

Усталость тонких пленок титаната свинца и цирконата-титаната свинца

© А.С. Сидоркин, Л.П. Нестеренко, А.Л. Смирнов, Г.Л. Смирнов, С.В. Рябцев, А.А. Сидоркин

Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

E-mail: sidorkin@dom.vsu.ru

(Поступила в Редакцию 20 марта 2008 г.)

Экспериментально исследовано явление усталости тонких сегнетоэлектрических пленок титаната свинца и цирконата-титаната свинца — изменение поляризации в зависимости от количества циклов переключения во внешнем поле. Определены пороговые значения циклов переключения для исследуемых пленок: 10^{10} – 10^{11} для титаната свинца и 10^9 – 10^{10} для цирконата-титаната свинца. Показано, что изменение температуры не оказывает существенного влияния на пороговое значение числа циклов переключения, при котором наблюдается резкое уменьшение переключаемой поляризации. В то же время увеличение напряженности внешнего поля приводит к заметному уменьшению порогового значения числа циклов переключения. В процессе усталости наблюдается увеличение значений коэрцитивного поля и внутреннего поля смещения. Установлено, что изменение внутреннего поля с ростом количества циклов переключения происходит более интенсивно по сравнению с коэрцитивным полем. Отсутствие изменения фазового состава в многократно переключаемых образцах указывает на нехимическую природу процессов усталости. Исчезновение после многократного переключения аномалии в частотной зависимости диэлектрической проницаемости в области частот 10^6 – 10^7 Hz, имеющей доменное происхождение, указывает на доменную природу наблюдаемого явления усталости.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-02-00584).

PACS: 77.55.+f, 77.80.Fm, 77.80.Dj

1. Введение

Многочисленные преимущества сегнетоэлектрических пленок и, в частности, пленок титаната свинца и цирконата-титаната свинца, различающихся большими значениями переключаемой поляризации, позволяют отнести их к наиболее перспективным материалам, например, для создания устройств энергонезависимой памяти с большой емкостью [1–5]. При этом существует ряд проблем, сдерживающих широкое коммерческое внедрение подобных устройств. К таковым относится, в частности, процесс усталости (деградации) сегнетоэлектрических материалов, заключающийся в уменьшении переключаемого заряда (уменьшении высоты петли диэлектрического гистерезиса до ее полного исчезновения) при увеличении числа переключений поляризации внешним электрическим полем.

К настоящему времени предложено несколько различных физических механизмов усталости сегнетоэлектрических пленок [1–4]. В первую очередь — это модели, в которых явление усталости связывается с блокированием процессов переключения дефектами кристаллической решетки. К ним относится захват дефектов кристаллической решетки доменными границами в процессе переполаризации сегнетоэлектрического образца [6]. Для кислородсодержащих пленок со структурой перовскита широко распространена модель усталости, в которой указанный эффект объясняется миграцией кислородных вакансий, приводящей к формированию

параллельных электродам дефектных плоскостей вблизи границы раздела пленка–электрод, закрепляющих доменные стенки [7–11]. Ведущим предположением этой модели является наличие поля объемного заряда на границе сегнетоэлектрик–электрод, которое и вызывает приводящую к росту закрепления доменных стенок электромиграцию дефектов. В рамках рассматриваемого механизма следует ожидать ускорения деградации материала с повышением температуры и величины прикладываемого напряжения.

Для длительного использования процесса переключения в сегнетоэлектриках больше подходят материалы с относительно высокой диэлектрической проницаемостью. При использовании высокой частоты наблюдается меньшая усталость материалов, т. е. фактически работает не сама частота, а время эксплуатации материала. Еще одним предсказанием, которое можно получить в рамках рассматриваемой модели, является ускорение деградационных процессов с ростом валентности (т. е. заряда) диффундирующего во внешнем поле дефекта.

Другая модель усталости основывается на предположении о том, что уменьшение переключаемой поляризации обусловлено подавлением роста доменов на границе раздела пленка–электрод за счет захвата ими заряда, инжектируемого в пленку из электродов в прикладываемых сильных электрических полях [2, 12–14].

В рассматриваемых моделях принимается, что эффекты усталости возникают и накапливаются в сегнетоэлектриках непосредственно во время воздействия на

них импульсов знакопеременного напряжения. Однако, например, экспериментальные данные [15] противоречат такой точке зрения. Согласно данным [15], количество циклов переключения поляризации N_C , вызывающее одинаковое уменьшение переключаемого заряда, зависит от частоты следования f знакопеременных импульсов напряжения при их постоянной длительности и амплитуде, так что в широком интервале значений выполняется соотношение $\ln N_C \sim \ln f$. Следовательно, усталость пленок определяется не столько временем действия самих импульсов, сколько продолжительностью временных интервалов между ними, превышающих длительность импульсов в сотни и тысячи раз. В соответствии с этим авторами [15] высказывается предположение о том, что определяющее влияние на усталость пленок оказывает не внешнее поле, а поле деполяризации, возникающее в пленках после окончания импульсов приложенного к ним напряжения. Причиной существования этого поля, по мнению авторов [15], могут быть экспериментально наблюдаемые поверхностные несегнетоэлектрические слои, которые препятствуют компенсации поля связанных зарядов спонтанной поляризации зарядами на электродах.

Существуют модели, в которых эффекты усталости связываются с возникновением механических напряжений и образованием трещин вблизи области контакта сегнетоэлектрика с поверхностным несегнетоэлектрическим слоем [16,17].

Большое количество предложенных механизмов усталости сегнетоэлектрических материалов свидетельствует о сложности этого явления. Несмотря на обилие моделей, описывающих различные особенности рассматриваемых эффектов, до сих пор не существует устоявшихся представлений о природе указанных процессов. Целью настоящей работы является изучение процессов старения и усталости на примере тонких пленок титаната свинца и цирконата-титаната свинца и выяснение роли доменной структуры в рассматриваемых явлениях.

2. Получение образцов и структурные исследования

2.1. Синтез тонких пленок титаната свинца при помощи магнетронного распыления. В данном методе пленочные образцы титаната свинца PbTiO_3 были изготовлены послойным напылением титана и свинца на различные подложки. В качестве подложек использовался поликристаллический поликор (Al_2O_3) марки ВК-100-1, монокристаллический кремний $\text{Si}\langle 100 \rangle$ и полкристаллический титан марки ВТ-10.

Металлические слои наносились на неподогреваемые подложки методом магнетронного распыления металлов в плазмообразующей среде аргона. Распыление проводилось в едином технологическом цикле, камера откачивалась до давления $P = 0.33 \cdot 10^{-2}$ Па [18–21]. Для компенсации испарившегося свинца в процессе

нанесения пленок экспериментально подбирались соотношения мольных долей Pb/Ti в исходных компонентах (варьировалось от 1.05 до 1.30). Для получения поликристаллической пленки с различным соотношением компонентов Ti и Pb менялось время распыления металлов при постоянной скорости распыления. Структура и состав пленок определялись рентгенофазовым анализом (излучение CuK_α). Экспериментально установлено, что наиболее близкий к стехиометричному состав и ярко выраженные сегнетоэлектрические свойства проявляют пленки с соотношением свинца и титана в исходных компонентах: $\text{Pb/Ti} = 1.25$. В этом случае на дифрактограммах наблюдаются только рефлексы, соответствующие перовскитовой фазе PbTiO_3 .

Отжиг напыленных структур производился в печи резистивного нагрева в кислородной атмосфере нагреванием образца от комнатной температуры. Условия отжига полученных слоистых структур варьировались в зависимости от результатов рентгенофазового анализа и исследования сегнетоэлектрических свойств. Исследовались результаты двух режимов отжига: двустадийного и непрерывного. Первая стадия двустадийного режима включала отжиг при 200°C в течение 10 min, при этом происходила реакция окисления свинца; во время второй стадии (отжиг при 600°C в течение 10 min) происходила реакция между титаном и оксидами свинца. Другой вариант отжига заключался в постепенном нагревании образца от комнатной температуры до температур приблизительно $650\text{--}750^\circ\text{C}$ в течение примерно 1 h и медленным (в течение 3–4 h) охлаждении до комнатной температуры.

В результате экспериментальных исследований в качестве оптимального выбран режим непрерывного отжига (700°C в течение 1 h). На образцах, полученных в одном технологическом цикле, наблюдалась кинетика кристаллизации синтезированных структур в зависимости от температуры и времени отжига. Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов показал, что формирование фазы PbTiO_3 в них происходит только при температурах выше 650°C . Отжиг при 650°C оказался недостаточным для полного исчезновения непрореагировавших оксидов, а после 1 h при 750°C , как и после 2 h при 700°C , наблюдалось увеличение нестехиометричных фаз PbTi_3O_7 . После отжига окончательная толщина пленки составляла от 0.3 до $1.5 \mu\text{m}$.

Лучшие сегнетоэлектрические свойства обнаруживали пленки, полученные при использовании в качестве подложки поликора, отличающегося химической инертностью и не взаимодействующего с веществом пленки при отжиге и дальнейших высокотемпературных измерениях.

Важным этапом отжига является постепенное (в течение 3–4 h) охлаждение образцов, что существенно сказывается на форме и размерах кристаллитов. Медленное охлаждение приводит к прорастанию кристаллитов через всю толщину пленки, что было выявлено методами атомной силовой микроскопии при изучении

края напыленной структуры: в синтезированных пленках отчетливо различается столбчатая структура зерен.

Микроструктуру поверхности полученных пленок наблюдали при помощи атомно-силового микроскопа Femtoscan-001-Online или электронного микроскопа Scanning Electron Microscope JEOL JSM-67380LV. Исследования поверхности полученных пленок титаната свинца методом силовой и электронной микроскопии показали, что синтезированные пленки являются поликристаллическими без ярко выраженных трещин и кратеров. При этом пленки, синтезированные с избытком свинца, имеют более однородную поликристаллическую структуру и большие размеры кристаллитов (от 400 до 600 nm в ширину и от 600 до 900 nm в высоту).

2.2. Получение пленок цирконата-титаната свинца и титаната свинца золь-гель методом. Для синтеза пленок цирконата-титаната свинца в рамках золь-гель метода брались растворы с соотношением компонентов $Pb:Ti:Zr = 1.25:0.5:0.5$. При подготовке исходных реагентов свинец вводили в виде ацетата $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, титан — в виде *n*-бутоксиды $Ti(OC_4H_9)_4$, цирконий — в виде *n*-бутоксиды $Zr(OC_4H_9)_4$. Для приготовления рабочего раствора добавлялся в качестве растворителя 2-метаксетанол $HOCH_2CH_2OCH_3$ и в качестве химического модификатора ацетилацетон $CH_3COCH_2COCH_3$. Полученный раствор являлся гомогенным, прозрачным, стабильным и обладал хорошей смачиваемостью по отношению к подложке. Ацетат свинца и нитрат циркония вначале растворялись в 2-метаксетаноле и перегонялись (высушивались) около часа при температуре $100^\circ C$. После перегонки добавлялось необходимое количество ацетилацетона для стабилизации раствора. Окончательная сушка проводилась за то же время при температуре $125^\circ C$. После охлаждения до комнатной температуры добавлялось необходимое количество *n*-бутоксиды титана в раствор, перемешивавшийся при температуре $80^\circ C$. Полученный раствор мог храниться несколько месяцев в инертной атмосфере аргона, сохраняя необходимые свойства и не кристаллизуясь. Весь процесс приготовления рабочего раствора выполнялся на воздухе. Молярное соотношение $Zr:Ti = 0.5:0.5$ было выбрано потому, что оно находится в непосредственной близости к морфотропной границе (0.53/0.47), в которой данный материал проявляет максимальные сегнетоэлектрические свойства. Далее отдельные слои наносились на вращающиеся с частотой 4000–5000 rev/min поликорковые подложки и высушивались при температуре $180^\circ C$ в течение 5 min. Толщина каждого слоя определялась при помощи электронного микроскопа и составляла 80–100 nm. Меняя количество слоев, можно было получать пленки различной толщины.

Режим окончательного высокотемпературного отжига на подложке, при котором происходила химическая реакция получения перовскитовой фазы, был выбран аналогично методу магнетронного напыления. Для определения фазового состава пленок использовали тот же

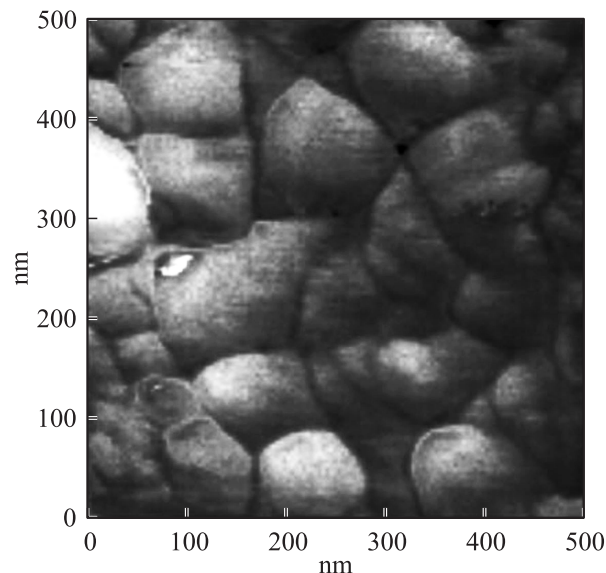


Рис. 1. АСМ-микрофотография поверхности пленки цирконата-титаната свинца, полученной золь-гель методом.

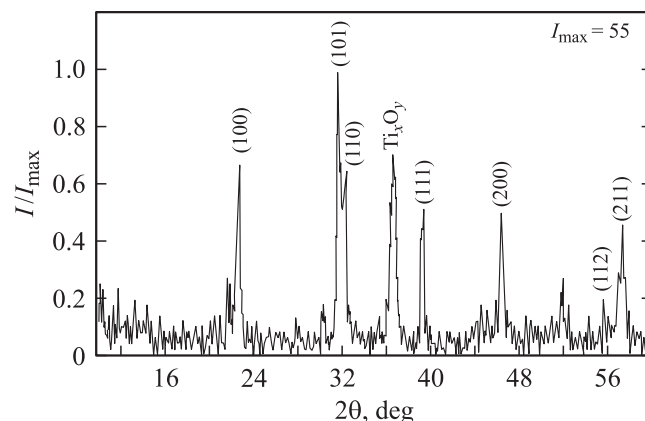


Рис. 2. Дифрактограмма пленки $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ толщиной $\sim 1 \mu m$, полученной золь-гель методом.

рентгеновский дифрактометр ДРОН ($CuK\alpha$ -излучение). Результаты анализа дифрактограмм показывают, что пленки $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$, отожженные при температуре $450^\circ C$, в основном имеют аморфную структуру. При температуре отжига $500^\circ C$ в большинстве своем представлена пироклорная фаза. Начиная с $550^\circ C$ встречается уже перовскитовая фаза, а пироклорная постепенно исчезает. Если температуру отжига поднимать до $600^\circ C$, преобладающей фазой будет перовскитовая. При температурах отжига выше $650^\circ C$, т.е. при 700 и $750^\circ C$, наблюдается ухудшение фазового состава за счет появления нестехиометрических фаз.

Пленки, полученные с помощью золь-гель технологии, также являлись поликристаллическими (рис. 1) с достаточно однородной поверхностью. Размеры кристаллитов в них оставляли 100–200 nm. В процессе высокотемпературного отжига происходило изменение

Переключательные характеристики пленок титаната свинца и цирконата-титаната свинца, полученных разными методами

Характеристика	PbTiO ₃ (1 μm), магнетронное напыление	PbTiO ₃ (1 μm), золь-гель метод	Pb(Zr _{0.5} Ti _{0.5})O ₃ (1 μm), золь-гель метод
$P_r, \mu\text{C}/\text{cm}^2$	15–18	15–18	25–36
$E_c, \text{kV}/\text{cm}$	110–140	110–120	30–80
$E_b, \text{kV}/\text{cm}$	20–50	50–70	20–40

размеров кристаллитов: с увеличением температуры или длительности отжига увеличивался размер зерен.

Приготовление рабочего раствора для получения пленок PbTiO₃ происходило аналогично, только без добавления соединения *n*-бутоксид циркония. Соотношения компонентов составляло Pb:Ti = 1.25:1. Последующие нанесение и сушка слоев были осуществлены подобно тому, как это делалось для пленок цирконата титаната свинца (и при той же температуре). Режим и температура высокотемпературного отжига выбирались такими же, как и для пленок PbTiO₃, полученных методом магнетронного напыления.

На рис. 2 показана наиболее типичная дифрактограмма для пленок цирконата-титаната свинца, полученных золь-гель методом.

3. Методика диэлектрических и переполяризационных измерений

Для проведения диэлектрических измерений использовались стандартные образцы, представляющие собой поликоровую подложку с нанесенной на нее системой платиновых электродов сверху и резистивным нагревательным элементом на нижней поверхности. Подложка была распаяна золотой проволокой в стандартный чип.

Экспериментальное изучение эффекта усталости в процессе циклического переключения поляризации под действием синусоидального напряжения производилось по петлям диэлектрического гистерезиса с использованием модифицированной для тонких пленок схемы Сойера–Тауэра с компенсацией проводимости. Исследования проводились на частоте 100 kHz при различных значениях напряженности переключающего поля и температуры образцов.

Для определения температурной зависимости диэлектрической проницаемости и исследования дисперсии диэлектрической проницаемости синтезированных пленок измерялось полное сопротивление образцов при помощи анализатора импеданса Solartron 1260 с диэлектрическим интерфейсом в диапазоне частот от 1 kHz до 30 MHz и интервале температур от 20 до 650°C, включающем в себя сегнетоэлектрическую и параэлектрическую фазы. Измерительное напряжение составляло 100 mV, относительная погрешность измерений при этом не превышала 0.1%.

4. Исследование усталости тонких пленок титаната свинца и цирконата-титаната свинца

В таблице приведены первичные значения остаточной поляризации P_r , коэрцитивного поля E_c и внутреннего поля смещения E_b указанных пленок, полученных различными способами. Измерения выполнены при комнатной температуре на частоте измерительного поля 100 Hz. Ввиду существенной зависимости коэрцитивного поля от толщины сравниваются пленки одинаковой толщины (1 μm).

Проведенные исследования показали, что зависимости P_r и E_c от температуры для пленок титаната и цирконата-титаната свинца характеризуются скачкообразным уменьшением спонтанной поляризации и коэрцитивного поля в T_c до нуля, что подтверждает факт наличия в данных пленках фазового перехода первого рода.

Все синтезированные пленки характеризуются наличием внутреннего поля смещения E_b . Исследование диэлектрических свойств пленок, выращенных на различных подложках, выявило зависимость внутреннего поля смещения, возникающего из-за несимметричности структуры диэлектрик–пленка–электрод, от материала подложки. Начиная примерно с 10^8 – 10^9 циклов переключения наблюдается уменьшение высоты петли диэлектрического гистерезиса и ее постепенное расширение, т.е. уменьшение значения переключаемой поляризации и рост коэрцитивного поля.

На рис. 3 показано изменение переключаемой поляризации для пленки PbTiO₃ при температурах 480 и 490°C (рис. 3, кривые 1 и 3) и значениях напряженности внешнего поля 70 и 140 kV/cm (рис. 3, кривые 1 и 2) как функция от логарифма числа циклов переключения. Из представленных графиков видно, что изменение температуры не оказывает существенного влияния на процессы усталости. Пороговое значение числа переключения, при котором наблюдается резкое уменьшение переключаемой поляризации, практически не зависит от температуры: значения переключаемой поляризации не меняются вплоть до 10^9 циклов, а при количестве циклов, равном 10^{11} , уменьшаются до $0.25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ и при 480°C, и при 490°C. В то же время увеличение напряженности внешнего поля в 2 раза приводит к тому, что уменьшение переключаемой поляризации

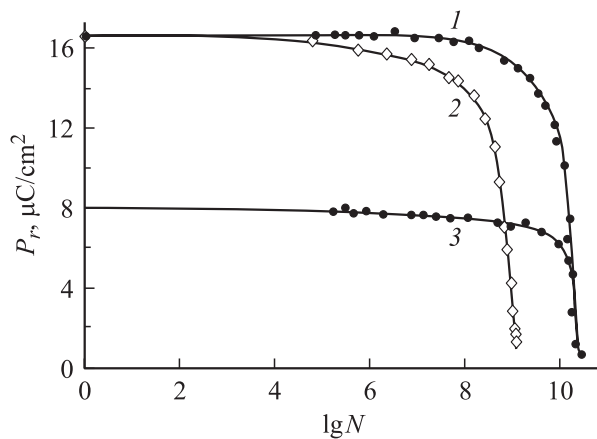


Рис. 3. Зависимость поляризации пленок PbTiO_3 от числа циклов переключения при различных температурах и величинах прикладываемого внешнего поля. 1 — $T = 480^\circ\text{C}$, $E = 70 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$; 2 — 480°C , $140 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$; 3 — 490°C , $70 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$.

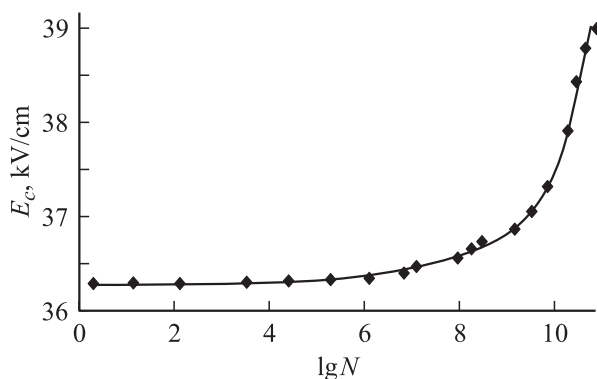


Рис. 4. Зависимость коэрцитивного поля от логарифма числа циклов переключения для пленок PbTiO_3 при температуре 480°C и напряженности приложенного поля 70 kV/cm .

начинается уже при 10^6 циклов и к 10^9 уменьшается до $0.5 \mu\text{C/cm}^2$.

Одновременно с уменьшением переключаемой поляризации при увеличении количества циклов переключения выше некоторого порогового значения (рис. 4) в процессе усталости наблюдается рост коэрцитивного поля E_c : оно остается постоянным и равным 36 kV/cm приблизительно до 10^9 циклов, увеличиваясь далее до 39 kV/cm при 10^{11} циклов.

Эксперименты по исследованию явления усталости в пленках цирконата-титаната свинца проводились аналогично. Первоначальное значение поляризации при комнатной температуре составило $28.4 \mu\text{C/cm}^2$, что несколько выше, чем для титаната свинца. Коэрцитивное поле — 29.5 kV/cm . Исследования зависимости переключаемой поляризации от количества циклов переключения проводились при температуре 320°C и напряженности внешнего поля 100 kV/cm . Уменьшение P_r здесь начинается при 10^8 и достигает минимального значения

при 10^{10} циклов переключения (рис. 5). Аналогично пленкам титаната свинца в пленках цирконата-титаната свинца также наблюдался рост коэрцитивного поля и внутреннего поля смещения с ростом числа циклов переключения (рис. 6). Причем рост внутреннего поля оказывается больше роста коэрцитивного.

Для выяснения природы рассматриваемых явлений наряду с изучением зависимости переключаемой поляризации от числа циклов переключения было изучено изменение температурной, а также частотной зависимостей диэлектрической проницаемости в процессе усталости и проведено сравнение полученных результатов с данными первичных измерений.

В соответствии с данными первичных измерений при исследовании частотных зависимостей диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь для образцов титаната свинца, полученных магнетронным напылением, в области 14 MHz обнаружена аномалия (рис. 7), которая исчезает при температурах выше точки фазового перехода. С данной частотой совпадает частота собственных колебаний доменных стенок, рассчитанная ранее теоретически и составляющая около 10^7 Hz [22]. Отсутствие указанной аномалии в парафазе и теоретические оценки позволяют сделать предположение о доменной природе наблюдаемой здесь в эксперименте аномалии.

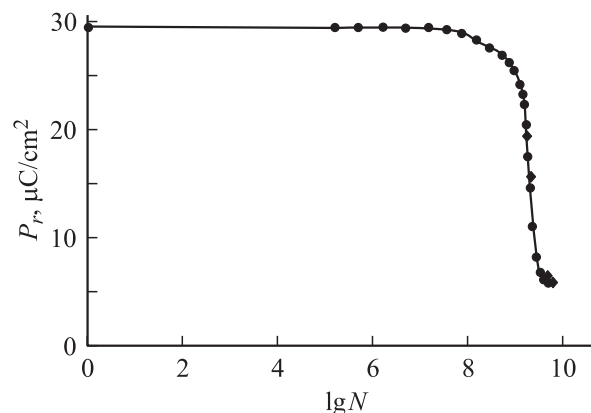


Рис. 5. Зависимость поляризации от логарифма числа циклов переключения для пленки $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$.

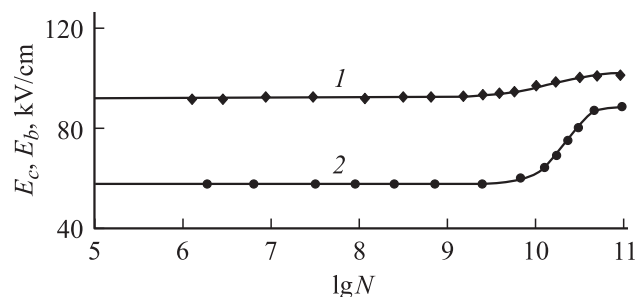


Рис. 6. Зависимость коэрцитивного поля (1) и внутреннего поля смещения (2) от логарифма числа циклов переключения для пленок $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$.

Из рис. 8 видно, что после 10^{11} циклов переключения значение диэлектрической проницаемости ϵ' в максимуме снизилось до нескольких десятков. Существенно уменьшилась глубина дисперсии диэлектрической проницаемости. Кроме того, исчезла указанная выше аномалия (рис. 7) в частотной зависимости $\epsilon'(f)$ в области частот $\sim 10^7$ Hz.

Контроль фазового состава показал отсутствие изменений фазового состава исследуемых образцов в процессе усталости.

Измерения основных диэлектрических характеристик исследуемых пленок, проведенные через 1.5 месяца при температуре 480°C и напряженности переключающего поля 70 kV/cm на образцах, подверженных 10^{11} циклам переключения, выявили частичное восстановление свойств пленок: переключаемая поляризация стала равной $11.6\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ (по сравнению с первоначальным значением $15\text{ }\mu\text{C/cm}^2$), до 4000 восстановился максимум в зависимости $\epsilon(T)$, соответствующий фазовому переходу (рис. 8, кривая 3), и, кроме того,

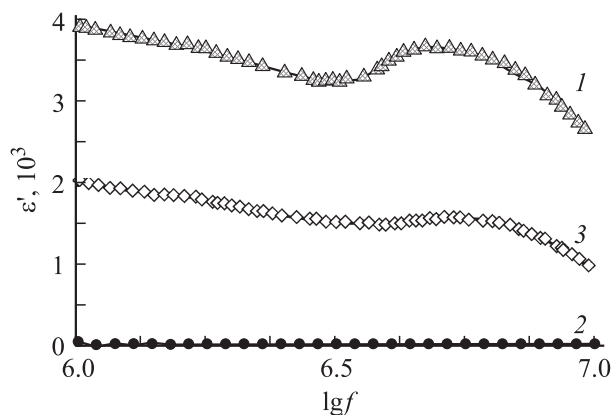


Рис. 7. Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости пленки PbTiO_3 . 1 — первичное измерение, 2 — после 10^{11} циклов переключения, 3 — после восстановления в течение 1.5 месяцев. $T = 495^\circ\text{C}$.

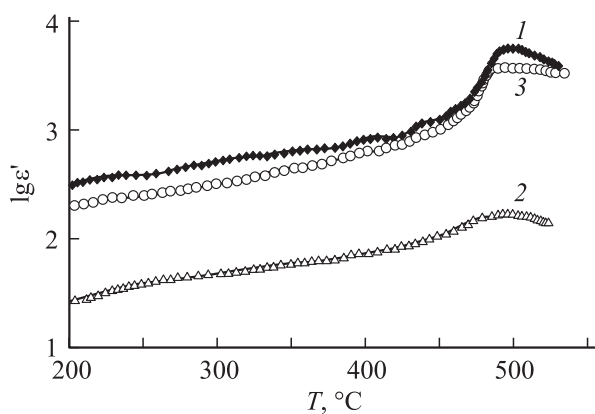


Рис. 8. Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости пленки PbTiO_3 . 1 — первичное измерение, 2 — после 10^{11} циклов переключения, 3 — после восстановления в течение 1.5 месяцев. $f = 10\text{ kHz}$.

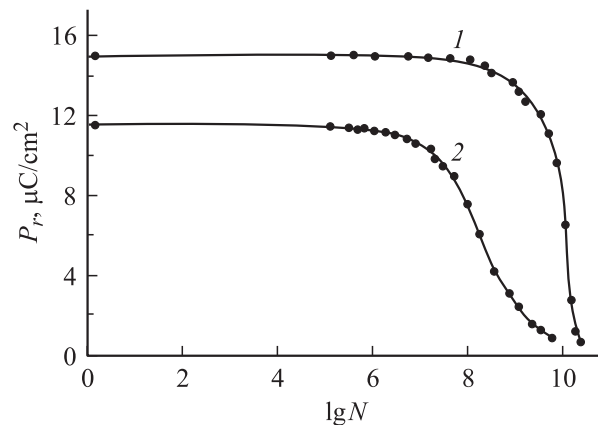


Рис. 9. Зависимость поляризации от числа циклов переключения при температуре 480°C и напряженности приложенного поля 70 kV/cm . 1 — для свежеприготовленных пленок PbTiO_3 , 2 — при повторном исследовании на усталость восстановленных пленок PbTiO_3 .

обозначилась тенденция к восстановлению максимума на частотной зависимости ϵ' , обусловленного колебаниями доменных стенок (рис. 7, кривая 3). Повторное исследование изменения переключаемой поляризации в зависимости от количества циклов переключения на восстановленных образцах выявило уменьшение до 10^9 порогового значения циклов переключения (рис. 9), при котором наблюдается уменьшение переключаемой поляризации до минимального значения.

5. Обсуждение полученных результатов

В результате проведенного экспериментального исследования установлено, что из всех синтезированных пленок наибольшей стабильностью обладают пленки титаната свинца на подложке из поликора, полученные магнетронным распылением, которые обнаруживают стабильность по отношению к внешнему переключающему напряжению вплоть до 10^{11} циклов переключения. Исследуемые пленки частично восстанавливают свои свойства через определенное время, находясь без внешних воздействий. В указанных пленках реализуются более крупные размеры кристаллитов, чем в пленках, полученных по золь-гель технологии. В них наблюдаются аномалии доменного происхождения, отсутствие которых в пленках, полученных по золь-гель технологии, может быть связано с зажатием доменных границ в кристаллитах меньшего размера.

Что касается природы наблюдаемых процессов усталости, можно отметить следующее. Отсутствие изменения фазового состава многократно переключаемых образцов указывает на нехимическую природу наблюдаемого явления. Как мы видели, после полутора месяцев изменения возникшие в материале в результате

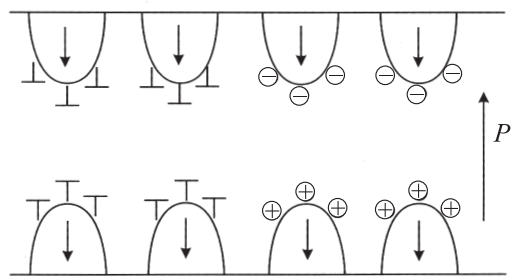


Рис. 10. Закрепление обратных доменов точечными заряженными дефектами и решеточными дислокациями. Стрелками обозначены направления векторов спонтанной поляризации в объеме кристалла и в „упрямых“ доменах.

явления усталости частично восстанавливаются. Кроме того, никаких механических повреждений на поверхности „усталых“ образцов (разрушение электродов и др.) не наблюдается. Это указывает на то, что процессы усталости, очевидно, не носят характера механических повреждений, которые не могут быть достаточно легко восстановимы. В то же время чувствительность к наблюдаемому явлению усталости диэлектрической аномалии в области частот порядка 10^2 Hz свидетельствует о его доменном происхождении.

Конкретным механизмом усталости, имеющим доменное происхождение, может быть, в частности, образование системы „упрямых“ доменов при циклическом переключении сегнетоэлектриков (рис. 10). В отсутствие экранирования связанных зарядов и компенсации упругих напряжений в области концов „упрямых“ доменов последние не являются устойчивыми и должны с течением времени исчезнуть. Однако если принять во внимание наличие в кристалле дефектов, взаимодействующих с доменами, то эту систему доменов можно закрепить. Закрепляющими дефектами кристаллической структуры могут быть заряженные точечные дефекты и дислокации, компенсирующие связанный заряд и упругие напряжения на конце „упрямого“ домена. Необходимо отметить, что дислокации в сегнетоэлектрических кристаллах также являются заряженными и выступают в качестве источников неупругих деформаций, имеющих наибольшие времена релаксации. Указанная причина может объяснить сохранение усталостных явлений после окончания действия переполяризующего напряжения в течение достаточно долгого времени. Для более детального описания механизма и закономерностей исследуемого явления необходимы дополнительные исследования.

Список литературы

- [1] L.M. Sheppard. *Ceram. Bull.* **71**, 85 (1992).
- [2] T. Mihara, H. Watanabe, C.A. Paz de Araujo. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 3996 (1994).
- [3] P.K. Larsen, G.J.M. Dormans, D.J. Taylor, P.J.v. Veldhoven. *J. Appl. Phys.* **76**, 2405 (1994).

- [4] O. Auciello, K.D. Gifford, D.J. Lichtenwalner, R. Dat, H.N. Al-Shareef, K.R. Bellur, A.I. Kincon. *Integrated Ferroelectrics* **6**, 173 (1995).
- [5] Yi. Wang, K.H. Wong, W.U. Wen-Bin. *Chin. Phys. Lett.* **19**, 566 (2002).
- [6] A.S. Sidorkin. *Proc. 9th IEEE Int. Symp. on applications of ferroelectrics*. Penn. State University (1994). P. 91.
- [7] M. Dawber, J.F. Scott. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1060 (2000).
- [8] I.K. Yoo, S.B. Desu. *Phys. Status Solidi A* **133**, 565 (1992).
- [9] C. Brennan. *Ferroelectrics* **150**, 199 (1993).
- [10] U. Robels, J.H. Calderwood, G. Arlt. *J. Appl. Phys.* **77**, 4002 (1995).
- [11] E. Paron, M. Brazier, S. Mansour, A. Bement. *Integrated Ferroelectrics* **18**, 29 (1997).
- [12] A.K. Tagantsev, M. Landivar, E. Colla, N. Setter. *J. Appl. Phys.* **78**, 2623 (1995).
- [13] A.K. Tagantsev, I.A. Stolichnov. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1326 (1999).
- [14] A.K. Tagantsev, I.A. Stolichnov, E.L. Colla, N. Setter. *J. Appl. Phys.* **90**, 1387 (2001).
- [15] В.В. Леманов, В.К. Ярмаркин. *ФТТ* **38**, 2482 (1996).
- [16] Y. Zhang, Q. Jiang. *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 3290 (1995).
- [17] Sang-Joo Kim, Qing Jiang. *Smart Mater. Struct.* **5**, 321 (1996).
- [18] A.S. Sidorkin, L.P. Nesterenko, I.A. Bocharova, V.A. Sidorkin, G.L. Smirnov. *Ferroelectrics* **286**, 335 (2003).
- [19] А.С. Сидоркин, Л.П. Нестеренко, И.А. Бочарова, Г.Л. Смирнов, С.В. Рябцев. *Изв. РАН. Сер. физ.* **68**, 994 (2004).
- [20] А.С. Сидоркин, А.М. Солодуха, Л.П. Нестеренко, С.В. Рябцев, И.А. Бочарова, Г.Л. Смирнов. *ФТТ* **46**, 1841 (2004).
- [21] А.С. Сидоркин, Л.П. Нестеренко, Г.Л. Смирнов, А.Л. Смирнов, С.В. Рябцев. *ФТТ* **48**, 1118 (2006).
- [22] A.S. Sidorkin. *J. Appl. Phys.* **83**, 3762 (1998).