

06,07

Деформация монокристалла BaTiO_3 вследствие обратного флексоэлектрического эффекта

© Е.Д. Румянцева, В.Г. Залесский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nsh@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 28 сентября 2015 г.)

Неоднородная деформация, индуцированная однородным внешним электрическим полем (обратный флексоэлектрический эффект), исследована в тонкой монокристаллической пластине BaTiO_3 . Интерференционным методом определен вид неоднородной деформации (цилиндрический и сферический изгиб) и измерена зависимость ее величины от прикладываемого поля. Показано влияние доменной структуры на эффект.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-12-00257).

1. Введение

В последнее десятилетие наблюдается заметное возрастание числа публикаций, посвященных исследованию связи между неоднородной деформацией и полярным состоянием диэлектрика (см. обзор [1]). Эта взаимосвязь, названная флексоэлектрическим эффектом, впервые теоретически описана в работах Машкевича, Толпыго [2] и Когана [3] и экспериментально установлена группой Бурсиана [4,5]. Возросший интерес обусловлен тем, что эффект становится существенным в диэлектрических кристаллах и пленках при переходе от макроскопического масштаба к субмикронным и наноскопическим размерам объектов. Для практического применения в интегральных микросхемах и устройствах МЭМС (микроэлектромеханических систем) наиболее перспективны сегнетоэлектрические материалы, в которых благодаря большой диэлектрической восприимчивости флексоэлектричество достигает наибольших величин [1].

По аналогии с пьезоэффектом флексоэлектрический эффект делится на прямой и обратный [1]. Прямой флексоэлектрический эффект представляет собой полярный отклик на градиент деформации кристалла или пленки. При обратном флексоэлектрическом эффекте поляризация внешним электрическим полем вызывает неоднородную деформацию. В линейном приближении связь между поляризующим полем E_j и индуцированным градиентом деформации $\partial r_{kl}/\partial x_i$ можно описать тензором четвертого ранга

$$v_{klij} = \frac{\partial (\partial r_{kl}/\partial x_i)}{\partial E_j}. \quad (1)$$

Одними из главных задач в области флексоэлектричества являются определение величин флексоэлектрических коэффициентов и установление их зависимости от кристаллической структуры, геометрии образцов, термодинамических параметров [1,6], а также доменной структуры [7] и в случае использования тонких пленок от взаимодействия с подложками [8]. В настоящее

время величины флексоэлектрических коэффициентов либо определены недостаточно точно, либо вовсе не установлены даже для модельных сегнетоэлектриков. По сравнению с прямым эффектом обратный флексоэлектрический эффект изучен значительно меньше, и величины обратных коэффициентов измерены лишь для нескольких сегнетоэлектриков, например для керамики титаната бария-стронция при прикладывании неоднородного электрического поля [9].

В первых экспериментальных работах [4,5] исследовалась деформация изгиба цилиндрического типа под действием однородного внешнего поля в тонких прямоугольных монокристаллических пластинах BaTiO_3 размером $2 \times 5 \text{ mm}$ и толщиной $2\text{--}10 \mu\text{m}$, одна из кромок которых жестко крепилась к неподвижному держателю. Величину обратного флексоэлектрического тензора можно оценить по представленным в работе [4] линейным участкам зависимостей изгиба от величины поля. Рассчитанный с помощью формулы (1) тензор v_{1133} имеет величину, примерно равную $2 \cdot 10^{-5} \text{ V}^{-1}$. В той же работе высказано предположение, что в кристаллах со структурой перовскита эффект должен сопровождаться искажением элементарной ячейки с симметрией $4/mmm$ в симметрию точечной группы $4mm$, т.е. изначально тетраэдрическая (или кубическая) ячейка должна преобразовываться и принимать форму усеченной пирамиды. Следовательно, для протяженного кристалла такая геометрия должна приводить к более сложной деформации, чем цилиндрический изгиб: к сферическому изгибу независимо от способа закрепления образца.

Напомним, что цилиндрическим изгибом называется изгиб пластины по цилиндрической поверхности, который проявляется при жестком закреплении одной из кромок (или двух параллельных кромок) прямоугольной пластины, при этом остальные кромки должны быть свободны для деформации под действием внешней силы. Почти во всех исследованиях флексоэлектрического эффекта изучается деформация этого типа, а также дефор-

мация неоднородного сжатия [4–12]. В случае сферического изгиба круглая пластина закреплена по круговому контуру и изгибается центральная часть поверхности под действием однородно распределенной нагрузки, симметричной относительно вертикальной оси, проходящей через центр пластины. При этом изогнутая срединная поверхность представляет собой поверхность вращения. Обычно такого рода деформация наблюдается в мембране, закрепленной по неподвижному круговому контуру. В случае обратного флексоэлектрического эффекта неоднородная деформация возникает за счет внутреннего напряжения, связанного с наведенным искажением кристаллической решетки и может наблюдаться в свободном, незакрепленном образце.

Основная задача настоящей работы заключается в определении разных видов неоднородной деформации (деформации цилиндрического и сферического изгиба и кручения) при обратном флексоэлектрическом эффекте. В качестве модельного материала выбран монокристалл BaTiO_3 , для которого также проведена оценка величин обратных флексоэлектрических тензоров.

2. Эксперимент

Для исследования обратного флексоэлектрического эффекта был выбран полидоменный монокристалл оптического качества BaTiO_3 толщиной $150\ \mu\text{m}$ и диаметром $7\ \text{mm}$. Наблюдения в поляризационном микроскопе показали, что в *as-grown* кристалле преобладают *a*-домены, границы которых распространяются вдоль кристаллографических направлений $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$. На поверхность (001) методом термического напыления наносились серебряные электроды диаметром $4\ \text{mm}$. Электроды также служили зеркалами. Толщина зеркального слоя ($0.25\ \mu\text{m}$) оценивалась с помощью микроскопа-интерферометра. К электродам прикладывалось переменное напряжение треугольной формы с амплитудой до $15\ \text{V}$ и периодом $100\ \text{s}$, индуцирующее деформацию. Для переключения поляризации (переполаризации) кристалла на эти же электроды подавалось напряжение $\pm 150\ \text{V}$. Исследование наведенной электрическим полем деформации целесообразно проводить в образцах, свободных от внешних механических напряжений, связанных с жестким креплением к неподвижному держателю. Поэтому края кристаллической пластины фиксировались эластичным нитроклеем по неподвижному круговому контуру диаметром $5\ \text{mm}$ (рис. 1, *a*).

Исследование деформации поверхности кристаллической пластинки проводилось с помощью модифицированного оптического интерферометра-микроскопа на базе серийного ЛОМО МИИ-4, предназначенного для измерения толщин пленок (рис. 1, *a*). В приборе в качестве когерентного источника света был установлен HeNe-лазер ($\lambda = 633\ \text{nm}$), а на окуляре была закреплена CCD-камера, соединенная с компьютером. Для работы

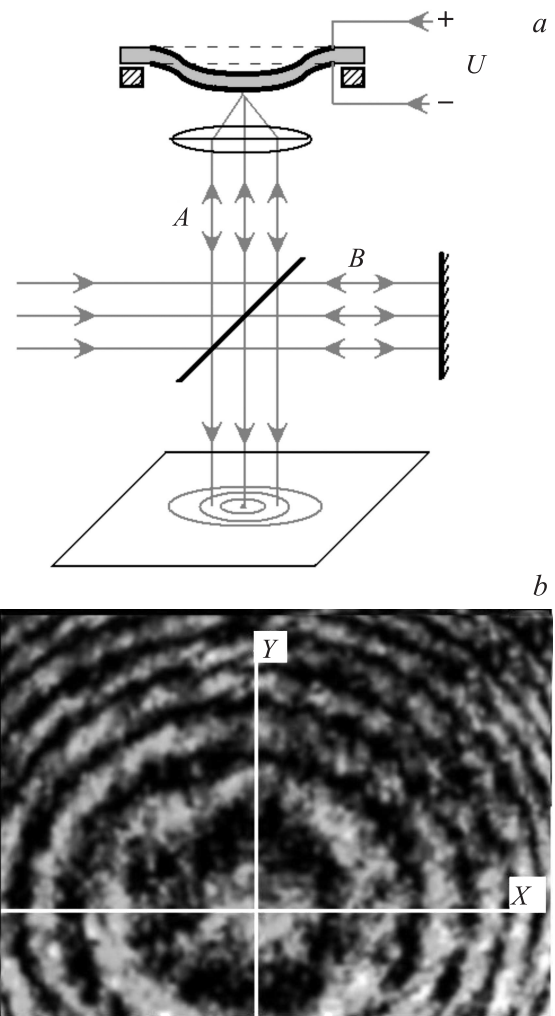


Рис. 1. Схема интерферометрической установки для наблюдения обратного флексоэлектрического эффекта в BaTiO_3 (*a*) и фотография интерференционных колец (*b*).

прибора в режиме микроскопа в состав оптической схемы входила собирающая линза-объектив (рис. 1, *a*). При наблюдении поверхности образца объектив обеспечивал поле зрения диаметром $1\ \text{mm}$. Эта же линза формировала сферическую предметную волну *A*. Предметная волна после отражения от подвижной зеркальной поверхности исследуемого образца интерферировала с опорной волной *B*, идущей от другого плеча интерферометра.

Наблюдаемые интерференционные максимумы и минимумы имели вид концентрических колец (рис. 1, *b*), по движению которых определялся характер деформации зеркальной поверхности образца (смещение или прогиб). Изменения в интерференционной картине анализировались с помощью компьютерной программы „блинк-компаратор“, основанной на методе сравнения двух снимков, попеременно налагаемых друг на друга. Метод позволял оценивать изменение величины ради-

усов интерференционных колец с точностью до 0.01 длины волны λ . На заключительном этапе по изменению радиуса одного из колец на величину $R_1 - R_0$ прогиб зеркальной поверхности рассчитывался по формуле

$$\delta = \frac{1}{2} \frac{(R_1^2 - R_0^2)}{2\lambda}. \quad (2)$$

Множитель 1/2 введен для учета удвоения оптической длины пути при отражении.

3. Результаты

На рис. 1, *b* представлена одна из серии микрофотографий интерференционных колец, которые получаются при наблюдении зеркального электрода на поверхности *as-grown* BaTiO_3 в микроскопе-интерферометре. Подача положительного потенциала на электрод вызывает сужение этих интерференционных колец от периферии к центру поля зрения. Изменение знака полярности, наоборот, приводит к разбеганию колец.

На рис. 2 показаны временные зависимости прогиба поверхности $\delta(t)$, рассчитанные с помощью формулы (2) по данным наблюдения за движением колец при приложении переменного напряжения треугольной формы амплитудой 7.5 V. Величина амплитуды соответствует полю $E = 0.5 \text{ kV/cm}$ заведомо меньшей величины, чем коэрцитивное поле для титаната бария $E_c = 2-4 \text{ kV/cm}$. При этом максимальный прогиб поверхности δ достигает $0.15 \mu\text{m}$. Отметим, что изменение знака механического отклика при смене полярности напряжения демонстрирует нечетную зависимость эффекта от прикладываемого поля (рис. 2).

Во время наблюдения интерференционных картин одновременно анализировалась форма (эллиптичность) полученных колец. Оказалось, что в зависимости от знака и величины внешнего поля эллиптичность колец меняется: наблюдается разная скорость расширения или сужения колец по двум взаимно перпендикулярным направлениям (X и Y). При этом направления X и Y , которые можно определить в качестве главных осей интерференционных эллипсов, совпадают с кристаллографическими направлениями $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$ соответственно.

По величинам расширения или сужения эллипсов вдоль направлений X и Y на рис. 2 отдельно построены временные зависимости прогиба поверхности $\delta_x(t)$ и $\delta_y(t)$. Из рисунка видно, что при положительном напряжении X -составляющая $\delta_x(t)$ преобладает по величине, а ее временная зависимость лучше повторяет треугольную форму импульса поля, чем зависимость Y -составляющей $\delta_y(t)$. При изменении полярности составляющие меняются ролями. Более наглядно этот эффект наблюдается на полевой зависимости $\delta_x(E)$ и $\delta_y(E)$, представленной на рис. 3. Видно, что поле положительной полярности величиной выше $0.1-0.2 \text{ kV/cm}$ индуцирует преимущественно X -составляющую δ_x , которая пропорционально возрастает с ростом напряжения,

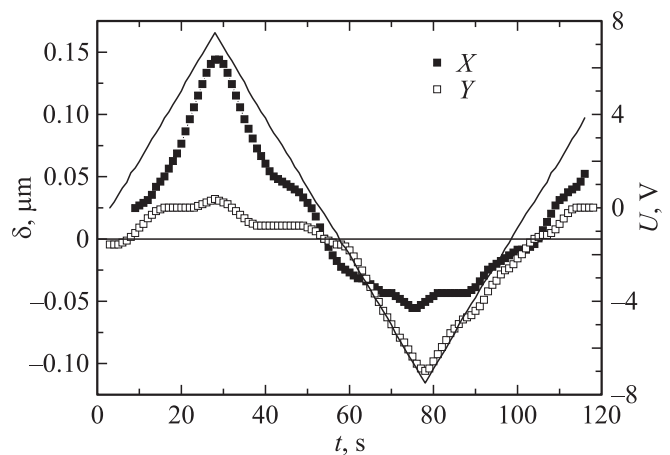


Рис. 2. Временная зависимость деформации при прикладывании напряжения треугольной формы. Темные символы — прогиб поверхности по оси X (см. рис. 1, *b*), светлые символы — прогиб по оси Y .

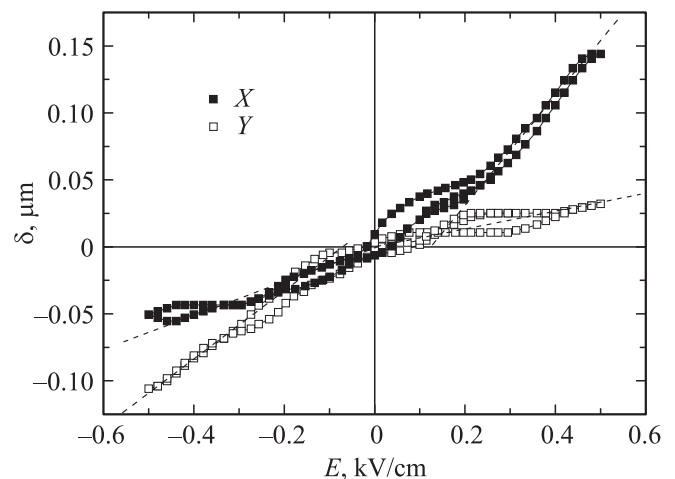


Рис. 3. Зависимость величины деформации от внешнего электрического поля по результатам рис. 2.

в то время как зависимость $\delta_y(E)$ выходит на насыщение. При отрицательной полярности, наоборот, наблюдаются линейный рост Y -составляющей $\delta_y(E)$ и выход на насыщение зависимости $\delta_x(E)$. На зависимостях $\delta_x(E)$ и $\delta_y(E)$ также можно отметить небольшие петли гистерезиса.

В следующей части эксперимента, чтобы выяснить, связан ли исследуемый электромеханический эффект с пьезоэффектом, кристалл был предварительно поляризован в поле $E = 10 \text{ kV/cm}$, величина которого в несколько раз превышала коэрцитивное поле. Оказалось, что переключение спонтанной поляризации в двух противоположных направлениях не привело к смене знака деформации (рис. 4). В отличие от *as-grown* кристалла в поляризованном образце полевые зависимости обеих составляющих $\delta_x(E)$ и $\delta_y(E)$ становятся одинаковыми, и наблюдается исчезновение петель гистерезиса.

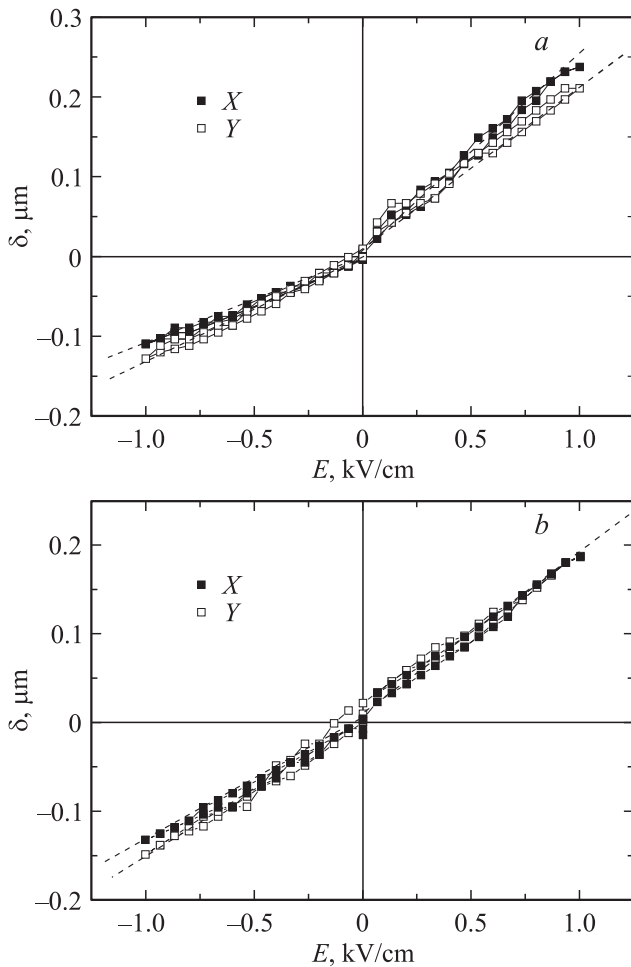


Рис. 4. Зависимость величины деформации от внешнего поля после предварительной поляризации в поле +150 В (а) и -150 В (б).

4. Обсуждение результатов

Нечетность эффекта как функции прикладываемого напряжения является одним из признаков обратного флексоэлектрического эффекта [1,4,5,12]. Во всех исследуемых образцах BaTiO_3 как в as-grown, так и в предварительно поляризованных кристаллах с различными направлениями спонтанной поляризации наблюдается изгиб с вогнутой поверхностью со стороны положительного электрода при включении поля. Таким образом, наблюдаемый эффект не может быть связан с пьезооткликом, знак которого зависит не только от направления прикладываемого поля, но и от направления спонтанной поляризации в кристалле.

Изменение формы интерференционных колец, при котором окружности трансформируются в эллипсы, свидетельствует о появлении астигматизма в оптической системе. Причиной астигматизма является нарушение осевой симметрии, вызванное цилиндричностью отражающей поверхности деформированного образца [13], при этом сама цилиндрическая поверхность имеет две взаим-

но перпендикулярные плоскости симметрии. На рис. 5, а проиллюстрирован ход лучей при деформации цилиндрического изгиба зеркальной поверхности в двух перпендикулярных плоскостях XZ и YZ . Видно, что при отражении источника света P от поверхности, которая в сечении XZ выглядит изогнутой, а в сечении YZ — плоской, формируются два изображения источника P'_x и P'_y , удаленные друг от друга. Эти мнимые источники P'_x и P'_y формируют астигматический пучок, поперечное сечение которого представляет собой эллипс [13]. В результате интерференции этого пучка с опорной волной образуются интерференционные максимумы в виде концентрических колец эллиптической формы. На рис. 5, а главные полуоси одного из интерференционных максимумов обозначены как R'_x и R'_y .

Анализируя зависимости прогибов $\delta_x(E)$ и $\delta_y(E)$ на рис. 3, рассчитанные по полученным величинам R_x и R_y , можно сделать вывод, что в as-grown кристалле BaTiO_3 наблюдается сложная деформация изгиба. При отрицательной полярности преобладает изгиб на величину прогиба δ_x с положительным радиусом кривизны (рис. 5, б), а при положительной полярности — изгиб на величину δ_y с отрицательной кривизной (рис. 5, с), при этом сечения обоих изгибов взаимно перпендикулярны.

Величины градиентов обратных флексоэлектрических коэффициентов в первом приближении можно оценить исходя из линейных участков зависимостей прогибов $\delta_x(E)$ и $\delta_y(E)$ (рис. 3). Цилиндрические изгибы δ_x и δ_y в перпендикулярных сечениях XZ и YZ описываются градиентами деформации dr_{12}/dx_3 и dr_{21}/dx_3 , поскольку направления X и Y соответствуют кристаллическим направлениям $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$. При выборе координат X и Y , например, в направлениях $[100]$ и $[0\bar{1}0]$ полученные градиенты после соответствующих преобразований могут быть сведены к градиентам сжатия вида dr_{11}/dx_3 и dr_{22}/dx_3 . Величина градиента обратно пропорциональна радиусу кривизны поверхности ρ , которую в свою очередь можно вычислить по формуле, связывающей этот радиус с величиной прогиба в центре поверхности δ и шириной образца d :

$$\frac{dr}{dx} = \frac{1}{\rho} \approx \frac{8\delta}{d^2}. \quad (3)$$

Согласно данным, представленным на рис. 3, оценка радиуса кривизны изгиба дает величину $\rho = 20 \text{ м}$ в поле 0.5 kV/cm . Величины такого порядка, но в более сильных полях также наблюдались в экспериментах для SrTiO_3 [12]. Оценочные расчеты величин флексоэлектрических коэффициентов ν_{1233} и ν_{2133} , полученные по линейным участкам рис. 3 и по формулам (1) и (3), приведены в табл. 1.

Эти полученные коэффициенты имеют в 20–50 раз меньшие величины по сравнению с оценками, полученными при анализе результатов работы [4]. Однако с учетом того, что величина эффекта зависит от толщины образцов по степенному закону с показателем -1.6 [4],

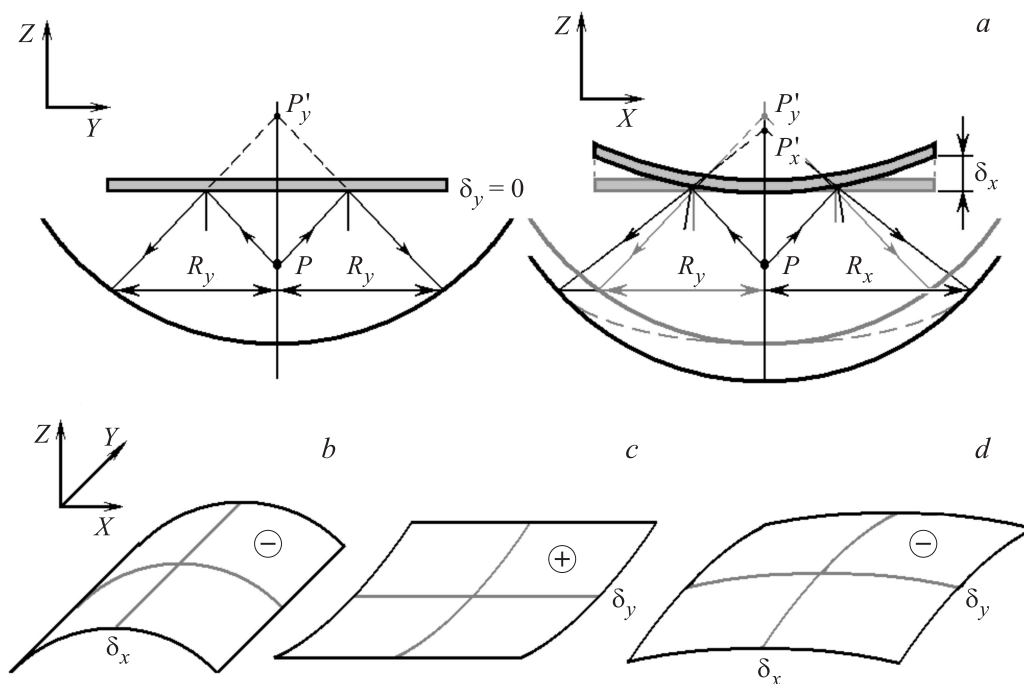


Рис. 5. Искажение волнового фронта (астигматизм) вследствие деформации зеркальной поверхности образца (a), деформации цилиндрического изгиба при разной полярности прикладываемого напряжения (b, c) и деформация сферического изгиба (d).

Таблица 1. Оценочные значения флексоэлектрических коэффициентов ν (10^{-7} V^{-1}) для as-grown BaTiO₃ толщиной $150 \mu\text{m}$

$E, \text{ kV/cm}$	ν_{1233}	ν_{2133}
+0.5	12.5	2.0
-0.5	4.0	8.0

Таблица 2. Оценочные значения флексоэлектрических коэффициентов ν (10^{-7} V^{-1}) для поляризованного BaTiO₃ толщиной $150 \mu\text{m}$

$E, \text{ kV/cm}$	Положительно поляризованный		Отрицательно поляризованный	
	8.0	7.0	6.0	6.0
+0.5	8.0	7.0	6.0	6.0
-0.5	3.5	4.0	4.0	5.0

для пластин толщиной $100\text{--}150 \mu\text{m}$ коэффициенты действительно должны быть примерно в 50 раз меньшими по сравнению с величинами для кристаллов толщиной порядка $2\text{--}10 \mu\text{m}$, которые использовались в упомянутой работе.

Исходя из величин коэффициентов видно, что цилиндрический изгиб в двух перпендикулярных сечениях может различаться в несколько раз. Такая сложная деформация наблюдается только в области кристалла, в которой преобладают *a*-домены со спонтанной поляризацией в направлениях $[100]$ и $[010]$ и с доменными

границами вдоль направления типа $[110]$. Возможно, наличие небольших петель на зависимостях $\delta_x(E)$ и $\delta_y(E)$ обусловлено движением доменных границ. В таком случае асимметрия флексоэлектрических коэффициентов связана с существенным вкладом доменных стенок в индуцированную неоднородную деформацию, что требует дальнейших теоретических и экспериментальных исследований.

Очевидно, что симметрия неоднородной деформации должна существенно измениться для монокристалла или для областей кристалла с *c*-доменами со спонтанной поляризацией вдоль оси *Z* $[001]$. Действительно, после реполяризации кристалла наблюдаемые интерференционные кольца показывают сохранение осевой симметрии оптической системы, и прогибы δ_x и δ_y имеют одинаковую зависимость от прикладываемого поля (рис. 4). Наличие осевой симметрии, например симметрии $4mm$, свидетельствует о деформации сферического изгиба (рис. 5, d) с одинаковыми по величине флексоэлектрическими тензорами ν_{1133} и ν_{2233} . В табл. 2 также приведены оценочные значения полученных тензоров, величины которых существенно меньше отличаются друг от друга, чем в случае as-grown кристалла. Из таблицы также видно, что реполяризация кристалла в поле другого направления незначительно сказывается на величинах коэффициентов. Еще одной особенностью неоднородной деформации в поляризованном кристалле является исчезновение петель гистерезиса, что связано с отсутствием доменных границ в монокристаллизованном кристалле.

В завершение можно также отметить общую для всех полевых зависимостей $\delta(E)$ небольшую асимметрию относительно полярности прикладываемого поля (рис. 3, 4). Эту разницу можно объяснить конкуренцией нечетного по полю флексоэлектрического эффекта с меньшим по величине квадратичным эффектом электрострикции. При электрострикции приложение поля любой полярности вызывает сжатие кристалла, которое должно фиксироваться как вклад, приводящий к незначительному сужению интерференционных колец.

5. Заключение

С помощью интерференционного метода исследован обратный флексоэлектрический эффект в монокристалле BaTiO_3 . В полидоменном кристалле установлена неоднородная деформация цилиндрического изгиба, при которой направление изгиба поверхности зависит от полярности прикладываемого поля. Переполяризация кристалла приводит к появлению деформации сферического изгиба. Проведена оценка обратных флексоэлектрических коэффициентов.

Авторы благодарят П.П. Сырникова за предоставление кристаллов высокого качества и В.А. Санину и Е.И. Головенчица за полезные замечания.

Список литературы

- [1] P. Zubko, G. Catalan, A. Tagantsev. *Annu. Rev. Mater. Res.* **43**, 387 (2013).
- [2] В.С. Машкевич, К.Б. Толпыго. *ЖЭТФ* **32**, 520 (1957).
- [3] Ш.М. Коган. *ФТТ* **5**, 2829 (1963).
- [4] Э.В. Бурсиан, О.И. Зайковский. *ФТТ* **10**, 1413 (1968).
- [5] Э.В. Бурсиан, Н.Н. Трунов. *ФТТ* **16**, 1187 (1974).
- [6] A. Tagantsev. *Phys. Rev. B* **34**, 5883 (1986).
- [7] R. Ahluwalia, A.K. Tagantsev, P. Yudin, N. Setter, N. Ng, D.J. Srolovitz. *Phys. Rev. B* **89**, 174 105 (2014).
- [8] G. Catalan, A. Lubk, A.H.G. Vlooswijk, E. Snoeck, C. Magen, A. Janssens, G. Rispens, G. Rijnders, D.H.A. Blank, B. Noheda. *Nature Mater.* **10**, 963 (2011).
- [9] J.Y. Fu, W. Zhu, N. Li, L.E. Cross. *J. Appl. Phys.* **100**, 024 112 (2006).
- [10] J. Hong, G. Catalan, J.F. Scott, E. Artacho. *J. Phys.: Condens. Matter.* **22**, 112 201 (2010).
- [11] W. Ma, L.E. Cross. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 232 902 (2006).
- [12] Е.Д. Румянцева, В.Г. Залесский. *ФТТ* **56**, 1301 (2014).
- [13] М. Борн, Э. Вольф. *Основы оптики*. Наука, М. (1970). 856 с.