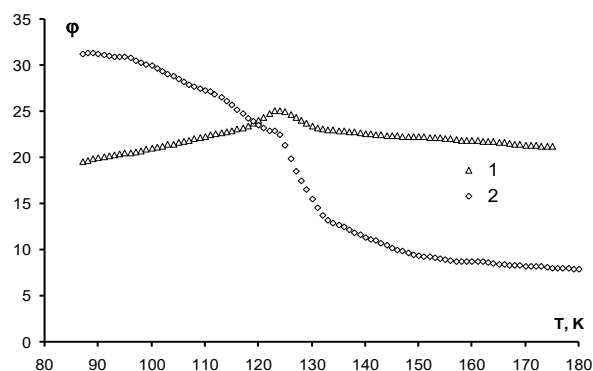


Рис. 6. Температурные зависимости $\phi(T) = \Delta\epsilon'(x)/\Delta x$ для композита $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_x$ на частотах: 1 МГц (Δ), 10 кГц (\diamond)

Из графика видно, что степень влияния добавки $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}(\text{Ga})$ на эффективную диэлектрическую проницаемость композита в сегнетоэлектрической фазе на низких частотах больше, чем в параэлектрической фазе, а функция $\phi(T)$ напоминает зависимость спонтанной поляризации от температуры. На частоте 1 МГц значения $\phi(T)$ в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазе примерно равны. Это говорит о присутствии дополнительного механизма поляризации (с большими временами релаксации), связанного с накоплением свободных носителей на границах доменных стенок и зёрен, компенсирующих спонтанную поляризацию.

Последний параграф главы 3 посвящен калориметрическим исследованиям сегнетоэлектриков в порах металлических матриц (рис.7). Результаты измерений поликристаллического нитрата калия и нитрата калия в матрице из пористого тантала методом сканирующей калориметрии при

охлаждении после первого прогрева образцов до температуры 453 К говорят о том, что в порах матрицы происходит расширение области существования сегнетоэлектрического состояния KNO_3 , при этом температура $T_{\text{II-III}}$ снижается с 395 К до 392 К, а $T_{\text{III-I}}$ — от 375 К до 366 К (рис.8).

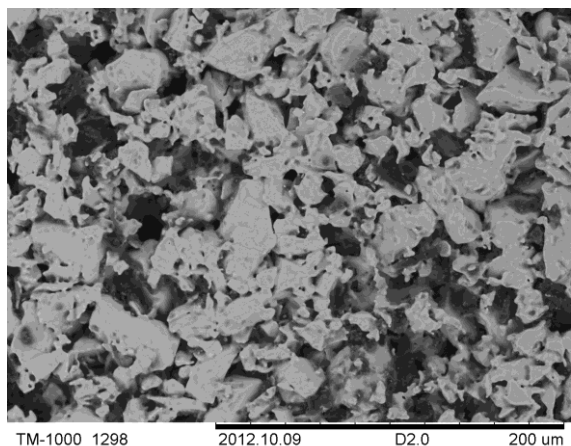


Рис. 7. Фотография поверхности танталовой матрицы, полученная с помощью электронного микроскопа

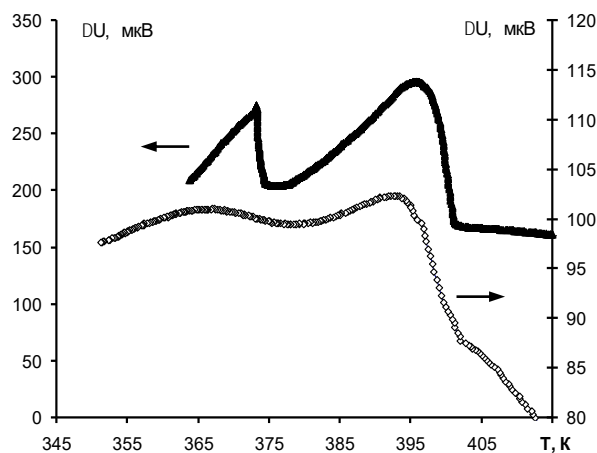


Рис. 8. Температурная зависимость дифференциальной термоэдс для объемного KNO_3 (▲) и KNO_3 в порах (◇) металлической матрицы

Калориметрические исследования для образцов поликристаллического NaNO_2 и NaNO_2 в металлической пористой матрице (рис.9) показали, что для NaNO_2 в матрице наблюдается сдвиг температуры фазового перехода в область более низких температур (от 435 К для объемного до 431 К для NaNO_2 в порах).

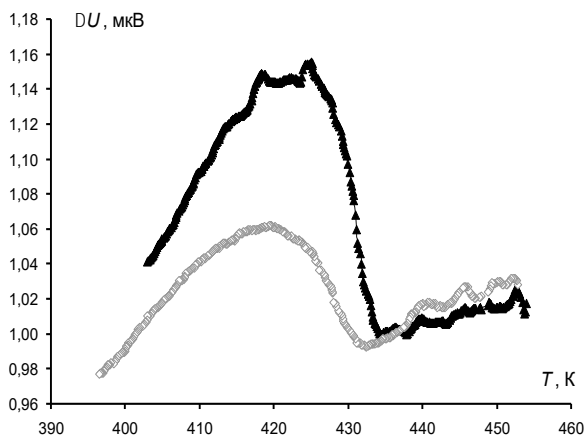


Рис. 9. Температурная зависимость дифференциальной термоэдс для NaNO_2 объемного (▲) и внедренного в матрицу (◇)

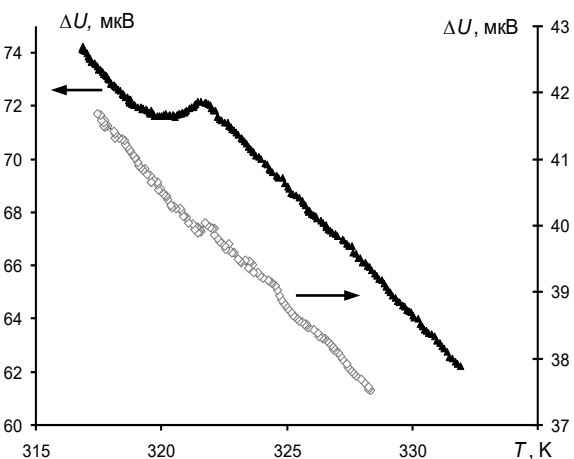


Рис. 10. Температурная зависимость дифференциальной термоэдс для TGS объемного (▲) и внедренного в матрицу (◇)

Для образца триглицинсульфата, внедренного в проводящую матрицу, аномалия теплоемкости наблюдается при той же температуре (322 К), что и у объемного поликристаллического образца (рис.10).

Для понимания полученных результатов необходимо рассмотреть массив частиц, находящихся на некотором расстоянии друг от друга. Свободная энергия Гиббса такой системы может быть записана в виде суммы энергии частиц и энергии их связи. Однако для металлической матрицы энергией электрического взаимодействия частиц можно пренебречь, но необходимо учесть дополнительный вклад, обусловленный поверхностной энергией взаимодействия частиц с матрицей, соответствующие граничные условия и деполяризующее поле. Таким образом, свободную энергию сегнетоэлектрика в матрице можно записать в виде суммы объемной и поверхностной энергий:

$$F = \sum_i \int_{V_i} \left(F_{0i} + \frac{1}{2} \alpha P_i^2 + \frac{1}{4} \beta P_i^4 + \frac{1}{2} \delta (\nabla P_i)^2 \right) dv_i + \sum_i \int_{S_i} \Delta F_{Si} dS_i \quad (2)$$

где P_i – поляризация частицы, которая является функцией температуры T и координат, ΔF_{Si} – учитывает поверхностный вклад:

$$\int_{S_i} \Delta F_{Si} dS_i = \int_{S_i} \sigma_i dS_i + \int_{S_i} \varphi_i \delta_i dS_i + \int_{S_i} \mu_i dN_i, \quad (3)$$

σ_i – поверхностное натяжение, S_i – площадь поверхности частицы, φ_i – электрический потенциал, δ_i – плотность поверхностного заряда, μ_i , N_i – химический потенциал и число частиц в системе i -го компонента. Слагаемое ΔF_s дает большой вклад в общую энергию систем с высокоразвитой поверхностью межфазных границ и уменьшает эффективное электрическое поле в частицах, что может приводить к изменению спонтанной поляризации и сдвигу фазовых переходов.

Изменение температуры Кюри при изменении потенциала Гиббса согласно теории Ландау – Гинзбурга – Девоншира будет определяться соотношением:

$$\tilde{T}_c = T_c - \frac{1}{\alpha_o} \int_S \Delta F_{Si} dS \quad (4)$$

Первое слагаемое в (3) учитывает механическое зажатие частиц в порах, которое может приводить как к снижению, так и к повышению температуры фазового перехода в зависимости от сжатия или растяжения кристаллической решетки. Второе слагаемое учитывает образование двойного слоя на границе раздела за счет экранирования поля частиц металлической матрицей. Третье слагаемое учитывает разницу работ выхода электрона из металлической матрицы и сегнетоэлектрика и приводит к появлению дополнительного электрического поля на границы раздела сегнетоэлектрик – металл.

Наиболее существенный вклад в изменение T_c может давать экранирование поля, которое ведет к перестройке доменной структуры частиц и образованию встречных доменов. При этом плотность

поверхностных зарядов δ_i при экранировании, согласно законам электродинамики, должна определяться величиной спонтанной поляризации сегнетоэлектрика ($\delta_i = P_n$). Кроме этого, согласно (4), сдвиг температуры Кюри будет обратно пропорционален α_0 , или прямо пропорционален константе Кюри-Весса C . А так как результирующая энергия увеличивается, это приводит к снижению температуры фазового перехода.

Таким образом, сдвиг температуры Кюри для KNO_3 и NaNO_2 и отсутствие сдвига для TGS может быть обусловлен малым изменением энергии электрического взаимодействия частиц TGS с матрицей. Для TGS значение спонтанной поляризации $P_s = 2,8 \text{ мкК/см}^2$ и константы Кюри-Весса $C = 3,2 \cdot 10^3 \text{ К}$, в то время как для KNO_3 $P_s = 6,3 \text{ мкК/см}^2$ и $C = 4,3 \cdot 10^3 \text{ К}$ а, для NaNO_2 $P_s = 8 \text{ мкК/см}^2$ и $C = 5,0 \cdot 10^3 \text{ К}$ [6].

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Наличие свободных носителей заряда в неоднородных сегнетоэлектрических структурах приводит к экранированию спонтанной поляризации и, как следствие, к изменению диэлектрических свойств и температуры Кюри. В ходе исследования были получены следующие результаты:

1. Установлено, что наличие свободных носителей в монокристаллах KNbO_3 приводит к значительному росту как действительной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости. Диэлектрическая проницаемость при нагреве и охлаждении имеет различные значения. Модуль относительного изменения диэлектрической проницаемости $\delta_\varepsilon(T) = (|\varepsilon'_{heat} - \varepsilon'_{cool}|)/\varepsilon'_{heat}$ в первом приближении повторяет ход $P_s(T)$. Время эволюции кристалла в первоначальное состояние зависит от концентрации свободных носителей, максимальной температуры нагрева и скорости вывода системы из равновесного состояния.
2. Исследованы вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики гетероструктур на основе n -типа пленок BaTiO_3 и p -типа кремниевых подложек (100), изготовленных методом импульсно-лазерного осаждения. Показано, что нелинейные свойства тонкопленочных гетеропереходов BaTiO_3/Si выражены сильнее, чем у классических p - n переходов, но существенно зависят от температуры и имеют максимум вблизи фазового перехода BaTiO_3 .
3. Из анализа температурной зависимости диэлектрической проницаемости и амплитуды третьей гармоники пленок BaTiO_3 толщиной 70 нм на кремниевой подложке обнаружен сдвиг фазовых переходов. Для верхнего фазового перехода (кубическая – тетрагональная фаза) температура составляет 395 К при нагреве и 385 К при охлаждении. Для второго

перехода (тетрагональная – ромбическая фаза) температура составляет 284 К при нагреве и 250 К при охлаждении. Для третьего (ромбическая – ромбоэдрическая фаза) температуры фазового перехода при нагреве и при охлаждении совпадают и составляют 176 К.

4. Изучено влияние включений макроскопических частиц $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}$ на сегнетоэлектрические свойства композитов $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_x$ ($x = 0,2; 0,3; 0,4$). Показано, что с увеличением доли $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}$ происходит рост как действительной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости. Коэффициент $\varphi(T) = \Delta\varepsilon'(x)/\Delta x$ на низких частотах в сегнетоэлектрической фазе больше, чем в параэлектрической; фазовый переход размывается и на температурном ходе $\varepsilon'(T)$ появляется гистерезис.
5. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы фазовые переходы для объемных сегнетоэлектриков и сегнетоэлектриков в порах металлических матриц (2-20 мкм). Показано, что для KNO_3 в порах за счет разного сдвига фазовых переходов происходит расширение области существования сегнетоэлектрической фазы с 20 до 26 К. Для NaNO_2 температура фазового перехода снижается на $\Delta T \approx 4$ К. Для TGS в металлической матрице изменение температуры перехода не наблюдается.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Меределина, Т. А.** Влияние свободных носителей на диэлектрические свойства кристаллов KNbO_3 / Т. А. Меределина, С. В. Барышников // Известия Самарского научного центра РАН. – 2013. – Т.15. – №4. – С. 72-74.
2. **Меределина, Т.А.** Калориметрические исследования сегнетоэлектриков в порах металлических матриц. / Т.А. Меределина, С.В. Барышников // Известия Самарского научного центра РАН. – 2014. – Т.16. – №4. – С. 90-95.
3. **Меределина, Т.А.** Взаимное влияние компонент в композите $(\text{KN}_2\text{PO}_4)/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_x$. / Т.А. Меределина // Известия Самарского научного центра РАН. – 2014. – Т.16. – №6. – С. 151-155.
4. Барышников, С.В. Линейные и нелинейные диэлектрические свойства пленочных гетероструктур BaTiO_3/Si , полученных методом импульсного лазерного осаждения / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, **Т.А. Меределина**, А.Ю. Милинский, А.Ю. Гойхман, К.Ю. Максимова // ФТТ. – 2015. – Т.57. – В.2. – С. 375-379.
5. Барышников, С. В. Линейные и нелинейные диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитов $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle)_x$ / С. В. Барышников, **Т. А. Меределина**, Ю. А. Шацкая, А. А. Антонов // Перспективные материалы. – 2015. – №5. – С. 26-33.
6. **Меределина, Т.А.** Вклад свободных носителей заряда в диэлектрический отклик кристаллов ниобата калия / Т.А. Меределина, С.В. Барышников, Е.В. Стукова // Известия РАН. Серия физическая. – 2016. – Т.80. – №9. – С. 1326-1329.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ferroelectrics – Material Aspects. / Edited by Mickaël Lallart. – Publisher: InTech. – 2011. – 518 p. Access via <http://www.intechopen.com/books/ferroelectrics-material-aspects>
2. Ferroelectrics – Applications. / Edited by Mickaël Lallart. – Publisher: InTech. – 2011. – 250 p. Access via <http://www.intechopen.com/books/ferroelectrics-applications>
3. Фридкин, В.М. Сегнетоэлектрики – полупроводники / В.М. Фридкин – М.: Наука. – 1976. – 408 с.
4. Sluka, T. Free-electron gas at charged domain walls in insulating BaTiO₃/ T. Sluka, A. Tagantsev, P. Bednyakov, N. Setter // Nature Communications. –2013. – V.4. – P. 1808-1814. Access via <http://www.nature.com/ncomms/journal/v4/n5/full/ncomms2839.html>
5. Mig, S. Non-linear Dielectric Response of Ferroelectric and Relaxor Materials / S. Miga and J. Dec // Ferroelectrics. – 2008. – V.367. – P. 223-228. Access via <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00150190802377553>
6. Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс // Перевод с английского под редакцией В.В. Леманова, Г.А. Смоленского. – М.: Мир. – 1981. – 736 с.

Технический редактор А.В. Жильцов
Подписано в печать 20.02.2017. Формат 60 × 84 ¹/₁₆.
Усл. печ. л. 1,25. Тираж 100 экз. Заказ №83.
Тверской государственный университет
Редакционно-издательское управление
Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33.
Тел. РИУ: (4822) 35-60-63.