

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НАНОРАЗМЕРНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

Струков Б.А., Давитадзе С.Т.

Физический факультет Московского государственного университета им.  
М.В.Ломоносова, Москва 119992, Россия

В последние годы существенно возросло количество работ, посвященных исследованию размерных эффектов в сегнетоэлектриках. Сегнетоэлектричество относится к классу кооперативных эффектов, для которых возможно существенное различие величины параметра порядка вблизи поверхности образца и в его объеме. По этой причине прогнозируется фундаментальный размерный эффект при уменьшении объема образца по одному (пленки), двум (нити) или трем (частицы) измерениям. Исследования в этом направлении активно стимулируются широким спектром практических применений сегнетоэлектриков, развивающихся в направлении все большей миниатюризации соответствующих устройств. В связи с этим становится принципиально важным вопрос о существовании критических размеров образцов, ниже которых сегнетоэлектрические фазовые переходы и соответствующие свойства не проявляются.

В представленном докладе приводится краткий обзор имеющихся к настоящему времени экспериментальных данных, касающихся размерных эффектов в наноструктурированных сегнетоэлектрических системах - модельных соединениях со структурой перовскита –  $\text{BaTiO}_3$  (ВТО) и  $\text{PbTiO}_3$  (РТО). При этом в наших исследованиях основное внимание уделяется изучению фазовых переходов в наноструктурированных образцах тепловыми методами, дающими исчерпывающую информацию о температуре фазового перехода, степени его «размытия», избыточной энтропии и величине спонтанной поляризации.

Рассматриваются фазовые переходы в наноструктурированных перовскитных сегнетоэлектриках в форме малых свободных частиц, наногранулированной керамики, поликристаллических пленок на массивных подложках и эпитаксиальных пленок на массивных подложках.

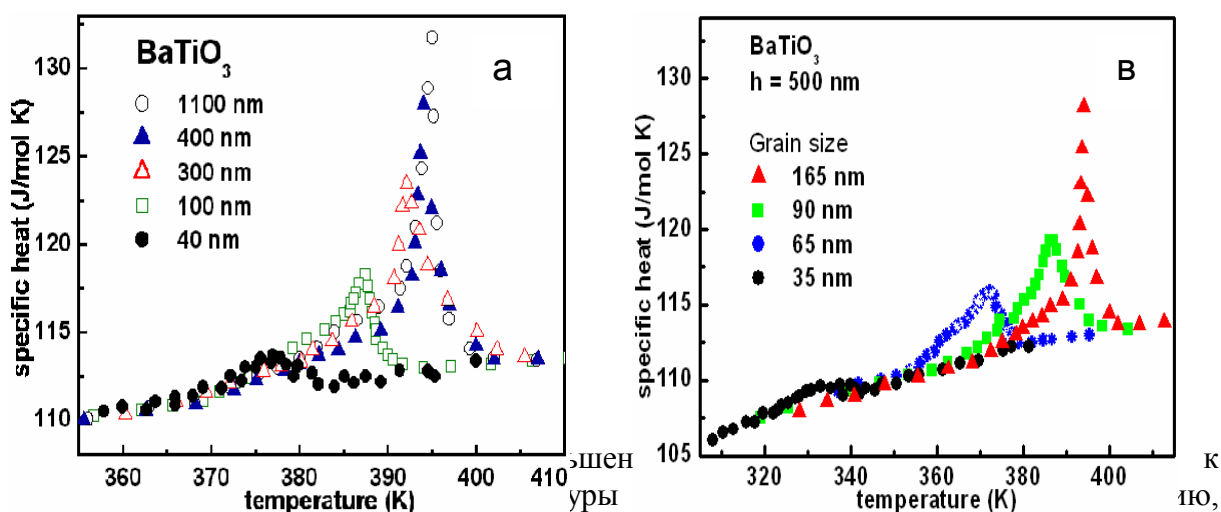
Имеющиеся экспериментальные данные по измерению теплоемкости порошков ВТО и РТО в интервале размеров частиц 20 – 500 нм указывают на выраженный размерный эффект, проявляющийся в понижении и размытии температуры фазового перехода. Предсказываемая теорией зависимость  $T_c$  от радиуса частицы  $T_c - T_c^b \sim r^{-1}$  позволяет оценить критический радиус частицы величиной, лежащей в интервале 10 – 100 нм. Существенно, что частицы с размерами, меньшими 200-300 нм не разбиваются на домены, и т.о. в подавлении сегнетоэлектричества в частицах существенную роль играет деполяризующее электрическое поле.

Аналогичные результаты получены при исследовании свойств плотных керамических образцов ВТО с размерами зерен, лежащими в интервале 50 – 1200 нм [1]. Наблюдаемая корреляция размеров зерен с величиной тетрагонального искажения, возникающего при переходе в сегнетоэлектрическую фазу, избыточной энергией фазового перехода и положением температуры Кюри подтвердили существование размерного эффекта; экстраполяция указанной выше зависимости к нулевой температуре приводит к определению критического размера зерна, оцененного, как 10 – 30 нм. Было показано, что исследование фазовых переходов в керамиках методом теплоемкости дает более надежную информацию, чем измерение диэлектрических свойств, поскольку в последнем случае остаются неопределенными свойства аморфных межзеренных границ, обладающих низкой диэлектрической проницаемостью.

Особый интерес представляет исследование фазовых переходов в практически наиболее широко используемых поли- и монокристаллических тонких пленках, выращенных на массивных проводящих или диэлектрических подложках. Новый параметр, который появляется при исследовании таких систем – двумерная механическая деформация несоответствия (misfit strain), возникающая в пленке за счет различия параметров решетки пленки и подложки, а также за счет различия их коэффициентов теплового расширения. Эта деформация, а также связанные с ней механические напряжения, могут привести к существенному изменению свойств пленки по сравнению с объемным кристаллом, изменению фазовой диаграммы сегнетоэлектрика и типов фазовых переходов [2].

Нами была предложена методика определения теплоемкости и теплопроводности тонких диэлектрических пленок на массивных подложках для толщин пленок, лежащих в интервале 20 – 1000 нм [3]. Данная методика позволяет определять параметры фазовых переходов в сегнетоэлектриках, положение температуры Кюри и т.д. На рис.1 приведена температурная зависимость теплоемкости поликристаллических пленок ВТО на подложке из плавленого кварца. Поликристаллические пленки имеют два характерных размерных параметра – толщину пленки и размер кристаллического зерна. Рис 1а иллюстрирует случай, когда варьируется толщина пленки при постоянном размере зерна, на рис.1б – изменяется размер зерна при постоянной толщине пленки.

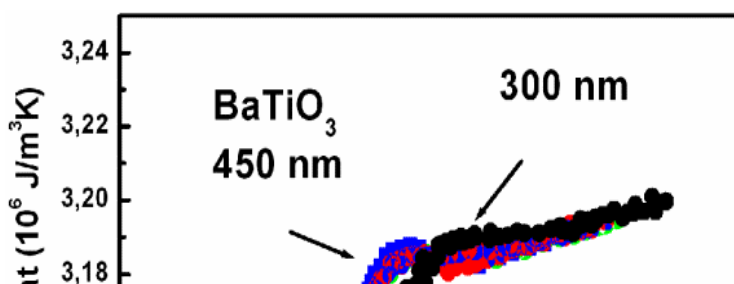
**Рис1. Поликристаллические пленки BaTiO<sub>3</sub>: теплоемкость**



уменьшению избыточной энтропии фазового перехода и, следовательно, спонтанной поляризации. Экстраполяция зависимости  $T_c$  к температуре  $T=0$  дает возможность оценить критическую толщину пленки ( $h_{crit} = 2,6$  нм) и критический размер зерна ( $d_{crit} = 8$  нм), при которых исчезают сегнетоэлектрические свойства. Результаты этого исследования показывают, что в поликристаллических пленках механические напряжения несоответствия практически не проявляются и размерные эффекты аналогичны имеющим место в наногранулированной керамике.

Существенно иная ситуация имеет место в эпитаксиальных пленках (рис.2)

**Рис 2. Эпитаксиальные пленки BaTiO<sub>3</sub> на MgO: теплоемкость**



Видно, что наряду с размытием фазового перехода наблюдается повышение температуры фазового перехода, что соответствует выводам термодинамической теории, учитывающей напряжения рассогласования [2]. Оценки также показывают, что при толщинах пленок, использованных в нашем эксперименте, должна наблюдаться существенная релаксация напряжений, связанная с образованием дислокаций (минимальная толщина пленок, при которой возникновение дислокаций энергетически невыгодно, имеет величину порядка 10-50 нм ).

Эксперименты, проведенные в самое последнее время, показывают возможность приготовления эпитаксиальных ультратонких пленок, толщиной от 1 до 10 элементарных ячеек; при этом прямые рентгеноструктурные данные указывают на существование спонтанной поляризации в пленках РТО толщиной от трех ячеек и выше [4]. Вопрос о возможности существования двумерного сегнетоэлектричества в оксидных сегнетоэлектриках остается открытым.

Авторы выражают благодарность проф. В.В.Леманову и его сотрудникам за приготовление поликристаллических пленок ВТО и проф. У.Уесу, предоставившего эпитаксиальные пленки ВТО. Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (проекты 03-02-17518 и 05-02-16873-а)

## ЛИТЕРАТУРА

1. Zhe Zhao et al., Phys.Rev.B **70**, 024107 (2004)
2. N.A.Pertsev et al., Phys.Rev.Letters **80**, 1988 (1998)
3. S.T.Davidadze et al., Ferroelectrics **208-209**, 279 (1998)
4. Dillon D.Fong et al., Science **304**, 1650 (2004)

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛО-ОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С КОЛОССАЛЬНЫМ МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫМ ЭФФЕКТОМ**