

УДК 538.91Ф405; 548.5.01
УКПП 72.19.13
№ держреєстрації 0121U112552
Інв. № _____

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Інститут фізики

03028 м. Київ, проспект Науки 46; тел. (044) 525 12 20



ЗВІТ

Про науково-дослідну роботу
за договором від 23 липня 2021 року №211/Ф81/41481

КООПЕРАТИВНА КІНЕТИКА ДЕФЕКТІВ ТА ДОМЕННИХ СТРУКТУР У СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКАХ

Етап 1. Дослідження впливу поверхневого екранування спонтанної поляризації
на еволюцію доменної структури та кооперативну динаміку заряджених
дефектів та доменної структури у тонких плівках сегнето- та анти-
сегнетоелектриків

Грантова підтримка Національного фонду досліджень України
проектів-переможців Спільного конкурсу Ф81 науково-дослідних проектів
Державного фонду фундаментальних досліджень (ДФФД) і Німецького
дослідницького співтовариства (DFG)

(заключний)

Науковий керівник НДР
док. фіз.-мат. наук, с.н.с.

Г.М. Морозовська

«10» грудня 2021 р.

Рукопис закінчено «10» грудня 2021 р.

2021

Результати роботи розглянуто Вченою радою ІФ НАН України, протокол від 14
грудня 2021 року № 13

Науковий керівник НДР
Пров. наук. співробітник,
док. фіз.-мат. наук, с.н.с.,

Список авторів

«10» грудня 2021 р.

Ганна МОРОЗОВСЬКА
(реферат, розділи 1, 2, 6,
7, висновки, редагування
звіту)

Відповідальні виконавці:

Пров. наук. співробітник,
док. фіз.-мат. наук, с.н.с.


«10» грудня 2021 р.

Віктор ВАЙНБЕРГ
(реферат, розділ 5, 6, 7,
висновки)

Завідувач міжнародною
лабораторією «Підсиленої
коливальної спектроскопії»,
канд. фіз.-мат. наук, с.н.с.


«10» грудня 2021 р.

Олена ФЕСЕНКО
(розділи 3, 4, висновки)

Мол. наук. співробітник,
канд. хім. наук


«10» грудня 2021 р.

Тамара ЦЕБРІЄНКО
(розділи 3, 4)

Мол. наук. співробітник


«10» грудня 2021 р.

Андрій ЯРЕМКЕВИЧ
(розділи 3, 4)

Мол. наук. співробітник


«10» грудня 2021 р.

Оксана БУДНИК
(розділи 3, 4)

Реферат

Звіт НДР: 114 с., 7 розділів, 50 рисунків, 5 таблиця, 107 посилань.

КООПЕРАТИВНА КІНЕТИКА ДЕФЕКТІВ ТА ДОМЕННИХ СТРУКТУР У СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКАХ

Етап 1. Дослідження впливу поверхневого екранування спонтанної поляризації на еволюцію доменної структури та кооперативну динаміку заряджених дефектів та доменної структури у тонких плівках сегнето- та анти-сегнетоелектриків

Об'єкт дослідження – сегнетоелектрики з рухливими іонними та електронними носіями заряду.

Предмет дослідження – основні особливості формування і кооперативної еволюції доменних структур.

Мета проєкту – встановлення основних особливостей формування і кооперативної еволюції доменних структур у сегнетоелектриках з рухливими іонними та електронними носіями заряду (об'ємними та/або поверхневими).

Методика дослідження. Для теоретичного опису полярних та електрофізичних властивостей сегнетоелектриків з рухливими іонними та електронними носіями заряду використаний феноменологічний підхід Ландау-Гінзбурга-Девоншира (ЛГД), теорія пружності, електродинаміка та теорія напівпровідників. Інфрачервона (ІЧ) та Раман-спектроскопія, вимірювання явищ переносу використані в експериментальних дослідженнях полярних, структурних та зарядово-транспортних властивостей сегнетоелектриків.

Результати та їх новизна. Повною мірою виконано 7 поставлених завдань, які в сукупності істотно вдосконалюють стан розробки проблеми, зокрема:

1. Встановлений вплив флексоелектричного і електрострікційного зв'язків, температури і розмірних ефектів на динаміку доменної структури в тонких сегнетоелектричних плівках з зарядженими дефектами.
2. Встановлений вплив екранування спонтанної поляризації на кооперативну динаміку заряджених дефектів та доменної структури у тонких плівках сегнето- та анти-сегнетоелектриків.

3. Відпрацьована методика підготовки різних типів сегнетоелектриків для вимірювання їх спектрів Раманівського розсіювання та ІЧ поглинання.
4. Проведений аналіз спектрів Раманівського розсіювання зразків сегнетоелектриків з домішками та дефектами для характеристики зразків.
5. Відпрацьована методика вимірювань характеристик явищ переносу у сегнетоелектриках з фотоактивними домішками та зарядженими дефектами.
6. Визначена роль кооперативних явищ у характеристиках досліджуваних матеріалів на основі визначених експериментально особливостей явищ переносу та електро-хімічного реверсування поляризації сегнетоелектриків та антисегнетоелектриків.
7. Порівняні теоретичні результати з експериментальними вимірюваннями характеристик явищ переносу в гетероструктурах, які містять нанорозмірні сегнетоелектрики.

Новизна результатів полягає в тому, що вперше

1. Встановлений вплив флексоелектричного і електрострікційного зв'язків, температури і розмірних ефектів на динаміку доменної структури в тонких сегнетоелектричних плівках з зарядженими дефектами.
2. Встановлений вплив екранування спонтанної поляризації на кооперативну динаміку заряджених дефектів та електричної поляризації у тонких плівках сегнето- та анти-сегнетоелектриків.
3. Визначені особливості електро-хімічного реверсування поляризації у тонких плівках сегнетоелектриків та антисегнетоелектриків з зарядженими поверхневими дефектами.

Практичне значення результатів. Розвинуті перспективи застосування тонких плівках сегнетоелектриків та антисегнетоелектриків з зарядженими поверхневими дефектами в якості базових елементів у нанорозмірних комірках енергонезалежної пам'яті з високою щільністю інформації. Розглянуті їх перспективи в якості елементів мультибітової пам'яті та нанорозмірних енергозберігаючих елементів.

Наукова продукція. Результати проєкту опубліковані у 2-х статтях в журналах Q1 - Advanced Electronic Materials та Physical Review Applied, 1-ї статті в журналі Q2 – Journal of Applied Physics, 1-му е-препринті і 2-х тезах.

Ключові слова: ПОЛЯРНІ, СТРУКТУРНІ, СПЕКТРАЛЬНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРОЕЛЕКТРИКІВ.

ABSTRACT

Report SRW: 114 pages, 7 chapters, 50 figures, 5 table, 107 references.

COOPERATIVE KINETICS OF DEFECTS AND DOMAIN STRUCTURES IN FERROELECTRICS

Stage 1. Investigation of the influence of surface screening of spontaneous polarization on the evolution of domain structure and cooperative dynamics of charged defects and domain structure in thin films of ferroelectrics and anti-ferroelectrics

Research object - ferroelectrics with mobile ionic and electronic charge carriers.

Research subject - main features of formation and cooperative evolution of domain structures.

Purpose of work - establishment of the main features of the formation and cooperative evolution of domain structures in ferroelectrics with mobile ionic and electronic charge carriers (bulk and / or surface).

Research methods. Landau-Ginzburg-Devonshire (LGD) phenomenological approach, elasticity theory, electrodynamics and semiconductor theory are used to describe the polar and electronic properties of the ferroelectrics with mobile defects. Infrared (IR) and Raman spectroscopy, measurements of charge transfer phenomena are used for experimental studies of polar, structural and charge transport properties of ferroelectrics.

Results and their novelty. All 7 planned tasks are implemented, which in total substantially develop the state-of-art of the problem:

1. The influence of flexoelectric and electrostriction coupling, temperature and size effects on the dynamics of the domain structure in thin ferroelectric films with charged defects.

2. The influence of spontaneous polarization screening on the cooperative dynamics of charged defects and domain structure in thin films of ferroelectric and anti-ferroelectrics is established.
3. The method of preparation of different types of ferroelectrics for measuring their Raman scattering and IR absorption spectra has been developed.
4. The analysis of Raman scattering spectra of ferroelectric samples with impurities and defects for characterization of samples is carried out
5. The method of measuring the characteristics of charge transfer phenomena in ferroelectrics with photoactive impurities and charged defects has been developed
6. The role of cooperative phenomena in the characteristics of the studied materials is established on the basis of experimentally determined features of the charge transfer phenomena and electrochemical reversal of polarization of ferroelectrics and anti ferroelectrics.
7. Theoretical results are compared with experimental measurements of the charge transfer phenomena characteristics in heterostructures with nanoscale ferroelectrics.

The results novelty of the obtained results consists in:

1. The establishment of the influence of flexoelectric and electrostriction couplings, temperature and size effects on the dynamics of the domain structure in thin ferroelectric films with charged defects.
2. The establishment of the influence of spontaneous polarization screening on the cooperative dynamics of charged defects and electric polarization in thin films of ferroelectric and anti-ferroelectrics.
3. The establishment of the peculiarities of polarization electrochemical reversal in thin ferroelectric and antiferroelectric films with charged surface defects.

Applications. Obtained results develop the perspectives for application of ferroelectrics and antiferroelectric thin films with charged surface defects as basic elements in nanoscale nonvolatile memory cells with high information density, their prospects as elements of multi-bit memory and nanoscale energy-saving elements.

Publications. The results of the project are published in two articles in Q1 - Advanced Electronic Materials and Physical Review Applied, one article in Q2 - Journal of Applied Physics, one e-print and 2 abstracts.

Keywords: POLAR, STRUCTURAL, SPECTRAL AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF FERROELECTRIC.

ПЕРЕЛІК ПУБЛІКАЦІЙ РЕЗУЛЬТАТІВ ПРОЄКТУ

I.S. Vorotiahin, A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, Y.A. Genenko. Control of domain states in rhombohedral PZT films via misfit strains and surface charges. *Advanced Electronic Materials*, Article 100386 (2021) <https://doi.org/10.1002/aelm.202100386> (*Scopus and Web of Science, Q1*)

Особистий внесок Г.М. Морозовської (A.N. Morozovska) полягає у проведенні аналітичних розрахунків, їх аналізі, візуалізації, висновків та написанні відповідних частин статті. Іншими співавторам, I.S. Vorotiahin і E.A. Eliseev, які не є учасниками проєкту, проведене чисельне моделювання, побудовані рисунки та написанні відповідні частини статті. Г.М. Морозовська та Y.A. Genenko покращували текст статті, перероблювали її та готували відповіді Рецензентам.

Anna N. Morozovska, Eugene A. Eliseev, Arpan Biswas, Nicholas V. Morozovsky, and Sergei V. Kalinin. Effect of surface ionic screening on polarization reversal and phase diagrams in thin antiferroelectric films for information and energy storage. *Phys. Rev. Applied* **16**, 044053 (2021) <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevApplied.16.044053> (*Scopus and Web of Science, Q1*)

Особистий внесок Г.М. Морозовської (A.N. Morozovska) полягає у формулюванні задачі, проведенні аналітичних розрахунків, їх аналізі, аналізі чисельних результатів, написанні початкового тексту статті та висновків. Іншими співавторам, Eugene A. Eliseev і Arpan Biswas, які не є учасниками проєкту, проведене чисельне моделювання та побудовані відповідні рисунки. Г.М. Морозовська та Sergei V. Kalinin згенерували ідею роботи. М.В. Морозовський та Sergei V. Kalinin покращували текст статті. Г.М. Морозовська перероблювала роботу згідно до зауважень Рецензентів.

Arpan Biswas, Anna N. Morozovska, Maxim Ziatdinov, Eugene A. Eliseev and Sergei V. Kalinin. Multi-objective Bayesian optimization of ferroelectric materials with interfacial control for memory and energy storage applications. J. Appl. Phys. **130**, 204102 (2021) (<https://doi.org/10.1063/5.0068903>) (*Scopus and Web of Science, Q2*)

Особистий внесок Г.М. Морозовської (A.N. Morozovska) полягає у формулюванні задачі, та написанні відповідної частин статті. Іншими співавторам, Arpan Biswas, Maxim Ziatdinov, і E.A. Eliseev, які не є учасниками проєкту, проведене чисельне моделювання, побудовані рисунки та написанні відповідні частини статті. Г.М. Морозовська та Sergei V. Kalinin покращували текст статті.

Anna N. Morozovska, Eugene A. Eliseev, Arpan Biswas, Hanna V. Shevliakova, Nicholas V. Morozovsky, and Sergei V. Kalinin. Chemical control of polarization in thin strained films of a multiaxial ferroelectric: phase diagrams and polarization rotation (<http://arxiv.org/abs/2109.06787>). Відправлено до Phys. Rev.B. (*Scopus and Web of Science, Q1*)

Особистий внесок Г.М. Морозовської (A.N. Morozovska) полягає у формулюванні задачі, проведенні аналітичних розрахунків, їх аналізі, аналізі чисельних результатів, написанні початкового тексту статті та висновків. Іншими співавторам, Eugene A. Eliseev, Arpan Biswas і Hanna V. Shevliakova, які не є учасниками проєкту, проведене чисельне моделювання та побудовані відповідні рисунки. Г.М. Морозовська та Sergei V. Kalinin згенерували ідею роботи. М.В. Морозовський та Sergei V. Kalinin покращували текст статті.

N. V. Morozovsky, E. A. Eliseev, A. Biswas, H. V. Shevliakova, S. V. Kalinin and A. N. Morozovska. Control of Polar State of Thin Films of Multiaxial Ferroelectrics by Charge Density of Surface Ions: Peculiarities of Polarization Reorientation

Characteristics and Phase Diagrams. X International seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems", Uzhhorod, 26-27 October 2021, pp. 36-37

Особистий внесок Г.М. Морозовської (A.N. Morozovska) полягає у написанні теоретичної частини тез та підготовці відповідної частини презентації доповіді. Іншими співавторам, N. V. Morozovsky, E. A. Eliseev, A. Biswas, H. V. Shevliakova, S. V. Kalinin, які не є учасниками проєкту, проведений аналіз проблематики, статистичних та експериментальних результатів.

N. V. Morozovsky, E. A. Eliseev, A. Biswas, S. V. Kalinin and A. N. Morozovska. Control of Polarization Reversal and Phase Diagrams of Thin Antiferroelectric Films by Surface Ionic Screening: Possibility of Energy and Information Storage. X International seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems", Uzhhorod, 26-27 October 2021, pp. 38-41

Особистий внесок Г.М. Морозовської (A.N. Morozovska) полягає у написанні теоретичної частини тез та підготовці відповідної частини презентації доповіді. Іншими співавторам, N. V. Morozovsky, E. A. Eliseev, A. Biswas, S. V. Kalinin, які не є учасниками проєкту, проведений аналіз проблематики, статистичних та експериментальних результатів.

Effect of annealing and doping on nanostructure and Raman characteristics $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$ films// O. M. Fesenko, A. N.Morozovska, Yaremkevich A. D., Tsebrienko T.V.1, Budnyk O.P., Sidski V. V., Semchenko A. V. //Abstract book of the International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2021), с. 544, 2021

Особистий внесок О.М. Фесенко полягає у аналізі даних, отриманих за допомогою Раманівської спектроскопії і формуванні тез та підготовці презентації доповіді. Особистий внесок Г.М. Морозовської полягає у написанні

теоретичної частини тез, яка вийшла в презентацію доповіді. А.Д. Яремкевич виконав експериментальну частину роботи, Т.В. Цебрієнко – аналіз проблематики дослідження та прийняла участь в аналітичній обробці даних разом з О.П. Будник. Іншими співавторами, В.В. Сідським та І.В. Семченко, які не є учасниками проєкту, проведений синтез зразків. Всі автори приймали участь в обговоренні результатів, висвітлених у тезах.

Influence of the Annealing Temperature on the Structure and Properties of Bismuth Ferrites/V. Korskanov, O. Fesenko, T.Tsebriinko, A.Yaremkevych, N. Davydenko, V. Dolgoshey, A.Semchenko, V. Sidsky, // J. Nano- Electron. Phys., Vol. 13 No 5, 05004 , - 2021. DOI: [https://doi.org/10.21272/jnep.13\(5\).05004](https://doi.org/10.21272/jnep.13(5).05004)

Особистий внесок О.М. Фесенко полягає аналізі експериментальних даних та участі у написанні відповідної частини статті. В.В. Корсканов – постановка задачі дослідження та проведення вимірів, аналіз даних температурних залежностей. Т.В. Цебрієнко - дослідження структурних властивостей зразків, А.Д. Яремкевич – участь в отриманні статистичних та експериментальних результатів. Іншими співавторам, які не є учасниками проєкту, Н. Давиденко, В. Долгошиєм, А. Семченко, В.Сідським проведений аналіз проблематики дослідження та синтез зразків. Всі автори приймали участь в обговоренні отриманих результатів та вдосконаленням статті.

O.M. Fesenko, A.D. Yaremkevich, T.V. Tsebrienko, O.P. Budnyk, A.V. Semchenko, V.V.Sidski, and A.N. Morozovska. Effect of Nb cationic substitution on Raman spectra of SrBi₂Ta₂O₉ thin films. (<http://arxiv.org/abs/2112.04331>) (16 pages)

Внесок авторів: О.М. Фесенко, А.Д. Яремкевич, Т.В. Цебрієнко, О.П. Будник провели досліді та написали експериментальну частину роботи. Г.М. Морозовська виконала розрахунки та написала теоретичну частину роботи. А.В. Семченко та В.В.Сідський, які не є учасниками проєкту, підготували зразки.

Усі автори працювали над обговоренням результатів та вдосконаленням рукопису.

ЗМІСТ

РОЗДІЛ 1. ВПЛИВ ФЛЕКСОЕЛЕКТРИЧНОГО І ЕЛЕКТРОСТРІКЦІЙНОГО ЗВ'ЯЗКІВ, ТЕМПЕРАТУРИ І РОЗМІРНИХ ЕФЕКТІВ НА ДИНАМІКУ ДОМЕННОЇ СТРУКТУРИ В ТОНКИХ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЛІВКАХ З ЗАРЯДЖЕНИМИ ДЕФЕКТАМИ.....	16
1.1. Формулювання завдання.....	16
1.2. Стан питання	16
1.3. Основні результати та їх аналіз.....	18
1.4. Висновки до розділу 1	29
РОЗДІЛ 2. ВПЛИВ ЕКРАНУВАННЯ СПОНТАННОЇ ПОЛЯРИЗАЦІЇ НА КООПЕРАТИВНУ ДИНАМІКУ ЗАРЯДЖЕНИХ ДЕФЕКТІВ ТА ДОМЕННОЇ СТРУКТУРИ У ТОНКИХ ПЛІВКАХ СЕГНЕТО- ТА АНТИ-СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ	31
2.1. Формулювання завдання.....	31
2.2. Стан питання	31
2.3. Основні результати та їх аналіз.....	33
2.4. Висновки до розділу 2	41
РОЗДІЛ 3. МЕТОДИКА ПІДГОТОВКИ РІЗНИХ ТИПІВ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ ЇХ СПЕКТРІВ РАМАНІВСЬКОГО РОЗСІЮВАННЯ ТА ІЧ ПОГЛИНАННЯ.....	43
3.1. Формулювання завдання.....	43
3.2. Структура SBT та SBTN плівок	43
3.3. Методика отримання SBT та SBTN плівок.....	45
3.4. Підготовка зразків до експерименту.....	46
3.5. Правила відбору для Раманівського розсіювання.....	47
3.6. Раман та ІЧ спектрометри та обробка спектрів.....	49

	14
3.7. Висновки до розділу 3	51
РОЗДІЛ 4. АНАЛІЗ СПЕКТРІВ РАМАНІВСЬКОГО РОЗСІЮВАННЯ ЗРАЗКІВ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ З ДОМІШКАМИ ТА ДЕФЕКТАМИ ДЛЯ ХАРАКТЕРИЗАЦІЇ ЗРАЗКІВ	52
4.1. Формулювання завдання	52
4.2. Вимірювання та аналіз спектрів Раман поглинання	52
4.3. Вимірювання та аналіз спектрів ІЧ поглинання	64
4.5. Висновки до розділу 4	74
РОЗДІЛ 5. МЕТОДИКА ВИМІРЮВАНЬ ХАРАКТЕРИСТИК ЯВИЩ ПЕРЕНОСУ У СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКАХ З ФОТОАКТИВНИМИ ДОМІШКАМИ ТА ЗАРЯДЖЕНИМИ ДЕФЕКТАМИ	75
5.1. Формулювання завдання	75
5.2. Опис методики	75
5.3. Висновки до розділу 5	79
РОЗДІЛ 6. РОЛЬ КООПЕРАТИВНИХ ЯВИЩ У ХАРАКТЕРИСТИКАХ ДОСЛІДЖУВАНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ВИЗНАЧЕНИХ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ОСОБЛИВОСТЕЙ ЯВИЩ ПЕРЕНОСУ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО РЕВЕРСУВАННЯ ПОЛЯРИЗАЦІЇ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ ТА АНТИСЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ	81
6.1. Формулювання завдання	81
6.2. Опис основних результатів досліджень електричного транспорту у сегнетоелектричних матеріалах	81
6.3. Роль кооперативних явищ та електрохімічного реверсування поляризації в полярних характеристиках досліджуваних сегнетоелектриків та антисегнетоелектриків	84
6.4. Висновки до розділу 6	89

РОЗДІЛ 7. ПОРІВНЯННЯ ТЕОРЕТИЧНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ	3
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИМИ ВИМІРЮВАННЯМИ ХАРАКТЕРИСТИК ЯВИЩ ПЕРЕНОСУ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ, ЯКІ МІСТЯТЬ НАНОРОЗМІРНІ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКИ	90
7.1. Формулювання завдання.....	90
7.2. Аналітичний огляд наявних результатів	90
7.3. Аналіз основних результатів	92
7.3. Висновки до розділу 7	99
ВИСНОВКИ.....	101
РЕКОМЕНДАЦІЇ.....	102
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	103

РОЗДІЛ 1. ВПЛИВ ФЛЕКСОЕЛЕКТРИЧНОГО І ЕЛЕКТРОСТРІКЦІЙНОГО ЗВ'ЯЗКІВ, ТЕМПЕРАТУРИ І РОЗМІРНИХ ЕФЕКТІВ НА ДИНАМІКУ ДОМЕННОЇ СТРУКТУРИ В ТОНКИХ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЛІВКАХ З ЗАРЯДЖЕНИМИ ДЕФЕКТАМИ

1.1. Формулювання завдання

Проаналізувати вплив флексоелектричного і електрострікційного зв'язків, температури і розмірних ефектів на динаміку доменної структури в тонких сегнетоелектричних плівках з зарядженими дефектами.

Використовуючи підхід Ландау-Гінзбурга-Девоншира, електростатику, теорію пружності та чисельне моделювання, дослідити вплив на полярні властивості та доменну структуру поверхневих екрануючих зарядів, а також роль флексоелектричного ефекту у сегнетоелектричній плівки з анізотропною деформацією невідповідності, індуковану неузгодженням сталих решітки плівки і підкладки. Визначити, як величина і знак деформації невідповідності впливають на доменну структуру і на фази з різною кількістю компонент поляризації та топологією.

Використовуючи підхід Ландау-Гінзбурга-Девоншира, Стефенсона-Хайленда, електростатику, теорію пружності та чисельне моделювання, дослідити умови виникнення та властивості сегнетоелектрично-іонного (СЕІ) стану у плівках багатовісних сегнетоелектриків, що виникає внаслідок нелінійної електростатичної взаємодії дипольної поляризації плівки та поверхневих заряджених дефектів (іонів, вакансій, електронів).

1.2. Стан питання

Понад 50 років тому сегнетоелектрики (СЕ) було визнано перспективними матеріалами для багатьох застосувань, включаючи електроніку та сенсоріку [1, 2]. Згодом у 80-90-х роках були запропоновані концепції польових транзисторів з СЕ-затвором [3, 4] і їх використання для сегнетоелектричної пам'яті з

довільним доступом [5, 6], що були підкріплені досягненнями в силевій мікроскопії п'єзовідгуку [7, 8, 9] для зберігання даних.

Тоді як об'ємні властивості СЕ добре зрозумілі, це не стосується тонких плівок, сегнетоелектричних поверхонь, та меж розділу, де вплив флексоелектричного і електрострікційного зв'язків, температури і розмірних ефектів на динаміку доменної структури не з'ясовано [10]. На основі відомої роботи [11], де було розглянуто трансформацію доменної структури для шаруватої системи типу діелектрик/СЕ/діелектрик, була розроблена концепція “мертвого шару” [12, 13, 14], яка нещодавно була використана для з'ясування впливу цього шару в наноконденсаторах [15] та для феноменологічного моделювання динаміки поляризації [16].

Водночас були проведені експериментальні [17, 18, 19, 20], теоретичні [21, 22, 23] та комбіновані дослідження [24, 25, 26] у відносно новому напрямку так званих «відкритих» систем на основі СЕ з обміном зарядів екранування (наприклад, іонів) між полярною поверхнею та навколишнім середовищем. Цей напрямок отримав подальший розвиток у роботах за участі керівника проєкту, де підхід Ландау-Гінзбурга-Девоншира (ЛГД) та Стефенсона-Хайленда (СХ) був використаний для тонких плівок СЕ [27, 28, 29] та антисегнетоелектриків (АСЕ) [30]. Основним результатом цих робіт є виявлення сегнетоелектрично-іонного (СЕІ) стану, що виникає внаслідок нелінійної електростатичної взаємодії дипольної поляризації СЕ та іонів екранування, густина поверхневого заряду яких підпорядковувалася ізотермі адсорбції Ленгмюра.

Вплив флексоелектричного ефекту (“флексоефекту”), що проявляється у виникненні механічної деформації у відповідь на градієнт електричного поля (прямий ефект), або поляризації під впливом градієнту механічних напружень (зворотній ефект) [31], є дуже важливим для розуміння і опису електрофізичних та електрохімічних властивостей нанорозмірних фероїків [32], таких як сегнетоелектричні тонкі плівки [33, 34], та їх багат шарові структури [35]. Флексоефект має вплив на локальний електромеханічний відклик [36, 37], структуру, локальну симетрію (хіральність) і зміни полярності на

сегнетоелектричних [38] та сегнетоеластичних [39] доменних стінках. Ця залежність викликана сильним впливом градієнтів електро-еластичного поля на властивості наносегнетоелектриків, на відміну від макро-матеріалів, де градієнти є вираженими лише біля поверхонь та меж доменів [40].

У цьому розділі звіту представлено основні результати робіт [10, 30], отримані в ході теоретичного розгляду впливу електрострікції, флексоелектричного ефекту та поверхневого екранування на полярні властивості багатовісних плівок СЕ, оскільки цей випадок здається важливим для фундаментальних теоретичних досліджень, цікавим для експериментів та перспективним для застосувань.

1.3. Основні результати та їх аналіз

Параметри полярного стану було досліджено в рамках термодинамічного 2-4 ЛГД потенціалу у поєднанні з підходом СХ. Теоретичне формулювання постановки задачі та деталі розрахунків наведено в наших роботах [10, 30] та математичних додатках до них. Проаналізовано випадок багатовісного СЕ, складові поляризації якого можуть обертатися залежно від електрохімічних умов, флексоелектричного і електрострікційного зв'язків, температури, розмірних ефектів і деформації невідповідності. Типова геометрія задачі наведена на **Рис.1.1**. Величину парціального тиску кисню ρ можна змінювати в експериментах силової мікроскопії п'єзовідгуку [20].

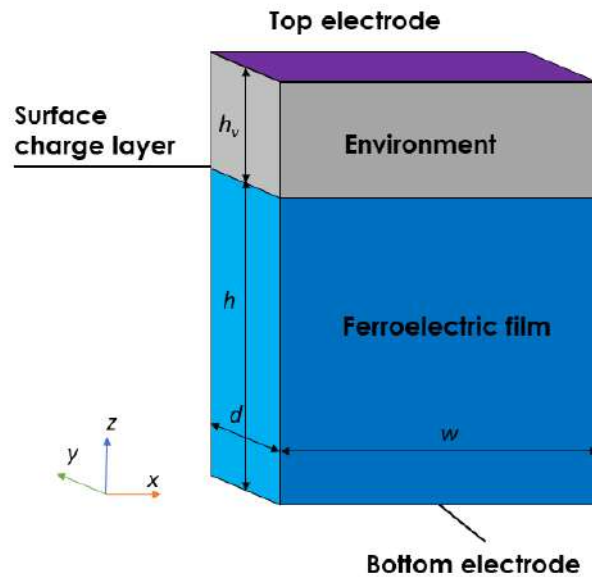


Рисунок 1.1. – Типова геометрія задачі. Сегнетоелектрична плівка товщини h з діелектричним проміжком товщини λ на верхньому електроді. Шар екрануючого заряду на верхній поверхні плівки відокремлює її від навколишнього середовища. Періодичні граничні умови нескінченно продовжують плівку в площині x, y . Деформація неузгодження u_m існує між плівкою та нижнім електродом. З роботи [10].

Було отримано та проаналізовано квазістатичні залежності складових поляризації $P_i(E)$, складових діелектричної проникності $\epsilon_{i3}(E)$ та п'єзоелектричного коефіцієнту $d_{i3}(E)$ ($i = 1, 2, 3$) від зовнішнього електричного поля E для плівок трьох товщин (50, 25 і 10 нм) за різних температур (**Рис. 1.2, 1.3 і 1.4**) і різних величин відносного парціального тиску кисню ρ (**Рис. 1.5**).

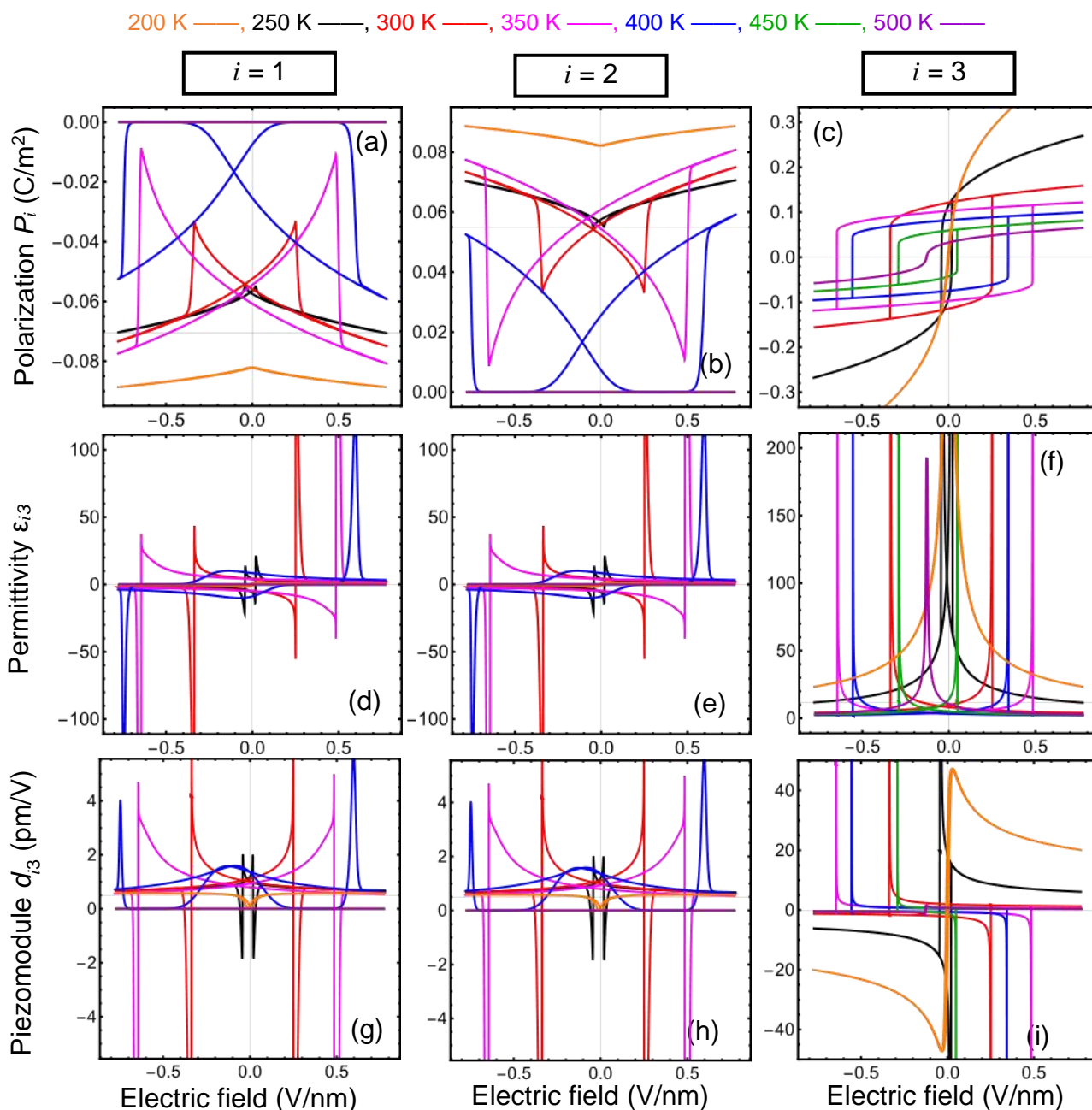


Рисунок 1.2. – Квазістатичні залежності компонент вектора поляризації P_1 (a), P_2 (b) і P_3 (c), тензорів діелектричної проникності ϵ_{13} (d), ϵ_{23} (e) і ϵ_{33} (f) і п'єзоелектричних коефіцієнтів d_{31} (g) d_{23} (h) і d_{33} (i) від зовнішнього електричного поля \mathbf{E} , розраховані для багатовісних СЕ плівок завтовшки 50 нм за температур $T = 200$ К (жовтогарячі криві), 250 К (чорні криві), 300 К (червоні криві), 350 К (яскраво-рожеві криві), 400 К (блакитні криві), 450 К (зелені криві), і 500 К (фіолетові криві). Інші параметри: ширина зазору : $\lambda = 2$ нм, відносна деформація неузгодження $u_m = -0.25\%$ і відносний парціальний тиск кисню $\rho = 10^{-6}$. З роботи [30].

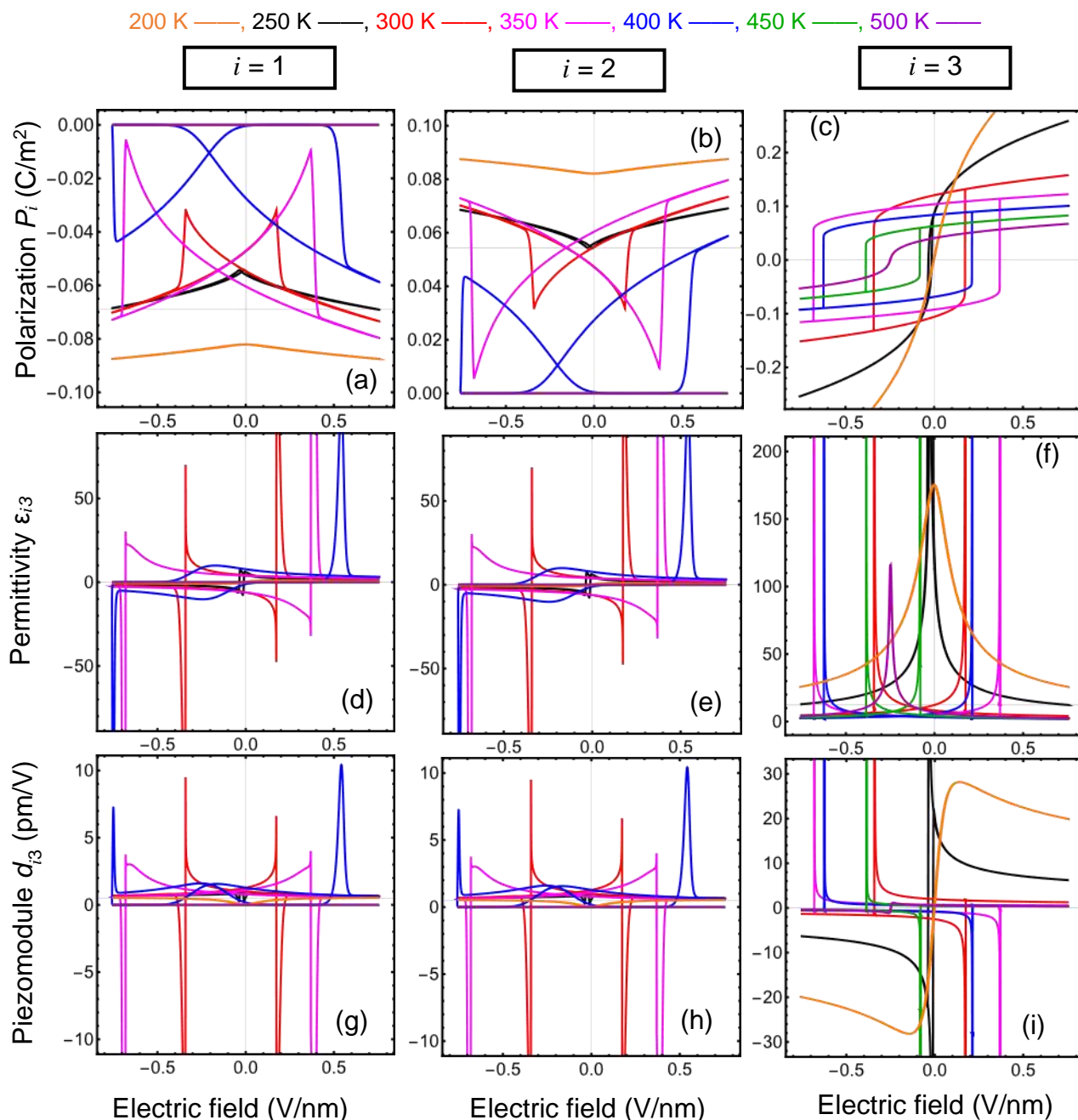


Рисунок 1.3. – Квазістатичні залежності компонент вектору поляризації P_1 (a), P_2 (b) і P_3 (c), тензорів діелектричної проникності ϵ_{13} (d), ϵ_{23} (e) і ϵ_{33} (f) і п'єзоелектричних коефіцієнтів d_{31} (g) d_{23} (h) і d_{33} (i) від зовнішнього електричного поля \mathbf{E} , розраховані для багатовісних SE плівок завтовшки 25 нм за температур $T = 200$ К (жовтогарячі криві), 250 К (чорні криві), 300 К (червоні криві), 350 К (яскраво-рожеві криві), 400 К (блакитні криві), 450 К (зелені криві), і 500 К (фіолетові криві). Інші параметри: ширина зазору : $\lambda = 2$ нм, відносна деформація неузгодження $u_m = -0.25\%$ і відносний парціальний тиск кисню $p = 10^{-6}$. З роботи [30].

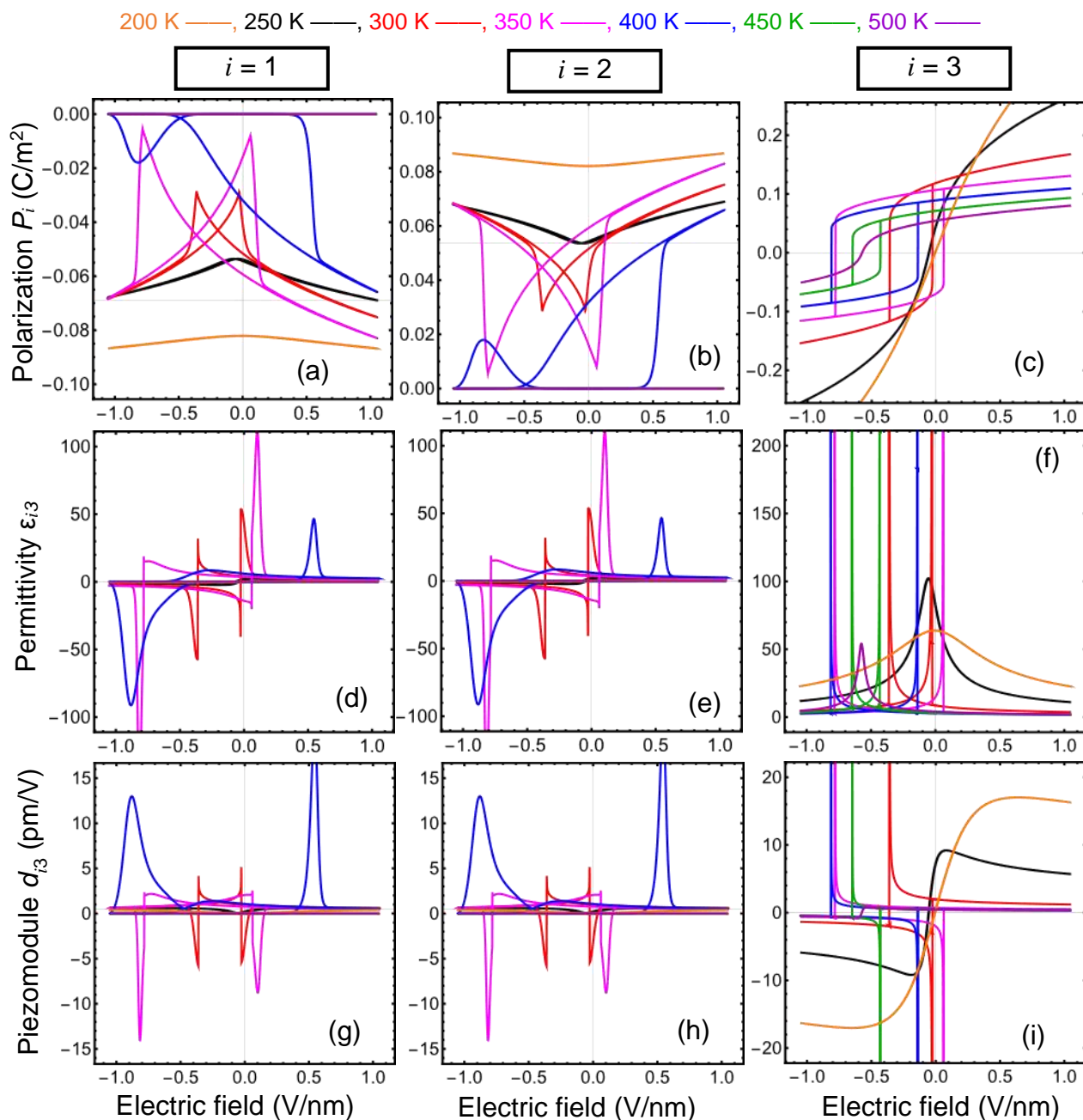


Рисунок 1.4. – Квазістатичні залежності компонент вектору поляризації P_1 (a), P_2 (b) і P_3 (c), тензорів діелектричної проникності ϵ_{13} (d), ϵ_{23} (e) і ϵ_{33} (f) і п'єзоелектричних коефіцієнтів d_{31} (g) d_{23} (h) і d_{33} (i) від зовнішнього електричного поля \mathbf{E} , розраховані для багатовісних СЕ плівок завтовшки 10 нм за температур $T = 200$ К (жовтогарячі криві), 250 К (чорні криві), 300 К (червоні криві), 350 К (яскраво-рожеві криві), 400 К (блакитні криві), 450 К (зелені криві), і 500 К (фіолетові криві). Інші параметри: ширина зазору : $\lambda = 2$ нм, відносна деформація неузгодження $u_m = -0.25\%$ і відносний парціальний тиск кисню $\rho = 10^{-6}$. З роботи [30].

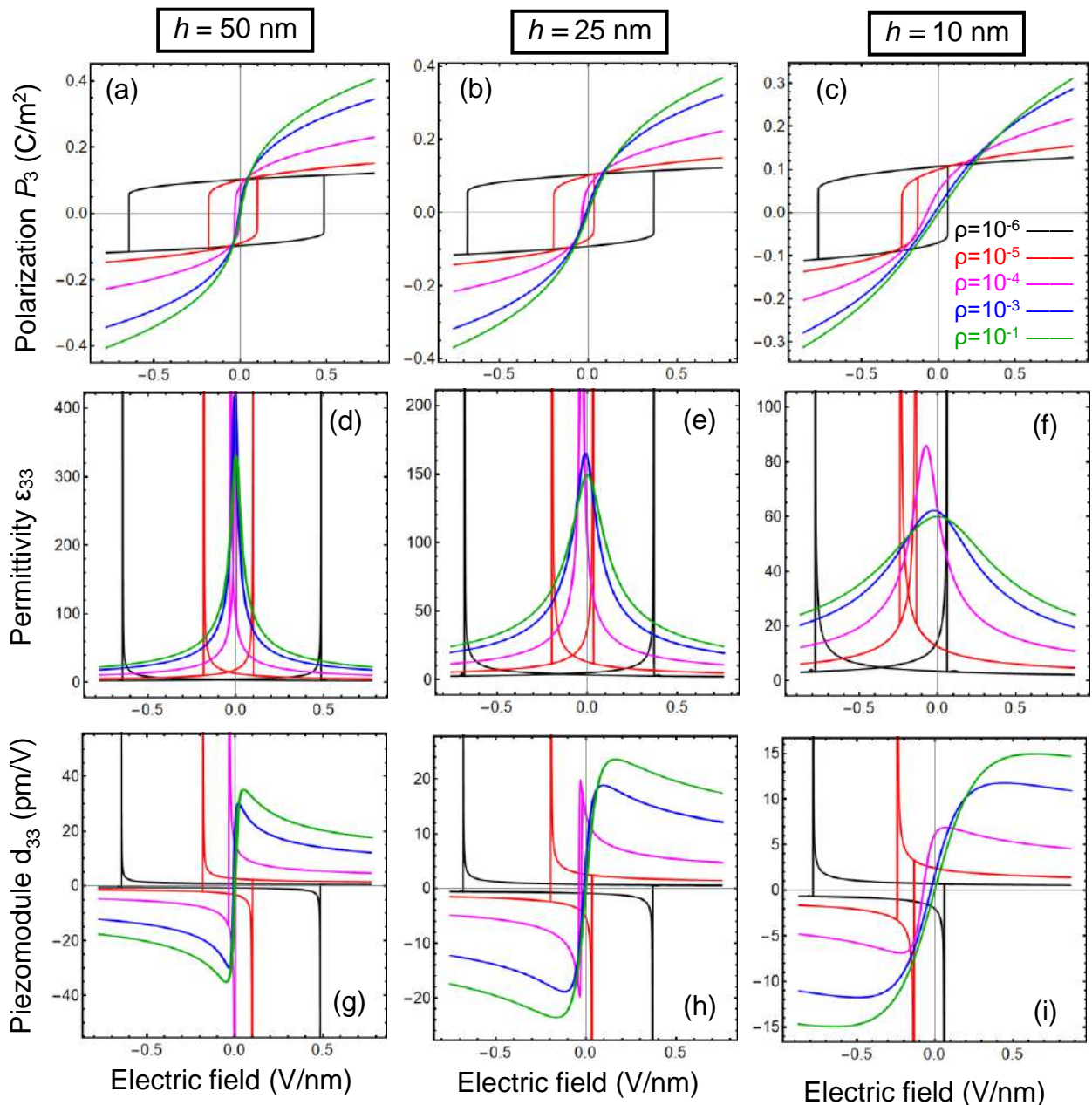


Рисунок 1.5. – Квазістатичні залежності складових поляризації P_3 (**a, b, c**), діелектричної проникності ϵ_{33} (**d, e, f**) і п'єзоелектричних коефіцієнтів d_{33} (**g, h, i**), від зовнішнього електричного поля \mathbf{E} , розраховані для багатовісних СЕ плівок завтовшки 50 нм (**a, d, g**), 25 нм (**b, e, h**) і 10 нм (**c, f, i**) за відносного парціального тиску кисню $\rho = 10^{-6}$ Т = 200 (чорні криві), 10^{-5} (червоні криві), 10^{-4} (яскраво-рожеві криві), 10^{-3} (блакитні криві), 10^{-1} (зелені криві). Інші параметри: ширина повітряного зазору $\lambda = \lambda = 2$ нм, відносна деформація неузгодження $u_m = -0.25\%$, температура 350 К. З роботи [30].

Гістерезисні петлі $P_i(E)$, $\epsilon_{i3}(E)$ та $d_{i3}(E)$ вглибині СЕ фази ($T < 300$ К) і відповідні безгістерезисні криві в параелектричній фазі ($T > 400$ К) є зсунутими

через вбудоване електричне поле, викликане поверхневими іонами. Цей зсув значно збільшується зі зменшенням товщини плівки та підвищенням температури (**Рис. 1.2-1.5**). Зсув безгістерезисних кривих є найбільш яскраво вираженим показником існування SEI фази.

На відміну від петель $P_3(E)$, подібних до паралелограмів (див. стовбці (c) на **Рис. 1.2-4**), петлі $P_1(E)$ і $P_2(E)$ мають форму метелика, що «летить» вниз (див. стовбці (a) на **Рис. 1.2-4**) і вгору (див. стовбці (b) на **Рис. 1.2-4**), відповідно. Однакові зміни абсолютних величин $P_1(E)$ і $P_2(E)$ відбуваються в протифазі, що відповідає їх нульовій сумі, $P_1(E) + P_2(E) = 0$, незалежно від товщини плівок (порівняйте стовбці (a) і (b) на **Рис. 1.2-4**). Це пов'язане із різним характером зміни напрямку цих складових під дією E : реверсування для $P_3(E)$ і повороту в різні боки для $P_1(E)$ і $P_2(E)$ (**Рис. 1.5**).

Розраховано фазові діаграми в координатах: температура - деформація ($T-u_m$) (**Рис.1.6**), відносний тиск кисню - товщина плівки ($p-h$) і температура - товщина плівки ($T-h$) (**Рис. 1.7**) та відносний тиск кисню - температура ($p-T$) (**Рис. 1.8**) для багатовісних SE плівок різної товщини та за різної ширини зазору між плівкою та електродом.

Нелінійне екранування поверхні іонами кисню веде до того, що фазові $T-u_m$ діаграми значно різняться від відомих для плівок $BaTiO_3$ [41]. Для ($T-u_m$), ($p-h$) і ($p-T$) фазових діаграм межа між SEI та параелектричною (ПЕ) фазами є незвичайно розмитою.

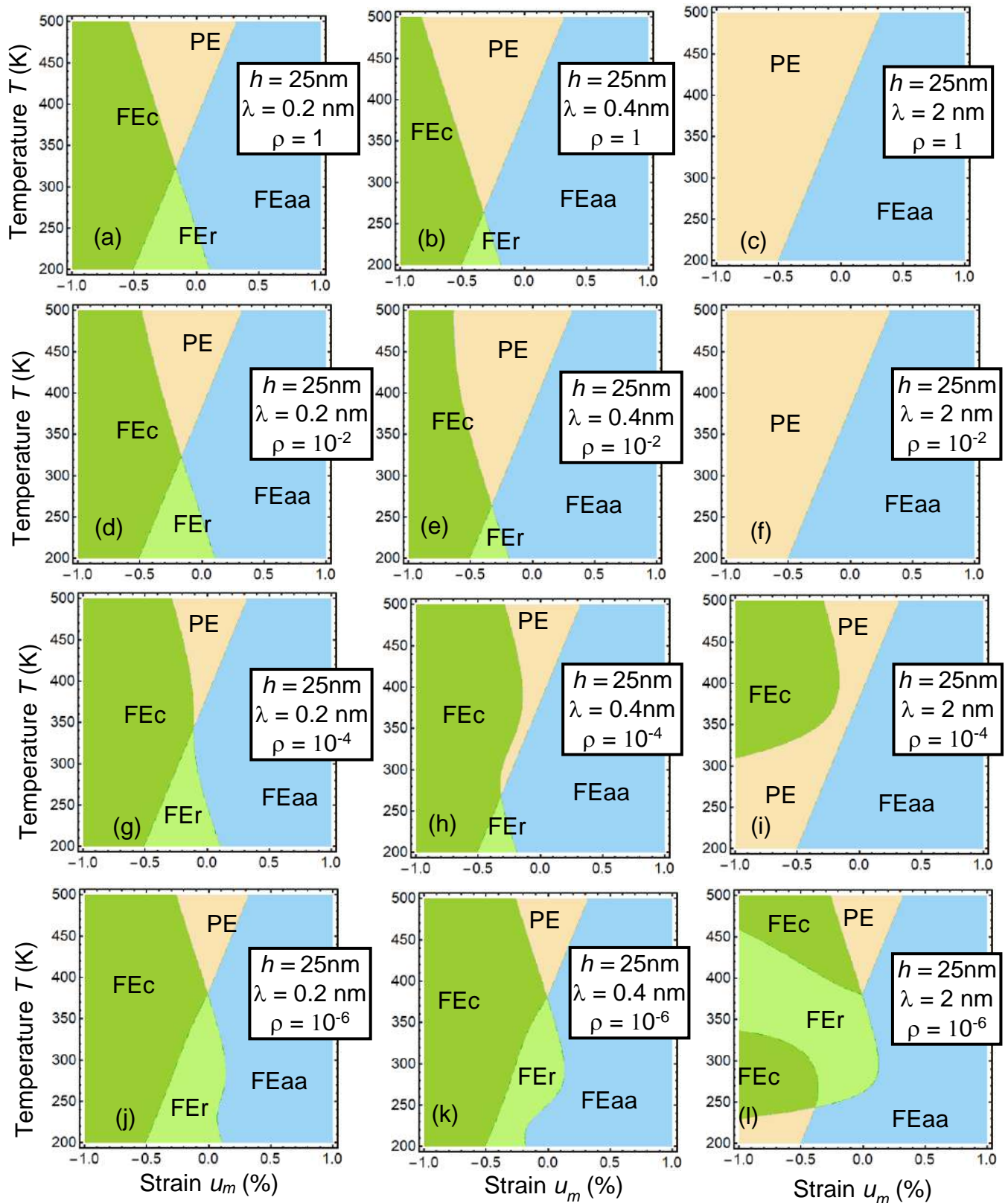


Рисунок 1.6. – Типові фазові діаграми температура T - деформація неузгодження u_m

багатовісних СЕ плівок. Величини відносного парціального тиску кисню, $\rho = 1, 10^{-2}, 10^{-4}, 10^{-6}$, і ширини зазору, $\lambda = 0.2, 0.4, 2$ нм, вказані на кожній діаграмі. Діаграми побудовано для випадку компенсації вбудованого електричного поля зовнішнім $E_{St} + E_a = 0$, енергій утворення іонів $\Delta G_1^{00} = \Delta G_2^{00} = 0.2$ еВ і для плівки завтовшки 25 нм.

Спільними рисами фазових діаграм, побудованих в координатах $T-u_m$ (**Рис. 1.6**) є:

- 1) прямолінійні межі мішаної СЕІ/ПЕ фази, розташованої між СЕс фазою (лише із оборотною складовою P_3) і СЕаа фазою (із поворотними складовими $P_{1,2}$ і без оборотної складової P_3);
- 2) криволінійна межа між СЕаа фазою і СЕг фазою із складовими $P_{1,2,3}$.
- 3) поява низькотемпературної СЕІ фази за зменшення товщини плівок і колапс низькотемпературної СЕг фази за збільшення ширини зазору плівка-електрод (розмірні ефекти).

Спільними рисами фазових ρ - T діаграм (**Рис. 1.7**) є:

- 1) прямолінійна межа між СЕІ/ПЕ фазою і СЕаа фазою без оборотної складової P_3 ;
- 2) криволінійна межа між СЕс фазою лише із складовою P_3 і СЕг фазою із складовими $P_{1,2,3}$.
- 3) колапс СЕг фази за зменшення товщини плівок (розмірний ефект).

Для фазових $T-u_m$ і ρ - T діаграм є характерною одна точка, де співіснують усі 4 стабільні СЕІ, СЕс, СЕг та СЕаа фази.

Найцікавішою особливістю фазових $T-u_m$ і ρ - T діаграм у разі широких зазорів плівка-електрод (≈ 2 нм) є поява *повторно виникаючої* СЕс фази між СЕг та СЕІ фазами для повздовжно стиснутих плівок, що походить від поверхневого екранування іонами оксигену. В цьому випадку на фазових $T-u_m$ діаграмах з'являється друга точка, де співіснують СЕІ, СЕс, СЕг та СЕаа фази. Межа між *повторно виникаючою* СЕс фазою та СЕг фазою має незвичайну форму, подібну до параболічної. Схожа U-подібна форма є характерною для перерізу фазової поверхні на тривимірних фазових діаграмах загального типу температура-параметр-концентрація для фізичних систем, зокрема, феромагнітних, із *повторно виникаючою* фазою [42].

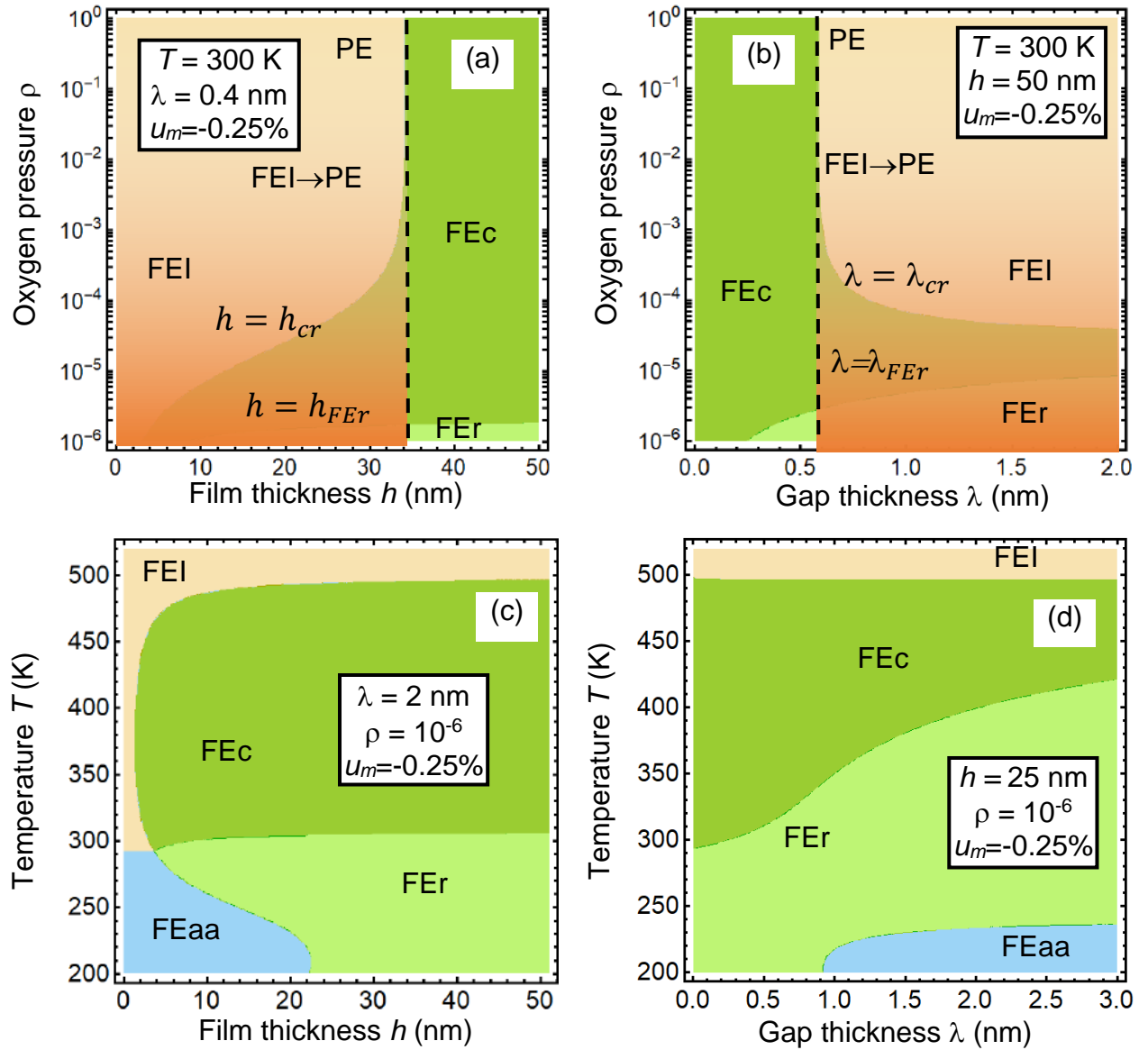


Рисунок 1.7. – Типові фазові діаграми відносний парціальний тиск кисню - товщина плівки (ρ - h) (a), відносний парціальний тиск кисню - ширина зазору (ρ - λ) (b), температура - товщина плівки (T - h) (c) і температура - ширина зазору (T - λ) (d) багатовісних СЕ плівок. Величини T , ρ , h та λ вказані на кожній діаграмі. Відносна деформація неузгодження $u_m = -0.25\%$.

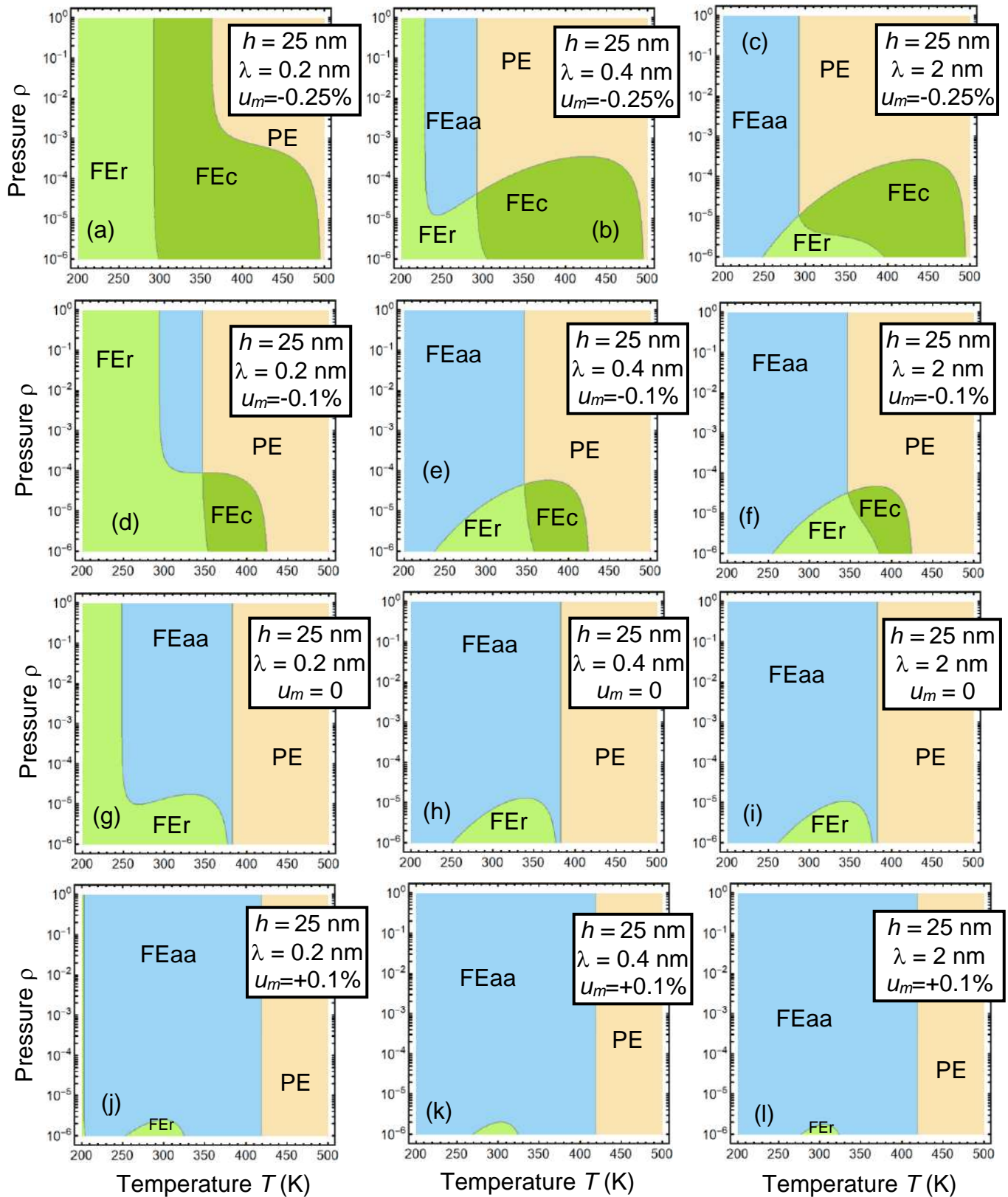


Рисунок 1.8. – Типові фазові діаграми відносний парціальний тиск кисню - температура (ρ - T)

багатовісних СЕ плівок. Величини деформації неузгодження $u_m = -0.25, -0.1, 0, +0.1$ і ширини зазору, $\lambda = 0.2, 0.4, 2$ нм, показані на кожній діаграмі. Діаграми побудовано для випадку компенсації вбудованого електричного поля зовнішнім $E_{Sl} + E_a = 0$, енергій

утворення іонів $\Delta G_1^{00} = \Delta G_2^{00} = 0.2$ еВ і для плівки завтовшки 25 нм.

1.4. Висновки до розділу 1

Використовуючи підхід Ландау-Гінзбурга-Девоншира та чисельне моделювання, встановлено вплив деформації невідповідності та поверхневих екрануючих зарядів, роль флексоелектричного ефекту і електрострікції у СЕ плівки з деформацією невідповідності, викликаною підкладкою.

Завдяки електрострікції, величина і знак деформації невідповідності критично впливають на доменну структуру, забезпечуючи залежні від неузгодження фази з різними компонентами поляризації. У той час як досить сильні стискаючі деформації невідповідності сприяють ромбічній фазі з трьома напрямками поляризації, сильні невідповідності при розтягуванні індукують лише компоненти поляризації в площині. Поверхнєве екранування обумовлює існування замикаючих доменних структур і підтримує однодоменний стан.

Флексоелектричний ефект виявляє слабкий вплив на фазову діаграму багатовісних СЕ у порівнянні з фазовою діаграмою одновісних СЕ. Однак його вплив стає значним у випадку топологічних доменних станів типу скірмайонів, спонтанно утворених біля поверхні плівки при стискаючій деформації невідповідності. Зокрема, спільний вплив деформації невідповідності, поверхневих екрануючих зарядів і температури може перевести тонку сегнетоелектричну плівку в ряд різних полярних і структурних станів, при цьому роль флексоелектричного ефекту є яскраво вираженою для топологічно завихрених структур.

Запропоновано і реалізовано опис полярних властивостей та доменної структури багатовісної СЕ плівки у рамках феноменологічного підходу ЛГД-СХ, який можна використовувати для розгляду модельних експериментів, потрібних для прогнозованого вдосконалення матеріалів. Отримані результати вказують декілька можливостей керування появою, виглядом та особливостями сегнетоелектричного, діелектричного та п'єзоелектричного гістерезису у багатовісних СЕ плівках, покритих поверхневими іонами: зміною власне концентрації іонів за допомогою парціального тиску, вибором плівки відповідної або змінної товщини, вибором величини і знаку деформації неузгодження, що

можливо, наприклад, за використання гнучкої полімерної підкладки, а також вибором товщини зазору між плівкою і електродом.

РОЗДІЛ 2. ВПЛИВ ЕКРАНУВАННЯ СПОНТАННОЇ ПОЛЯРИЗАЦІЇ НА КООПЕРАТИВНУ ДИНАМІКУ ЗАРЯДЖЕНИХ ДЕФЕКТІВ ТА ДОМЕННОЇ СТРУКТУРИ У ТОНКИХ ПЛІВКАХ СЕГНЕТО- ТА АНТИ- СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ

2.1. Формулювання завдання

Використовуючи підхід Ландау-Гінзбурга-Девоншира-Кіттеля, Стефенсона-Хайленда, електростатику, теорію пружності та чисельне моделювання, електростатику, теорію пружності та чисельне моделювання, дослідити вплив на полярні властивості та доменну структуру поверхневих екрануючих зарядів у тонких сегнетоелектричних та антисегнетоелектричних плівках. Встановити вплив екранування спонтанної поляризації на кооперативну динаміку поверхневих заряджених дефектів (іонів, вакансій, електронів) та доменної структури у тонких плівках сегнето- та анти-сегнетоелектриків.

2.2. Стан питання

Для великої групи кристалічних структур, що була названа антисегнетоелектриками (АСЕ) [43], характерним є існування в елементарній комірниці протилежно спрямованих диполів з нульовим повним дипольним моментом [44, 45, 46]. Головною ознакою АСЕ є сильна діелектрична аномалія поблизу температури Кюрі T_C , що є подібним до сегнетоелектриків (СЕ). На відміну від СЕ, зовнішнє електричне поле E не збільшує, а зменшує T_C АСЕ і може викликати сегнетоподібний стан нижче T_C . Для АСЕ петлі поляризації - поле, $P(E)$, з подвійним гістерезисом подібні до петель СЕ з фазовим переходом 1-го роду вище T_C , коли СЕ стан індукується зовнішнім електричним полем [44-46].

Відсутність стабільної поляризації при $E = 0$ робить АСЕ менш привабливими, ніж СЕ з точки зору застосувань, принаймні для пристроїв на основі перемикування поляризації [44]. Разом із цим, у порівнянні із СЕ, величина

запасеної енергії АСЕ є набагато більшою, а втрати енергії меншими, оскільки АСЕ, на відміну від СЕ, мають подвійну петлю із відносно вузьким гістерезисом, а також менші величини залишкової поляризації [43]. Це робить АСЕ матеріали і плівки на їх основі перспективними для застосувань як базових матеріалів потужних імпульсних конденсаторів в сучасній електроніці (див., напр., [47, 48]).

Ефективне керування як полярним станом СЕ, так і АСЕ може бути досягнуте шляхом подачі зовнішньої напруги на полярно активну плівку через тонкий повітряний зазор між поверхнею плівки та струмопровідним зондом п'єзоелектричного силового мікроскопу (ПСМ) [49]. Така ситуація часто розглядається за допомогою так званої моделі "мертвого шару" [50], основаної на концепції фізичного зазору [51], яка постулює наявність тонкого несегнетоелектричного шару або зазору, що відокремлює сегнетоелектричну поверхню від електрода. Однак наближення мертвого шару не може дати реалістичного детального пояснення процесу екранування на відкритих поверхнях СЕ, де іонна адсорбція нерозривно пов'язана із поверхневими електрохімічними процесами [52, 53, 54].

Раніше було продемонстровано можливість ефективного керування полярним станом надтонких СЕ перовськітних плівок у рівновазі з хімічним середовищем, яке постачає іонізовані частки (позитивні чи негативні) для компенсації поляризаційного зв'язаного заряду на поверхні СЕ [18-21]. Модифікований підхід Стефенсона і Хайленда (СХ) у поєднанні із термодинамічним розглядом Ландау-Гінзбурга-Девоншира (LGD) нещодавно був використаний для аналітичного опису термодинаміки та кінетики у разі тонкого повітряного зазору між поверхнею СЕ, покритою іонами, та зондом ПСМ [26-29]. Надбанням [26-29] є висунута концепція і з'ясування властивостей мішаного сегнето-іонного (СЕІ) стану, що є результатом нелінійної електростатичної взаємодії між сегнетоелектричними диполями та екрануючими іонами, густина поверхневого заряду яких підпорядковується ізотермі адсорбції Ленгмюра.

З огляду на різницю полярних властивостей СЕ і АСЕ стану [44-46] зрозуміло, що в порівнянні із СЕ системами з індукованим СЕІ станом, АСЕ системи могли б виявити власну оригінальну динаміку поляризації та взаємодії поверхневого заряду через наявність СЕ-подібного індукованого антисегнето-іонного (АСІ) стану.

У цьому розділі звіту представлено результати [55, 56] теоретичного опису впливу густини поверхневого іонного заряду (пропорційного парціальному тиску кисню в розглянутому випадку) на взаємопов'язані полярні та антиполярні стани, характеристики реверсування їх поляризації та фазові діаграми тонких плівок СЕ, АСЕ та АСІ.

2.3. Основні результати та їх аналіз

Для опису полярного та антиполярного (кіттєлівського) дальнього впорядкування в тонких плівках АСЕ було використано 2-4-6 термодинамічний потенціал ЛГД для двох полярних підрешіток у поєднанні з підходом СХ. Теоретичне формулювання постановки задачі та деталі розрахунків наведено в наших роботах [55, 56] та математичних додатках до них. Схеми розглянутої системи наведені на Рис.2.1. Вона складається з нижнього електрода, тонкої СЕ або АСЕ плівки, шару поверхневих іонів із щільністю заряду $\sigma(\phi)$, надтонкої поверхні плівки, що розділяє зазор, та верхнього електрода. Товщина плівки h , товщина зазору λ .

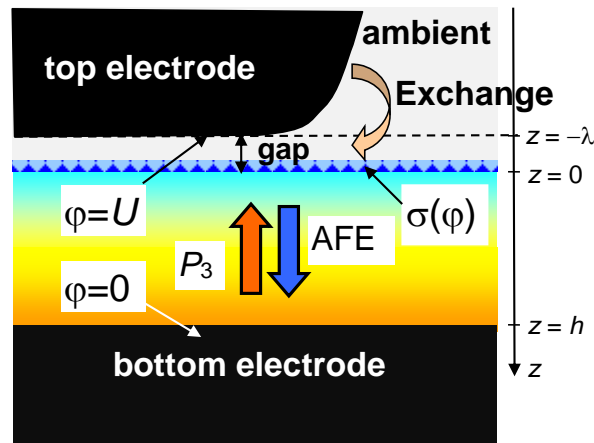


Рисунок 2.1. - Схема розглянутої системи, що складається з нижнього електрода, тонкої CE або ACE плівки, шару поверхневих іонів із щільністю заряду $\sigma(\phi)$, надтонкої поверхні плівки, що розділяє зазор, та верхнього електрода. Товщина плівки h , товщина зазору λ . З роботи [55].

Були розраховані залежності енергетичного рельєфу (контурні карти) вільної енергії (F_{AP}) в від полярного (P) та антиполярного (A) параметрів порядку за різних значень поверхневої густини іонного заряду (при відносному парціальному тиску кисню $10^{-6} \leq \rho \leq 10^4$ у. о.) в інтервалі температур ($200 \leq T \leq 500$) К, а також відповідні статичні залежності $P(E)$ і $A(E)$ від електричного поля, зміни квазістатичних і динамічних залежностей $P(E)$ за змін відносної частоти в діапазоні $0,3 \leq \omega \leq 100$ одиниць, нормованих на час релаксації поляризації (час Халатнікова). Вибраний інтервал температур включає області ACE фази ($T \ll T_P$), співіснування ACE-CE фаз ($T_P < T < T_A$) та параелектричної (ПЕ) фази ($T > T_A$) (для PbZrO_3 , $T_P \approx 460$ К, $T_A \approx 490$ К).

Для $T \ll T_P$ на картах F_{AP} є дві відносно глибокі рівні F_A -ями (при $A = \pm A_S$ і $P = 0$) і дві дуже неглибокі рівні F_P -ямки (при $P = \pm P_S$ і $A = 0$), розділені між собою чотирма сідлами (**Рис. 2.2**).

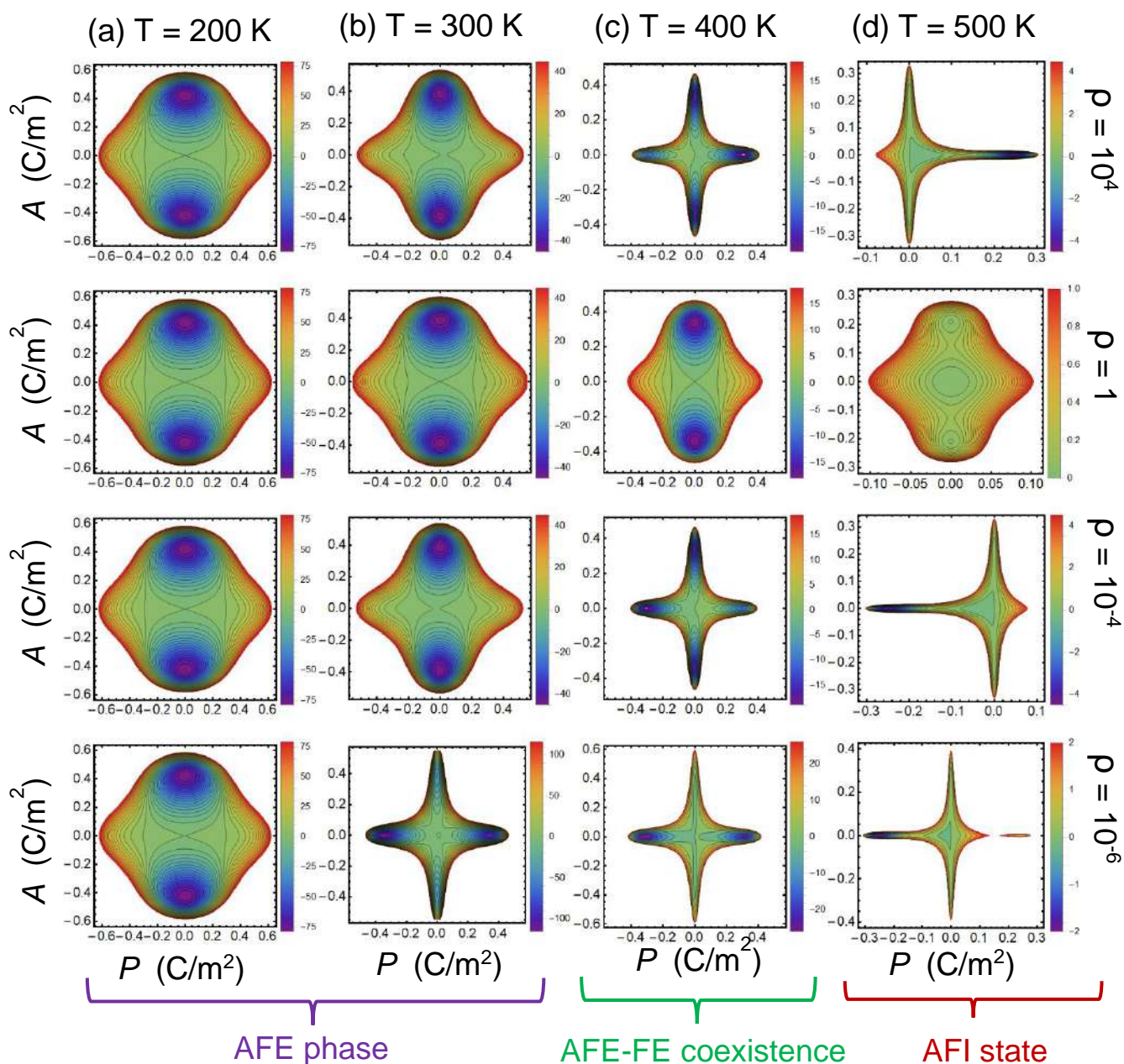


Рисунок 2.2. – Рельєф вільної енергії як функції поляризації (P) і антиполяризації (A), розраховані для температур $T = 200, 300, 400$ і 500 K [стовбці (a), (b), (c) і (d)], і відносного парціального тиску кисню $\rho = 10^4, 1, 10^{-4}, 10^{-6}$ [рядки], що вказані для кожного з стовбців і рядків. Для кольорових шкал енергії використані відносні одиниці. Товщина АСЕ плівки $h = 50$ нм, ширина щілини $\lambda = 2$ нм, енергії утворення іонів $\Delta G_1^{00} = \Delta G_2^{00} = 0.2$ еВ. З роботи [55].

За збільшення температури T для $\rho = 1$ контурні карти F_{AP} зберігають свою округлену ромбоподібну форму до $T > T_A$, але для $\rho = 10^{-4}$ та $\rho = 10^4$ форма карт змінюється від округлої ромбоподібної до хрестоподібної симетричної відносно $P = A = 0$ в околі T_P , а потім до хрестоподібної асиметричної відносно $P = 0$ при T

$> T_A$. Для $\rho = 10^{-4}$ та $\rho = 10^4$, в інтервалі $T_P < T < T_A$, глибини F_A -ям і F_P -ямок стають майже однаковими, і тому стабільні полярні та антиполярні стани стають рівноімовірними в цьому T -інтервалі. Для $\rho = 1$ за збільшення T , глибина F_A -ям значно зменшуються, коли температура наближається до T_P . Для $T > T_A$, при $\rho = 0$, енергія F_{AP} стає позитивною, і тому полярні та антиполярні стани стають метастабільними; для $T \gg T_A$ у глибокій ПЕ фазі F_{AP} -ямки повністю зникають. Однак для $T > T_A$ та $\rho = 10^{-4}$ і $\rho = 10^4$ одна з двох F_P -ямок при $P < 0$ і $P > 0$, відповідно, зберігається, що вказує на наявність АСІ стану в ПЕ околі T_A .

Показано, що дефіцит іонного заряду при $\rho \ll 1$ або його надлишок при $\rho \gg 1$, що призводить до зміни енергетичного рельєфу, впливає на особливості залежностей статичних поляризації $P(E)$ і антиполяризації $A(E)$ (**Рис. 2.3**), а також динамічної поляризації $P(E)$ (**Рис. 2.4**) від зовнішнього електричного поля E .

Розгляд отриманих результатів у рамках висновків Vaudry et al. [57], щодо послідовності фаз, керованих деформацією, у плівках $PbZrO_3$, показує новий спосіб побудови багаторозрядної енергонезалежної пам'яті з довільним доступом (NRAM) на основі плівок АСЕ, покритих контрольованим поверхневим іонним зарядом, AFI NRAM.

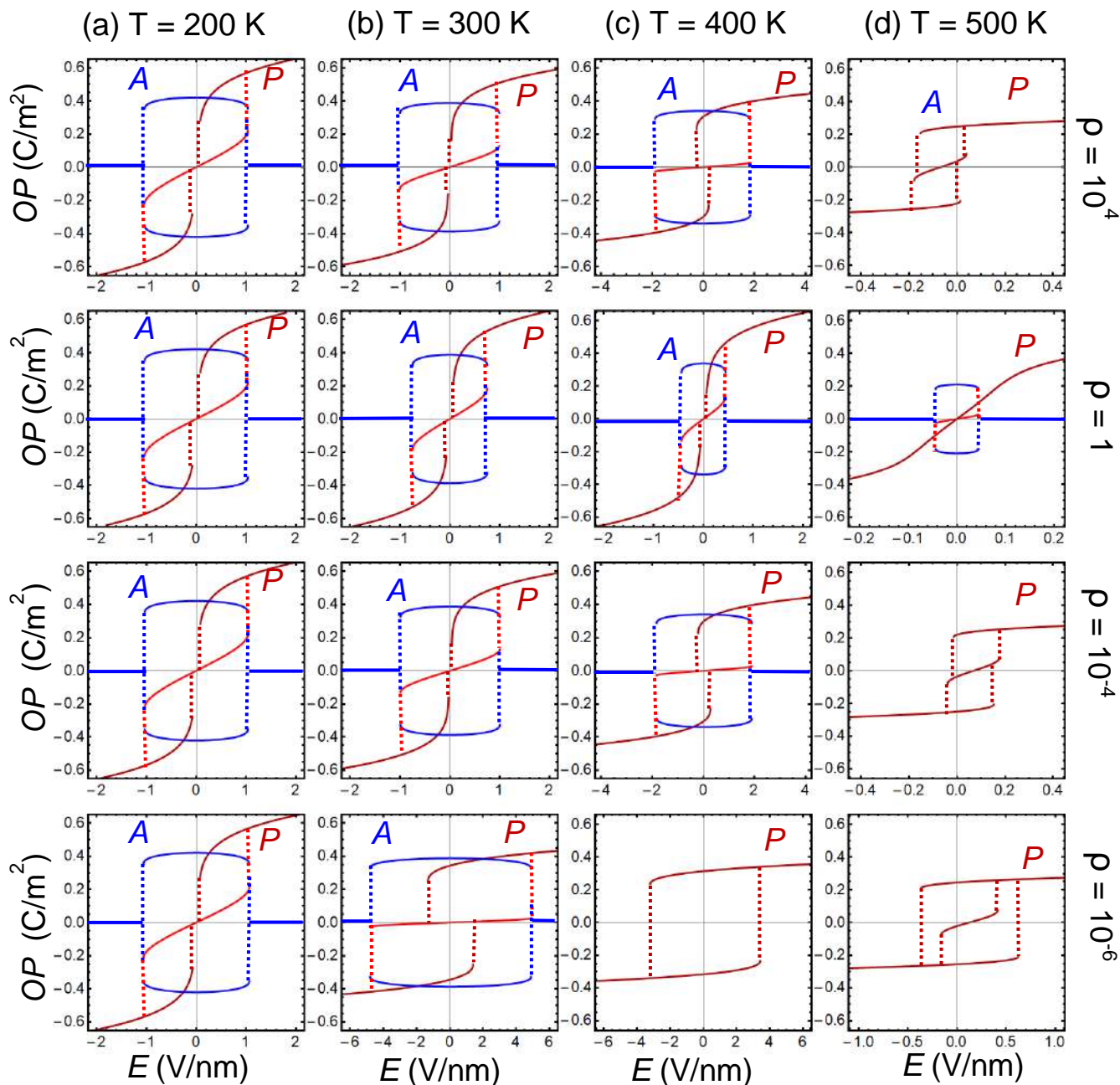


Рисунок 2.3. – Статичні залежності параметрів порядку (OP) – антиполяризації A (суцільні блакитні криві) і поляризації P (суцільні червоні і коричневі криві) від електричного поля

$E = \frac{U}{h}$, розраховані для температур $T = 200, 300, 400$ і 500 К [стовбці (a), (b), (c) і (d)], і

відносного парціального тиску кисню $\rho = 10^4, 1, 10^{-4}, 10^{-6}$ [рядки], що вказані для кожного

з стовбців і рядків. Пунктирні вертикальні лінії показують термодинамічні переходи між

різними полярними та неполярними станами.

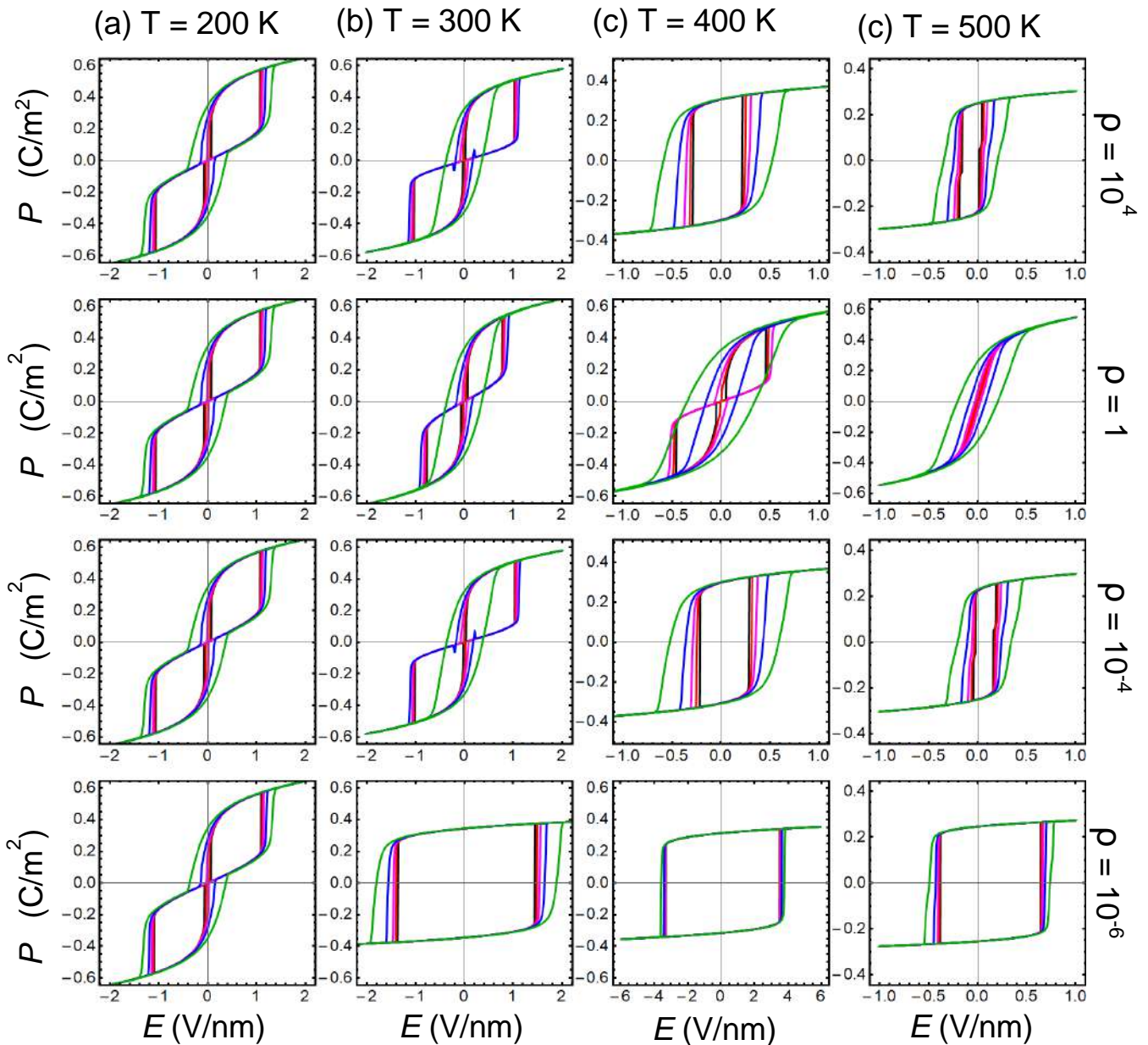


Рисунок 2.4. – Гістерезисні петлі і криві поляризації $P(E)$, розраховані для безрозмірних частот $w = 0.3$ (чорні), 3 (червоні), 10 (яскраво-рожеві), 30 (блакитні) і 100 (зелені) і температур $T = 200$ К, 300 К, 400 К і 500 К [стовбці (a), (b), (c) і (d), відповідно] і відносного парціального тиску кисню $\rho = 10^4, 1, 10^{-4}, 10^{-6}$ [рядки], що вказані для кожного з стовбців і рядків.

$$\text{рядків. Електричне поле } E = \frac{U_0}{h} \sin(\omega t), \text{ і } w = \frac{\omega \Gamma_P}{2|a_p|}.$$

За нижчих T і вищих ρ (**Рис. 2.3а**) статичні петлі $A(E)$ мають лінзоподібну форму, статичні петлі $P(E)$ є подвійними гістерезисними з вузькою лінійною міжгістерезисною ланкою, і обидві $A(E)$ та $P(E)$ петлі симетричні щодо E - і A, P -осей. Зменшенню величини $A(E)$ при полях E менших за критичне поле E_c

відповідає зростання $P(E)$ при збільшенні E . При $E = E_c$ величина $A(E)$ стрибком прямує до нуля, а $P(E)$ стрибком збільшується (**Рис. 2.3**). Це показує, що антиполяризація A більше не існує для $E > E_c$ і відповідає переходу від АСЕ стану з антипаралельною конфігурацією спонтанних диполів до СЕ стану з їх паралельною орієнтацією в обох підрешітках. Форма статичних петель $A(E)$ залежить від T і p набагато слабше, ніж форма петель $P(E)$. Деталі перетворення форми статичних петель $A(E)$ та $P(E)$ за збільшення температури та зміни відносного парціального тиску кисню p полягають у наступному:

1. Для $p \leq 1$ в АСЕ фазі ($T < T_p$), зміни форми статичних петель $A(E)$ та $P(E)$ в основному полягають у зменшенні E_c та величини розмаху A і P .
2. Для $p \ll 1$ петля $A(E)$ зникає в інтервалі $350 \text{ К} < T < T_p = 460 \text{ К}$ при деякій температурі, що знижується від $\approx 450 \text{ К}$ при $p = 10^{-4}$ до $\approx 350 \text{ К}$ при $p = 10^{-6}$.
3. Для $p = 10^{-4}$ подвійні петлі $P(E)$ перетворюються на петлі із тонкою перетяжкою замість лінійної між-гістерезисної ланки в околі $E = 0$. Ця перетяжка значно розширюється в інтервалі $T_p < T < T_A$.
4. Для $p = 10^{-6}$, за збільшення T , статична низькотемпературна подвійна петля $P(E)$ з вузькою перетяжкою перетворюється в околі кімнатних T на петлю $P(E)$ з підвищеним E_c , широкою перетяжкою і 3-ма стабільними P -станами (в залежності від протоколу зміни E в околі $E = 0$), а потім при $T \leq T_p$ на СЕ-подібну одинарну петлю $P(E)$ з 2-ма стабільними P -станами. Ці СЕ-подібні одногістерезисні петлі $P(E)$ відповідають АСІ стану, оскільки дефіцит поверхневих іонів підтримує СЕ поляризацію і пригнічує антиполяризаційний АСЕ порядок.

Для $T \geq T_A$ зменшення значення p від 1 до 10^{-6} призводить до появи помітного зсуву статичних петель $P(E)$ відносно осі P в бік позитивного E -поля (**Рис. 2.3d**), що відповідає позитивному вбудованому електричному полю E_{SI} через дефіцит поверхневих іонів. Зсув петель $P(E)$ зростає зі зменшенням p нижче 10^{-4} і збільшенням T вище $T_p = 460 \text{ К}$. Для $p = 10^{-4}$ петлі $P(E)$ є зміщеними в бік негативного E -поля, оскільки E_{SI} є негативним через надлишок поверхневих

іонів у випадку. Для $\rho = 1$ за всіх температур в інтервалі (200-500) К петлі $P(E)$ є незміщеними (див. **Рис. 2.3**), що відповідає $E_{SI} = 0$ у цьому випадку.

Деталі перетворень форми квазістатичних та динамічних петель $P(E)$, наведені на **Рис.2.3** і **2.4**, за збільшення температури полягають у наступному:

1. Для ρ від 1 до 10^{-4} та при відносно низьких частотах $\omega \leq 10$ форма квазістатичної петлі $P(E)$ безперервно змінюється від подвійної петлі в АСЕ фазі до одинарної СЕ-подібної петлі в АСІ стані в околі T_A .
2. Для $\rho = 10^{-6}$ подвійна петля $P(E)$ перетворюється на одинарну петлю $P(E)$ вже при $T \approx 250$ К через дефіцит поверхневих іонів.
3. Для $\rho = 1$ у ПЕ фазі ($T > T_A = 490$ К) петля $P(E)$ поступово деградує до зміщеної безгістерезисної кривої $P(E)$ з підвищенням температури набагато вище T_A .

Збільшення частоти в діапазоні $30 \leq \omega \leq 100$ перетворює динамічну подвійну АСЕ-подібну петлю $P(E)$ у петлю із перетяжкою, а потім в одинарну $P(E)$ петлю, подібну до СЕ, що є динамічним ефектом.

Як квазістатичні, при $\omega \leq 10$, так і динамічні, при $\omega \geq 30$, петлі $P(E)$ при $\rho < 1$ є дещо зміщеними в бік позитивного E -поля (**Рис. 2.4c,d**). Цей зсув пропорційний позитивному вбудованому електричному полю E_{SI} зростає зі зменшенням ρ нижче 10^{-4} і підвищенням T вище 400 К через дефіцит поверхневих іонів. Криві $P(E)$ для $\rho = 10^4$ зміщуються в бік негативного E -поля, оскільки у цьому випадку E_{SI} є негативним через надлишок поверхневих іонів.

Для з'ясування наслідків чергування фаз за різної густини заряду поверхневих іонів були розраховані та проаналізовані фазові діаграми «відносний тиск кисню - температура (ρ - T)» для плівки завтовшки 8 нм і ширині повітряного зазору між плівкою і електродом 2 нм (**Рис. 2.5**).

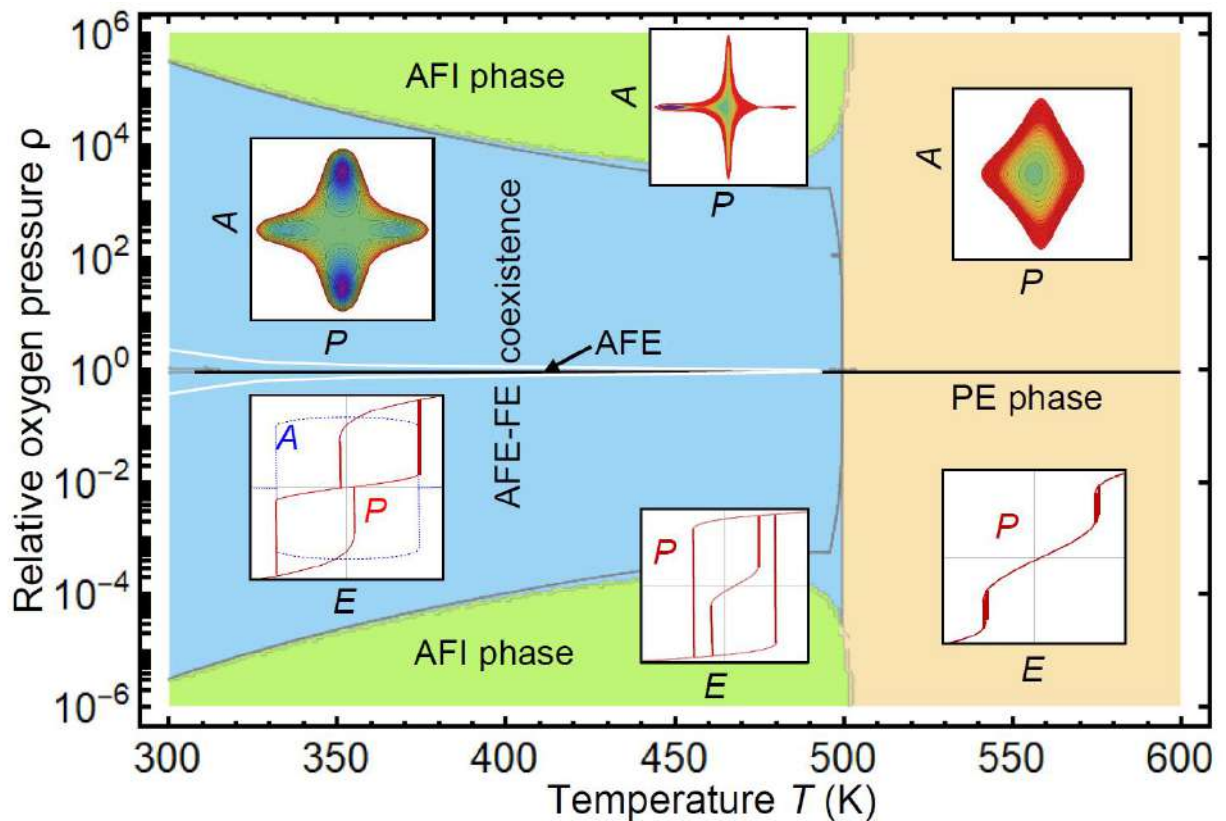


Рисунок 2.5. – Фазова діаграма тонкої плівки ACE в залежності від температури T та відносного парціального тиску кисню ρ . Антисегнетоелектрична (AFE) фаза, яка співіснує зі слабкою сегнетоелектричною (FE) фазою, сегнетоелектрик-подібною антифероїонною (AFI) фазою та електретоподібною параелектричною (PE) фазою. Карти вільної енергії при $E=0$ (верхні вставки) та залежність параметра порядку від статичного E -поля (нижні вставки) розраховуються в кожній фазі для відносного парціального тиску кисню $\rho = 10^{-6}$. З роботи [55].

2.4. Висновки до розділу 2

Використовуючи підходи Ландау-Гінзбурга-Девоншира-Кіттеля і Стефенсона-Хайленда, електростатику та чисельне моделювання, встановлено вплив екранування спонтанної поляризації на кооперативну динаміку поверхневих заряджених дефектів (іонів, вакансій, електронів) полярні властивості та доменну структуру у тонких плівках сегнето- та антисегнетоелектриків.

Результати моделювання вказують на можливість вибору позиції на фазовій діаграмі, що відповідає $P(E)$ петлі потрібного типу, шляхом зміни

температури і густини іонів екранування (через парціальний тиск кисню у розглянутому випадку). Відтак, є можливою зміна параметрів $P(E)$ петлі, тобто мінімізація (або максимізація) міжгістерезисної ланки і площі гістерезису, що відповідає максимізації (або мінімізації) запасених та втрачених значень енергії.

РОЗДІЛ 3. МЕТОДИКА ПІДГОТОВКИ РІЗНИХ ТИПІВ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ ЇХ СПЕКТРІВ РАМАНІВСЬКОГО РОЗСІЮВАННЯ ТА ІЧ ПОГЛИНАННЯ

3.1. Формулювання завдання

Відпрацювати методику підготовки різних типів сегнетоелектриків для вимірювання їх спектрів Раманівського розсіювання та ІЧ поглинання.

3.2. Структура SBT та SBTN плівок

В останні роки значно зросла кількість досліджень, спрямованих на розробку сегнетоелектричної енергонезалежної пам'яті з довільним доступом (Ferroelectric random access non-volatile memory, FeRAM) [58]. FeRAM має ряд переваг серед інших різновидів пам'яті: висока швидкість читання-запису, велика кількість циклів перезапису, тривалий час зберігання інформації та низька напруга живлення. Ключовим етапом технології FeRAM є отримання сегнетоелектричних конденсаторних структур. На ранніх етапах як найбільш ймовірний сегнетоелектричний матеріал для FeRAM розглядався цирконат-титанат свинцю (PZT) із загальною формулою $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. Нарівні з безліччю переваг цього сегнетоелектричного матеріалу також наявні й суттєві його недоліки. Головним недоліком PZT є низький опір втомі. Плівки PZT значно знижують кількість заряду, що накопичується після 10^6 - 10^8 циклів переполяризації [59].

Таким чином надалі дослідження зосередилися на альтернативних сегнетоелектричних матеріалах на основі вісмутвмісних перовскітних структур, до яких, зокрема, відноситься танталат стронцію-вісмуту (SBT) з формулою $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$. Такі матеріали привертають дедалі більшу увагу, оскільки на відміну від PZT вони мають високі втомні характеристики (10^8 - 10^{12} циклів читання/запис), що важливо при виготовленні FeRAM [60].

Граткова структура SBT представляє собою двошарову структуру Аурівілліуса з $m = 2$, яка складається з поперемінно розташованих шарів

(Bi_2O_2)²⁺ й шарів перовскіту (SrTa_2O_7)²⁻ з подвійними октаедричними одиницями TaO_6 (див. **Рис. 3.1** з роботи [61]). При кімнатній температурі кристалічна структура SBT є орторомбічною з просторовою групою $A2_1am$ [62]. Такий тип кристалічної структури визначає покращенні характеристики надійності (таких як втома, утримання та відбиток). Інші привабливі особливості сегнетоелектричного матеріалу SBT в порівнянні з PZT – це низька напруга / низьке енергоспоживання та масштабуючий потенціал.

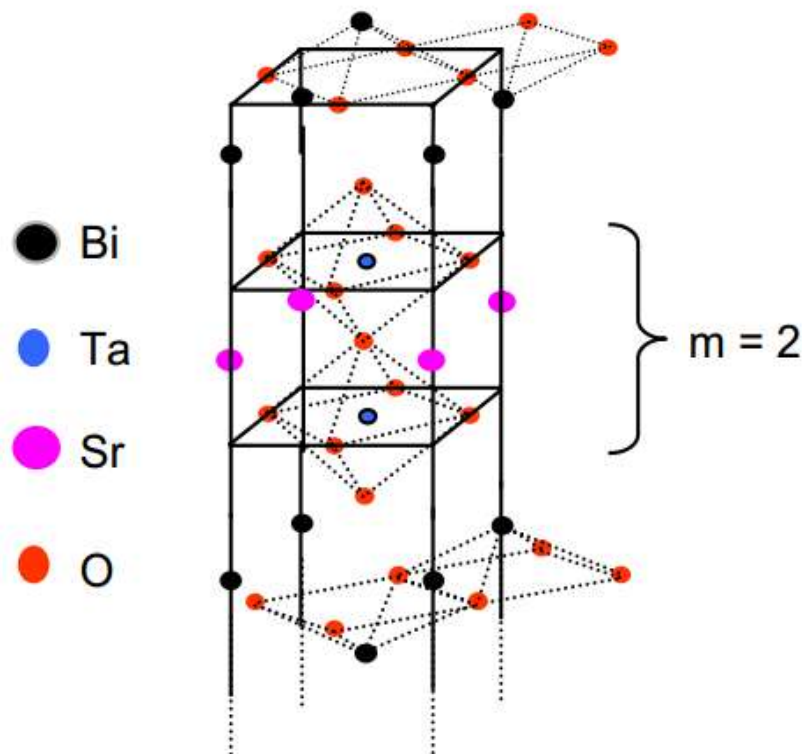


Рис. 3.1 – Половина елементарної комірки SBT

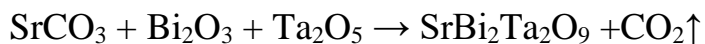
В свою чергу висока температура формування сегнетоелектричної фази SBT (більш ніж 1020 K) створює значні ускладнення під час виготовлення FeRAM високої щільності [63]. Випаровування вісмуту при високій температурі спікання змінює стехіометрію, щільність кераміки, що в свою чергу впливає на її електричні властивості. У літературі є кілька повідомлень про синтез SBT кераміки високої щільності (>95% від теоретичної щільності) та шляхи подолання випаровування вісмуту [64, 65]. Повідомлялося, що в системі SBT дефіцит стронцію та надлишок вісмуту (шляхом введення Bi в місці Sr)

призводить до посилені сегнетоелектричних властивостей [66, 67]. Також останні дослідження показали, що леговані ніобієм плівки SBT (SBTN) характеризуються меншою температурою відпалу (до 873 К), кращими сегнетоелектричними властивостями і мають вищі значення залишкової поляризації та температури Кюрі T_c ніж SBT [68, 69].

3.3. Методика отримання SBT та SBTN плівок

Для отримання як SBT, так і SBTN в даний час використовуються в основному три методи [70]: магнетронне напилення, нанесення за допомогою імпульсного лазерного випромінювання та золь-гель метод.

Твердофазні реакції вимагають тривалу високотемпературну обробку для забезпечення достатньою енергією взаємодії сполук металів один з одним. Цей процес може призвести до утворення гетерогенних структур та втрати летючих компонентів, наприклад, оксиду вісмуту, що призводить до зміни стехіометрії та погіршенню властивостей кінцевого матеріалу. Нижче наведений приклад одержання $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ та $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_9$ за маршрутом твердофазних хімічних реакцій:



коли відбувається часткове заміщення Ta_2O_5 на Nb_2O_5 рівняння можна представити у вигляді:



Натомість, переваги золь-гель методу для синтезу SBT/ SBTN -плівок полягають у наступному [71]:

- невисока температура обробки сегнетокераміки, що забезпечує формування фази перовскіту, яка може бути знижена за рахунок первинної взаємодії вихідних компонентів у золі;

- простота нанесення плівкоформуєчого розчину такими способами, як занурення, центрифугування, аерозольне розпилення, що не потребує залучення складного оснащення;

- формування плівок SBT/ SBTN високої якості на підкладках великої площі за відносно низької вартості технологічного процесу.

Загалом золь-гель метод добре сумісний з основними процесами класичної технології отримання більшості наноструктур, що широко використовуються в сучасних електронних пристроях.

Також на формування наноструктури SBT/ SBTN - плівок впливає як склад золю (використання органічних або неорганічних сполук металів чи їх суміші, а також природа розчинників та наявність хелатуючих добавок), так і природа субстрату для нанесення плівки [72]. Встановлено, що найбільш близьким до еталонного стехіометричного складу та більш рівномірним розподілом зерен за розмірами (50 – 100 нм) характеризуються SBT-плівки, отримані на поверхні платини, що пов'язано з впливом на структуру SBT-плівки на кремнії, що утворився в результаті термічної обробки оксидного підшару, що не має кристалічної структури. Винятково важливими є дослідження впливу температурного режиму випалу на кристалічну структуру сегнетоелектричних наночастинок, який в свою чергу визначає їх кінцеві властивості.

3.4. Підготовка зразків до експерименту

Ми досліджували плівки із загальною формулою $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT-плівки) та $\text{SrBi}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_9$ (SBTN-плівки), які були синтезовані золь-гель методом. Вихідним продуктом для приготування золю та подальшого формування шару сегнетоелектрика $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$ був 0/01 моль/л розчин неорганічних солей металів (танталу, ніобію та хлоридів рідкоземельних елементів, нітрати вісмуту та стронцію в толуолі). Плівки були нанесені на пластини монокристалічного кремнію з платиновим підшаром методом центрифугування (від 800 до 1500 об/хв) протягом 2-5 секунд. Органічний розчинник видаляли багатоступеневим сушінням при підвищенні температури від 80 до 350°C протягом 6 хв. Для досягнення необхідної товщини (200-250 нм) застосовувалося пошарове нанесення золю (2-3 шари) з наступною термообробкою кожного шару

при температурі 700 °С. Відпал з метою формування структури перовскіту здійснювався за 700 до 900 °С протягом 40 хв.

3.5. Правила відбору для Раманівського розсіювання

Одним з найбільш потужних методів дослідження кристалічної структури сегнетоелектричних матеріалів є метод спектроскопії комбінаційного розсіювання (Раманівська спектроскопія) [73, 74, 75]. Цей метод базується на ефекті розсіювання світла, що виникає внаслідок зміни напрямку поширення випромінювання. Воно залежить від довжини хвилі випромінювання, розміру і форми частинок, що це випромінювання розсіюють.

Коливальні стани, що досліджуються методом спектроскопії комбінаційного розсіювання, є такими ж, що і в інфрачервоній спектроскопії. Спектроскопія комбінаційного розсіювання та інфрачервона спектроскопія є методами, які доповнюють один одного. Коливання, які сильно проявляються в інфрачервоному спектрі (сильні диполі) зазвичай слабо виявляються в спектрі комбінаційного розсіювання. У той же час, неполярні функціональні групи, що характеризуються дуже інтенсивними смугами комбінаційного розсіювання, як правило, дають слабкі інфрачервоні сигнали. У зв'язку з цим, спектроскопія комбінаційного розсіювання використовується не тільки як окремий метод, але і в поєднанні з інфрачервоною спектроскопією для отримання найбільш повного уявлення про природу зразка.

Раманівська спектроскопія кристалів (спектроскопія комбінаційного розсіювання (КР) кристалів) — це непружне розсіювання світла, коли відбувається зміна довжини хвилі розсіяного світла при взаємодії падаючого світла з речовиною, у випадку кристалів з довгохвильовими оптичними фононами розсіючого середовища. Модуль хвильового вектора оптичного фонона, що приймає участь в розсіюванні має той же порядок величини, що і модуль хвильового вектора фотона, тому спектр КР першого порядку дозволяє отримувати інформацію про довгохвильові фонони з хвильовими векторами $|\mathbf{k}| \approx 0$. Спектри ІЧ-поглинання пов'язані з переходами електронів між коливальними

рівнями молекули або кристала, а спектри КР зумовлені поляризацією електронних оболонок зовнішнім монохроматичним електромагнітним випромінюванням видимого або УФ-діапазона. КР можна розглядати як результат модуляції індукційного дипольного моменту коливанням ядер. ІЧ та КР-спектри відрізняються правилами відбору. Коливання є активним в ІЧ-спектрі, якщо при цьому коливанні відбувається зміна дипольного моменту, і воно є активним в спектрі КР, якщо при цьому коливанні відбувається зміна поляризуємості. Оскільки, нормальні коливання в кристалах і молекулах визначаються їх симетрією, то правила відбору для ІЧ-поглинання та КР-спектрів будується на основі теорії груп. При дослідженні сегнетоелектриків ці методи є взаємодоповнювальними, так як в центросиметричних кристалах коливання активні або тільки в ІЧ-спектрах, або лише в КР (правило альтернативної заборони), а в сегнетоелектричній фазі, де центр інверсії відсутній, коливання активні як в ІЧ-, так і в КР-спектрах. Хоча в деяких випадках існують коливання, які не активні ні в КР, ні в ІЧ-спектрах.

Структура перовськіту може бути представлена як тривимірна мережа BO_6 -октаєдрів, з'єднаних своїми вершинами, а порожнечі між октаєдрами займають А-катіони. Фазові переходи в кристалах сімейства перовськіту обумовлені двома ключовими механізмами: зміщенням катіонів та поворотами кисневих октаєдрів навколо різних осей вихідної високосиметричної кубічної фази. При власному сегнетоелектричному фазовому переході, зумовленому зсувом А-катіонів щодо кисневих октаєдрів, лише одна полярна оптична мода з центру зони Бріллюена дає головний внесок у температурна поведінка статичної діелектричної проникності. Наприклад, сегнетоелектричний перехід у BaTiO_3 пов'язаний зі зміщенням В-катіонів щодо кисневих октаєдрів. Інший тип спотворень у перовськітах обумовлений нестійкістю решітки щодо малих розворотів октаєдрів (ротаційні фазові переходи), обумовлених м'якими модами, що відповідають різним точкам на межі зони Бріллюена.

Структурні зміни, пов'язані з сегнетоелектричними фазовими переходами в перовськітах, як правило, обумовлені конденсацією однієї чи кількох мод.

Конкуренція ротаційних м'яких мод відповідних "чистим обертанням" жорстких октаедрів VO_6 навколо різних кристалографічних осей, та полярних м'яких мод, що відповідають зсувам А- та В-катіонів, часто призводить до складних послідовностей структурних спотворень у перовськітах.

У першому наближенні, можна вважати, що при температурі вище температури Кюрі $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ має тетрагональну симетрію матеріалу. Це відповідає $I4/mmm$ просторовій групі. У цій симетрії повинні бути активними наступні Раман та ІЧ моди [76]:

$$4A1g(R) + 2B1g(R) + 6Eg(R) + 7A2u(IR) + B2u(IR) + 8Eu(IR).$$

Нижче температури Кюрі ($T < T_c$) в SBT очікується орторомбічна симетрія, таким чином кожна мода Eg розщеплюється на $B2g + B3g$. Розщеплення, при кімнатній температурі, на дві складові повинно відповідати орторомбічному викривленню, як було виявлено у подібних сполуках, таких як: $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ та $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$.

3.6. Раман та ІЧ спектрометри та обробка спектрів

Для проведення дослідження спектроскопічними методами було виготовлено серію зразків Strontium Bismuth Tantalate (SBT) (вихідний зразок-контроль) та плівки $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$ з різним вмістом Nb (0 – 50)%. За допомогою Раман та ІЧ спектроскопії досліджувалися 3-и серії зразків, а саме плівки $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$ при температурах відпалу $T = 700$, $T = 800$, $T = 900$ °C, без та з різною концентрацією Nb (%) (див. **Рис.3.2**). Плівку SBT було обрано як вихідний зразок – контроль з яким проводили порівняння спектрів серії $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$ без ніобію та з додаванням його у концентраціях 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, відповідно при температурах: 700-900 °C.

Раманівські спектри вимірювалися за допомогою мікро-Раман спектрометра Renishaw InVia (Англія), оснащеного конфокальним оптичним мікроскопом DM2500 Leica. Для вимірювання спектрів комбінаційного розсіювання плівок $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$ відпалених при різних температурах і легуваних різним відсотком заміщуючих атомів Nb (від 10 до 50%)

використовували лазер, що працює на довжині хвилі $\lambda = 633$ нм. Обробку Раманівських спектрів виконували за допомогою програми WiRE 5.2, за допомогою якої визначали піки та розкладали смуги на складові. Усі виміри проводилися при кімнатній температурі.

Strontium Bismuth Tantalate (SBT) + Nb (0 – 50)%, chemical formulae $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$

Annealing T, °C	SBT $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	SBT+Nb(10%) $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0.9}\text{Nb}_{0.1})_2\text{O}_9$	SBT+Nb(20%) $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0.8}\text{Nb}_{0.2})_2\text{O}_9$	SBT+Nb(30%) $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0.7}\text{Nb}_{0.3})_2\text{O}_9$	SBT+Nb(40%) $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_2\text{O}_9$	SBT+Nb(50%) $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{O}_9$
700						
800						
900						

Рис.3.2. – Зовнішній вигляд досліджених 3-х серій зразків : при температурах відпалу $T = 700$, $T = 800$, $T = 900$ °C

Вимірювання ІЧ спектрів зразків було проведено на FTIR спектрометрі Vertex-70 з оптичним мікроскопом Hyperion 1000 виробництва Bruker (Німеччина). Зразки вимірювалися у геометрії відбивання (reflectance) без використання поляризаційних фільтрів; при цьому вимірний сигнал представлявся у величинах поглинання (absorbance або transmittance). Слід зазначити, що на першому етапі вимірювання проводилися за допомогою ІЧ мікроскопа Hyperion 1000, без зміни кута падіння/відбивання світла від поверхні пластин зразків. Вимірювання проводилися в базовій геометрії при кімнатній температурі (22°C) у діапазоні 700-10000 cm^{-1} . На другому етапі для розширення

діапазону до 400 cm^{-1} для детектування ІЧ смуг поглинання плівок $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$ вимірювання проводили за допомогою приставки на відбивання. Попередня обробка спектрів (видалення спектральних проявів атмосферних парів води і двоокису вуглецю, а також виправлення базової лінії) виконувалась у програмному пакеті OPUS від Bruker. Виміри ІЧ спектрів зразків проводились з розділовою здатністю 2 cm^{-1} .

3.7. Висновки до розділу 3

Сформовано правила відбору для ІЧ та Раман спектроскопії для серії $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$ без ніобію та з додаванням його у концентраціях 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, відповідно при температурах: 700-900 °С. Відпрацьовано методику підготовки вищезазначеної серії сегнетоелектриків для вимірювання їх спектрів Раманівського розсіювання та ІЧ поглинання

РОЗДІЛ 4. АНАЛІЗ СПЕКТРІВ РАМАНІВСЬКОГО РОЗСІЮВАННЯ ЗРАЗКІВ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ З ДОМІШКАМИ ТА ДЕФЕКТАМИ ДЛЯ ХАРАКТЕРИЗАЦІЇ ЗРАЗКІВ

4.1. Формулювання завдання

Провести аналіз спектрів Раманівського розсіювання зразків сегнетоелектриків з домішками та дефектами для характеристики зразків.

4.2. Вимірювання та аналіз спектрів Раман поглинання

Раманівські спектри $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$ плівок, відпалених при різних температурах і легуваних різним відсотком заміщуючих атомів Nb (від 10 до 50%) вимірювалися за допомогою мікро- Раман спектрометра Renishaw InVia (Англія), оснащеного конфокальним оптичним мікроскопом DM2500 Leica, за допомогою лазера, що працює на довжині хвилі $\lambda = 633$ нм.

Сегнетоелектричні матеріали, такі як шаруваті сегнетоелектричні перовскіти, танталат і ніобат стронцію-вісмуту (SBT, SBN), мають високу діелектричну проникність, високі п'єзоелектричні та піроелектричні коефіцієнти, оптимальні електрооптичні властивості та надійне перемикання поляризації. Що стосується більшості перовскітів, то внутрішні дефекти, хімічне легування, орієнтація зерен, після спікання та відпал сильно впливають на їх мікроструктурні, діелектричні, п'єзоелектричні, піроелектричні, сегнетоелектричні та інші електрофізичні властивості.

SBT має орторомбічну кристалічну структуру з просторовою групою $A21am$ у сегнетоелектричній фазі, що стає тетрагональною при T вище 330°C з просторовою групою $I4/mmm$ в параелектричній фазі. Включення будь-яких катіонів з заміщенням Sr, Bi або Ta передбачає зміну кристалічної структури та симетрії залежно від валентності та іонних радіусів катіонів. Nb має менші іонні радіуси, ніж Ta, і його розміщення на Ta-місці SBT змінить довжину зв'язку іонами всередині шаруватої елементарної ячейки SBT. Враховуючи масу Nb і Ta, очікується, що менша маса Nb може змістити коливальні моди до більш високих частот. Оскільки, маса Nb є менша Ta, ефективна маса елементарної ячейки

також може бути все меншою і меншою після введення більшої кількості Nb. Структура SBTN наведена на **Рис. 4.1.**

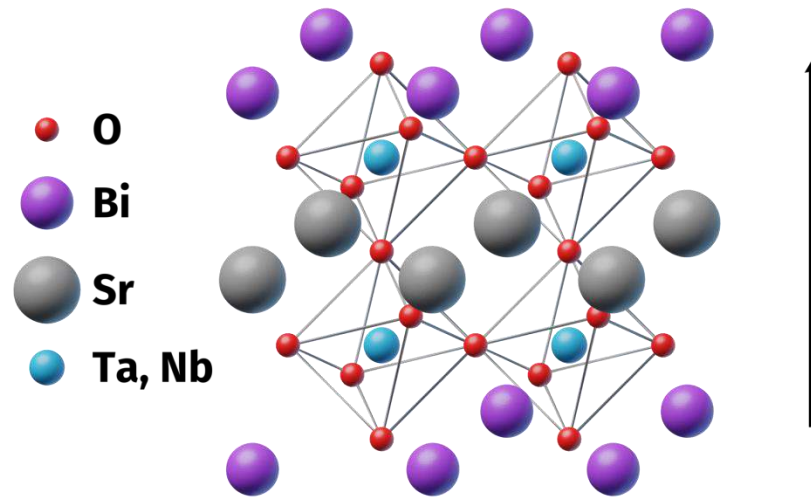


Рис. 4.1. – Структура SBTN

Легування Nb, який замінює Ta, призводить до зміни кута нахилу октаедрів TaO_6 до осі z (при цьому розмір октаедра зменшується вздовж осей a і b і збільшується вздовж «полярної» осі c), тобто до зміни анізотропії параметрів ковалентного зв'язку. Для аналізу впливу домішки Nb при різних температурах відпалу, нами було виміряно ряд Раман спектрів. Отримані спектри представлено на **Рис. 4.2-4.4.** Окремо в **Табл. 4.1** представлені основні піки отриманих коливань для різної концентрації заміщуючи атомів при температурі 800°C

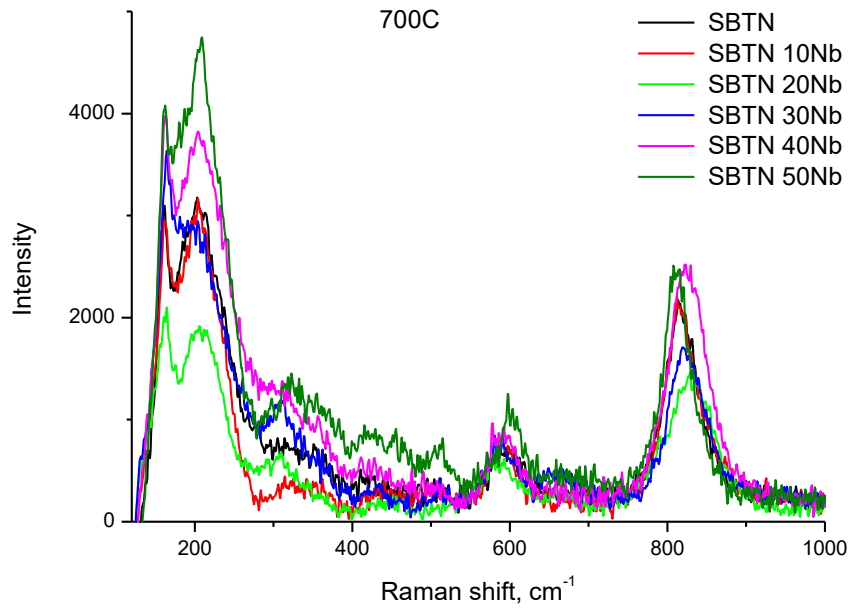


Рис.4.2. – Раманівські спектри $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$) плівок легованих різним відсотком заміщуючих атомів Nb (x = від 10 до 50%) при Т відпалу 700°C .

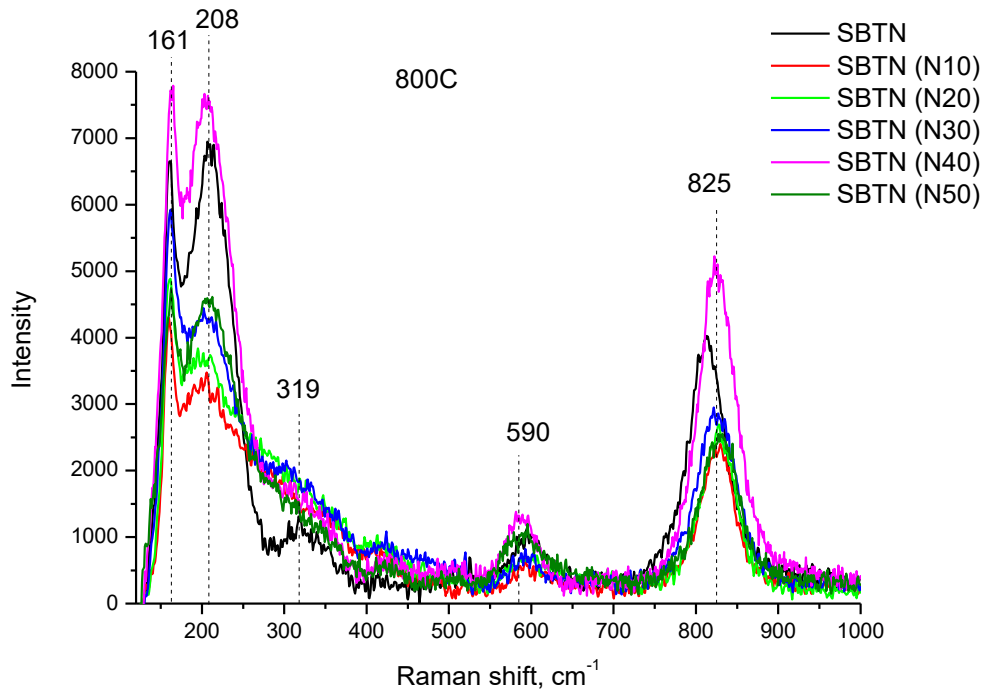


Рис.4.3. – Раманівські спектри $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$) плівок легованих різним відсотком заміщуючих атомів Nb (x = від 10 до 50%) при Т відпалу 800°C .

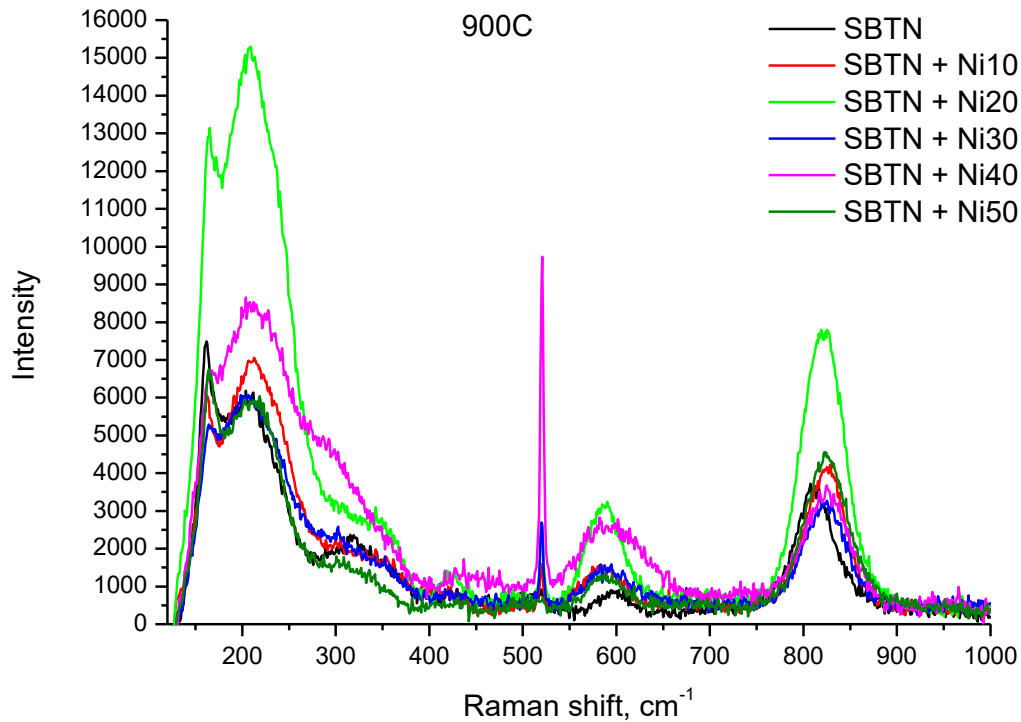


Рис.4.4. – Раманівські спектри $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$ плівок легованих різним відсотком заміщуючих атомів Nb (x = від 10 до 50%) при Т відпалу 900°C .

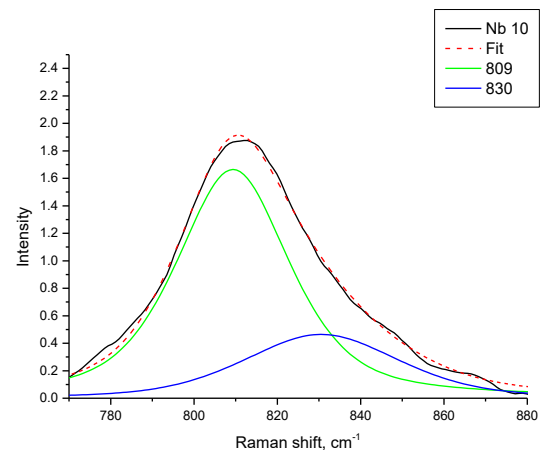
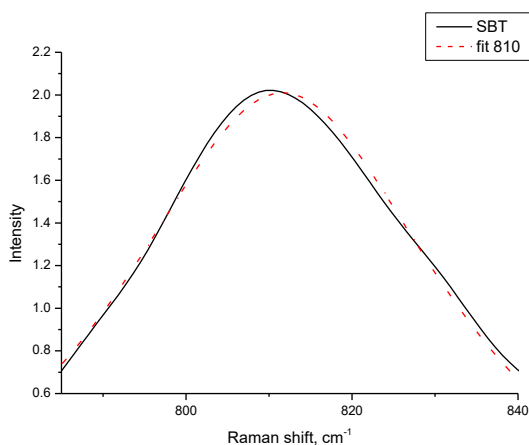
Таблиця 4.1. – Положення та інтенсивність основних смуг для $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$ плівок при Т відпалу 800°C

	Позиція піку	Інтенсивність	Позиція піку	Інтенсивність	Позиція піку	Інтенсивність	Позиція піку	Інтенсивність	Позиція піку	Інтенсивність
SBTN	161	6651	210	6900	319	1225	590	974	810	3949
SBTN (N10)	160	4294	208	3377	-	-	590	562	826	2233
SBTN (N20)	161	4887	208	3682	-	-	590	643	827	2683
SBTN (N30)	161	5849	208	4221	-	-	590	671	825	2684
SBTN (N40)	162	7751	208	7616	-	-	590	1257	825	5007
SBTN (N50)	162	4743	208	4491	-	-	595	1190	825	2511

З аналізу Таблиці видно, що мода 161 cm^{-1} відповідає коливанням атомів Nb вздовж z-вісі [77]. Мода 208 cm^{-1} , пов'язані з коливанням іонів А-положення псевдоперовскітових блоків [78]. Співвідношення піків 161 cm^{-1} до 208 cm^{-1} зростає зі збільшенням концентрації заміщуючих атомів Nb, що збігається з результатами статті [79], але як виняток для плівки $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$ відбувається різке підвищення інтенсивності сигналу Раман спектру при

легування атомами Nb при концентрації 40%. Раманівські моди вище 300 cm^{-1} та 590 cm^{-1} відповідає коливанням жорсткої моди підрешітки, в якій усі зсуви негативних та позитивних іонів рівні та протилежні. У випадку чистого SBT мода октаедричної структури (також відома як дихаюча) має частоту 810 cm^{-1} та при заміщенні атомами Nb уширюється та зсувається до вищих довжин хвиль [77]. Подібний зсув ми спостерігали для всіх концентрацій Nb у зразку (Рис 5в, 6в, 7в).

З метою аналізу впливу домішки Nb на кристалічну структуру SBTN ми проводили розклад на компоненти нормованої смуги в околі $810\text{--}830\text{ cm}^{-1}$ для усієї серії зразків $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$ плівок, відпалених при різних температурах (Рис. 4.5 – 4.7.) і легуваних різним відсотком заміщуючих атомів Nb (від 10 до 50%). Розклад виконувався за допомогою спеціалізованої спектроскопічної програми OPUS 8.0. Смугу результуючого Раман спектру розкладали на 2 компоненти, що відповідають частотам Ta-O-Ta та Nb-O-Nb коливань. Для розкладу використовувалися комбінації Лоренц-Гаусових кривих та метод автоматичної апроксимації. Відності інтенсивності та співвідношення між компонентами піку представлені у Табл. 4.2 -4.4.



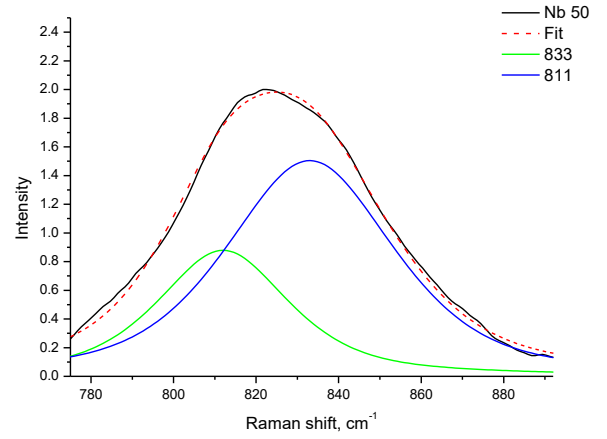
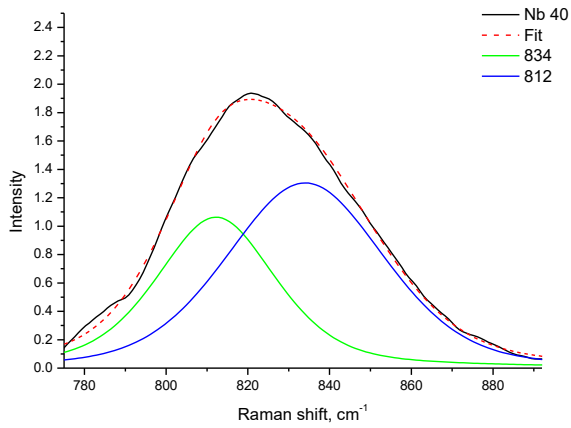
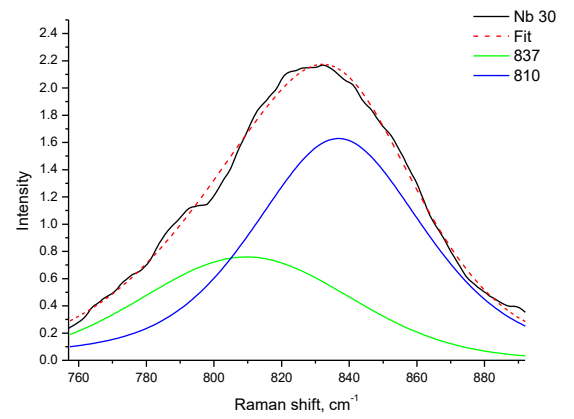
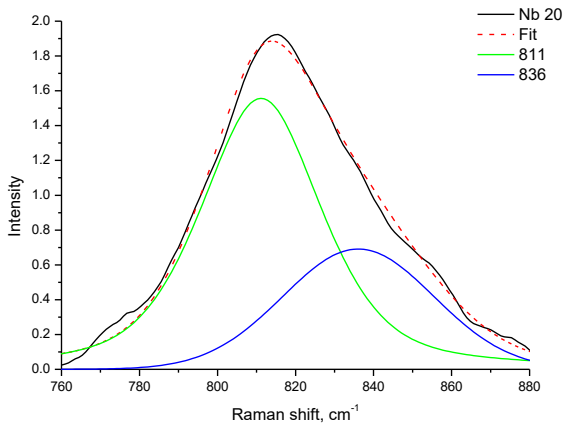


Рис.4.5. – Розклад смуги в околі 810-830 cm^{-1} на компоненти для зразків відпалених при 700°C

Табл 4.2. – Відності інтенсивності та співвідношення між компонентами піку в околі 810-830 cm^{-1} для зразків відпалених при 700°C

	Підінтегральна площа	Підінтегральна площа	Позиція апроксимації	Співвідношення між піками
Без домішки	111		810	
10	72,5	25,5	811	2,84
20	75.5	33.5	813.5	2,25
30	72.7	59.6	833	1,22
40	48	72,1	820	0.67
50	46,2	98	824	0.47

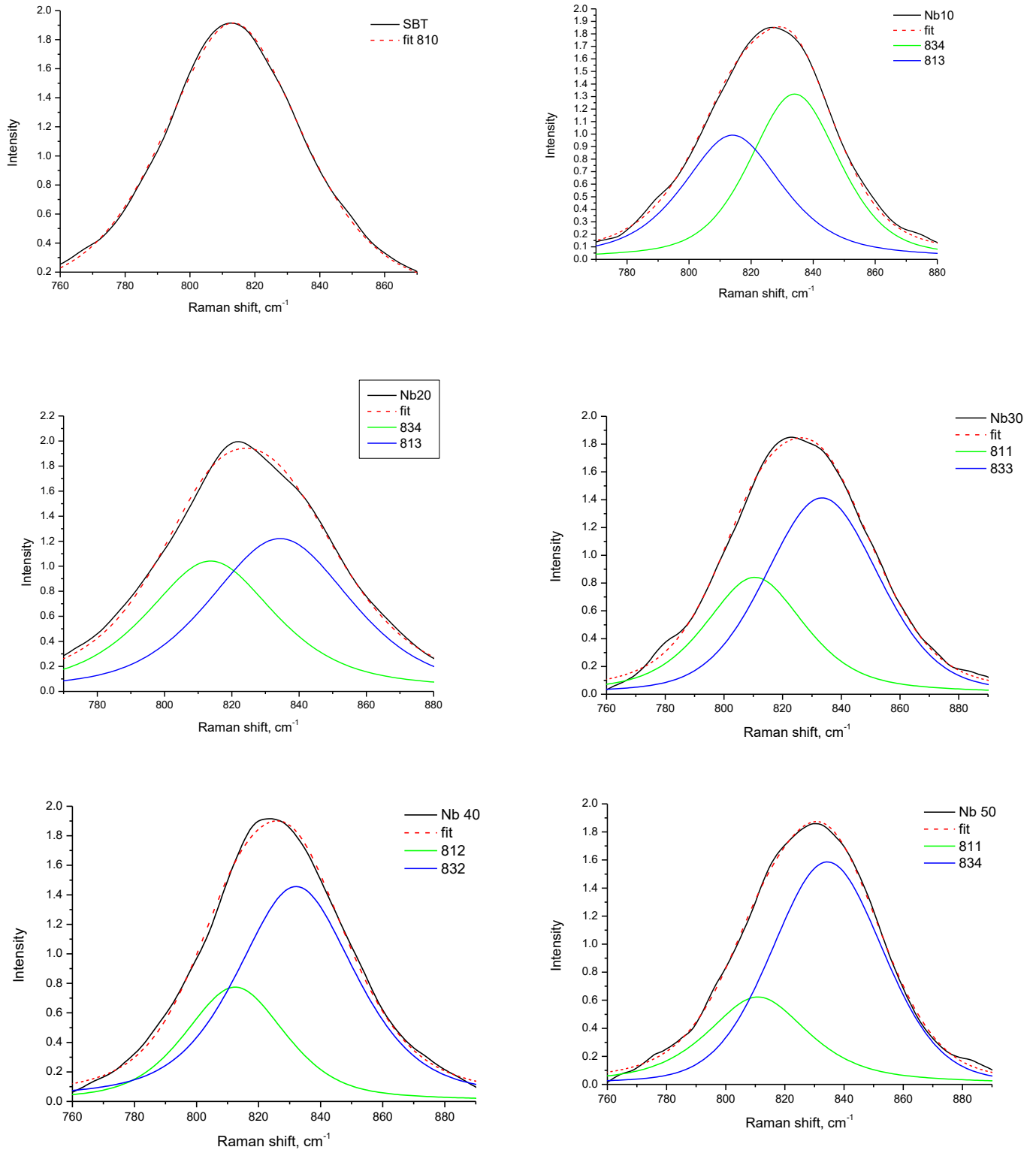
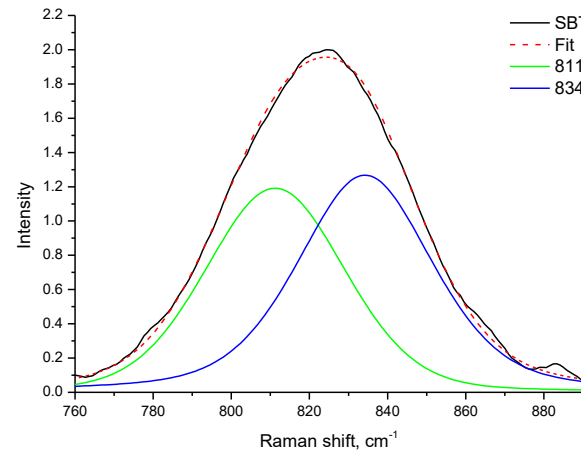
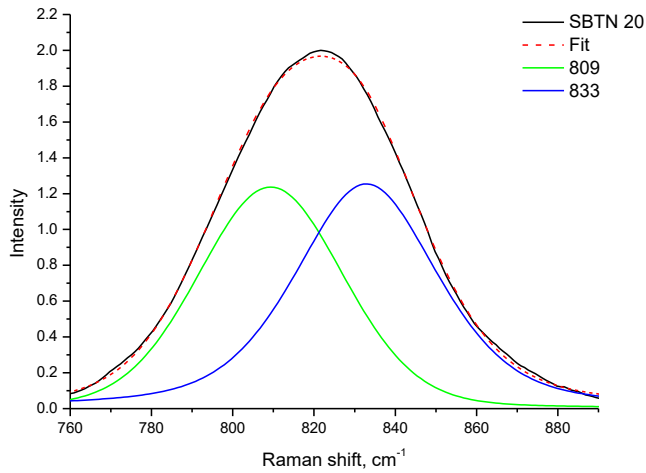
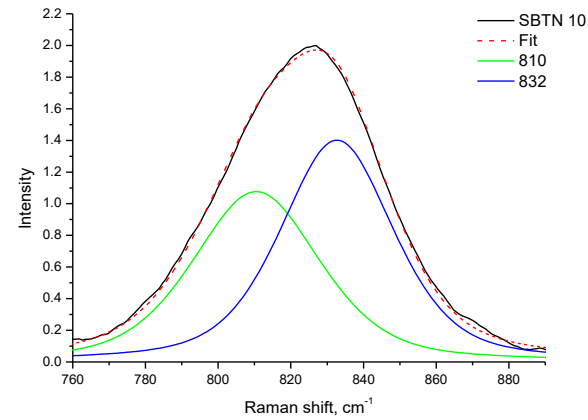
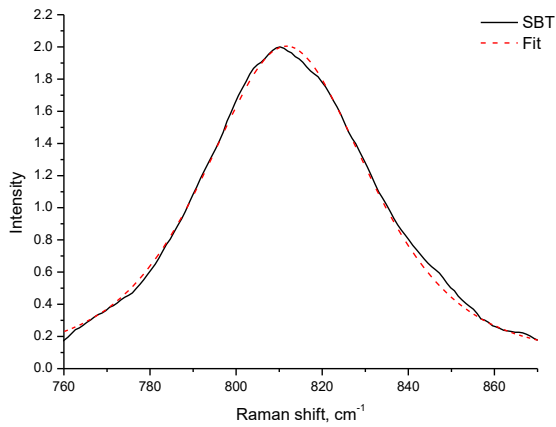


Рис.4.6. – Розклад смуги в околі 810-830 см⁻¹ на компоненти для зразків відпалених при 800°C

Табл 4.3. – Відності інтенсивності та співвідношення між компонентами піку в околі 810-830 см⁻¹ для зразків відпалених при 800°C

	Підінтегральна площа	Підінтегральна площа	Позиція апроксимації	Співвідношен ня між піками
Без домішки	111		812	1
10	52.25	59.09	828.5	0.88
20	66,8	80,2	825.5	0.83
30	46	78.1	826	0.59
40	38	89	826.5	0.43
50	35	82	831	0.43



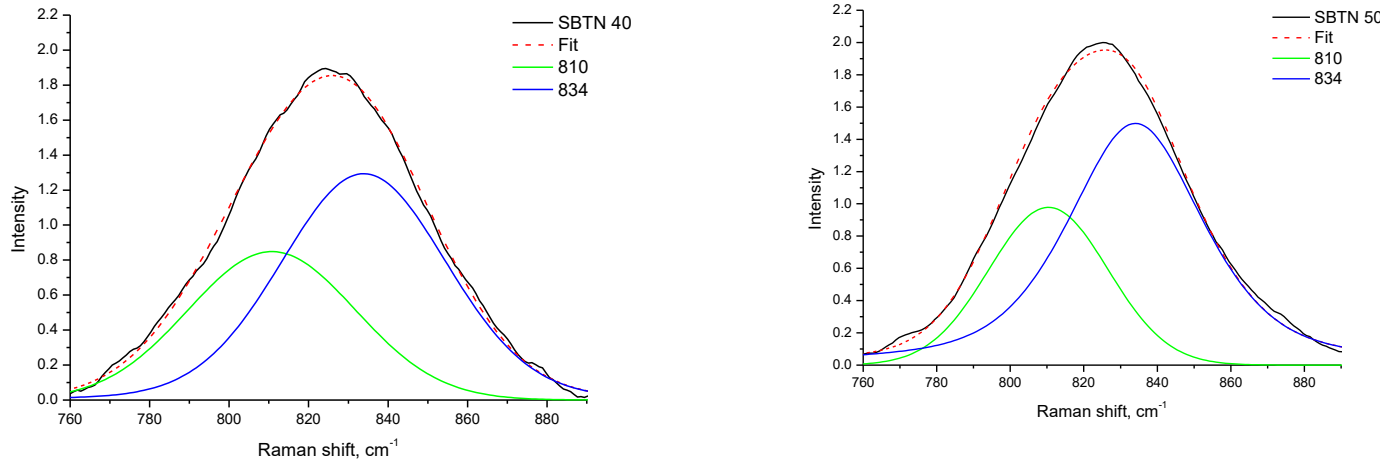


Рис.4.7. – Розклад смуги в околі 810-830 cm^{-1} на компоненти для зразків відпалених при 900°C

Табл 4.4. – Відності інтенсивності та співвідношення між компонентами піку в околі 810-830 cm^{-1} для зразків відпалених при 900°C

	Підінтегральна площа	Підінтегральна площа	Позиція апроксимації	Співвідношення між піками
Без домішки	123,9	-	811	
10	56,8	66,8	829	0.85
20	59,1	69,5	825	0.85
30	57,6	68,6	825	0.84
40	44,8	71,1	827	0.63
50	39,7	88,2	827	0.45

Також на **Рис.4.8.** представлено відношення між складовими Ta-O-Ta та Nb-O-Nb коливань у результуючому піці в залежності від концентрації Nb при різних температурах. Окремо на **Рис 4.9.** показано позиції результуючого піку в околі 810-840 cm^{-1} в залежності концентрації домішки Nb.

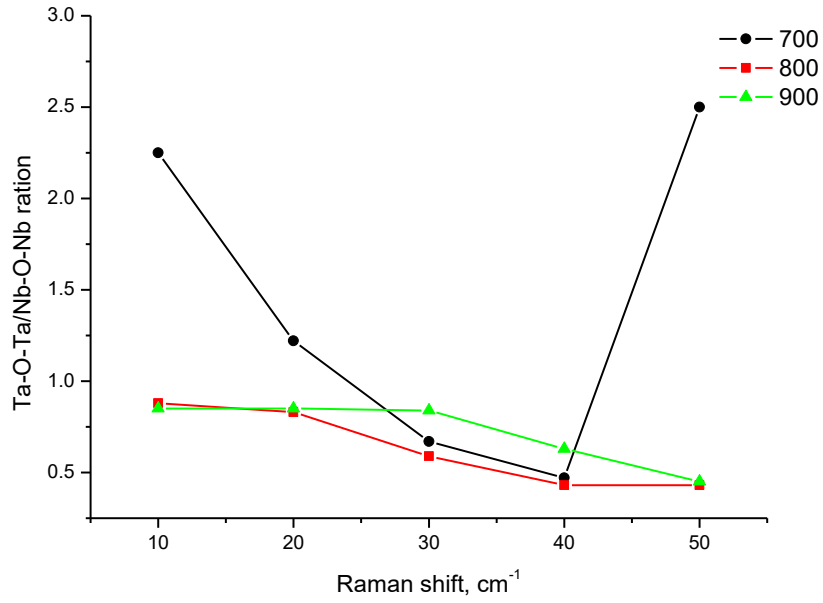


Рис. 4.8. – Віднесення інтенсивності Раманівської смуги в околі 810 cm^{-1} до інтенсивності Раманівської смуги в околі 840 cm^{-1}

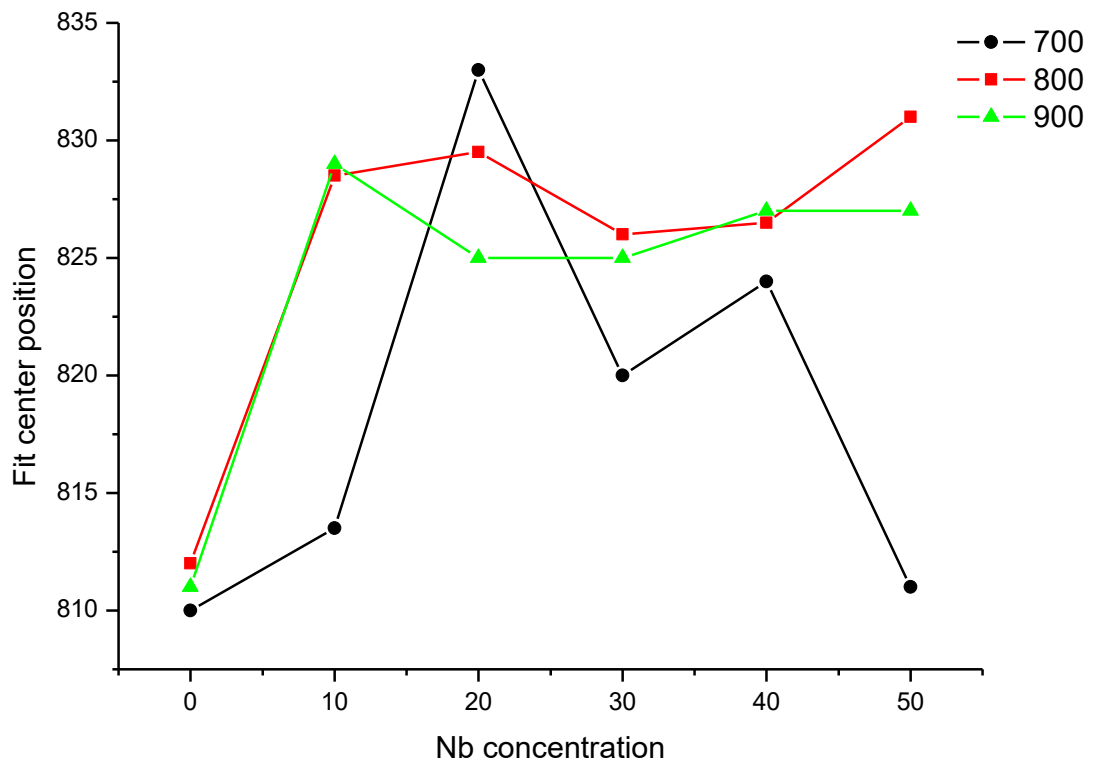
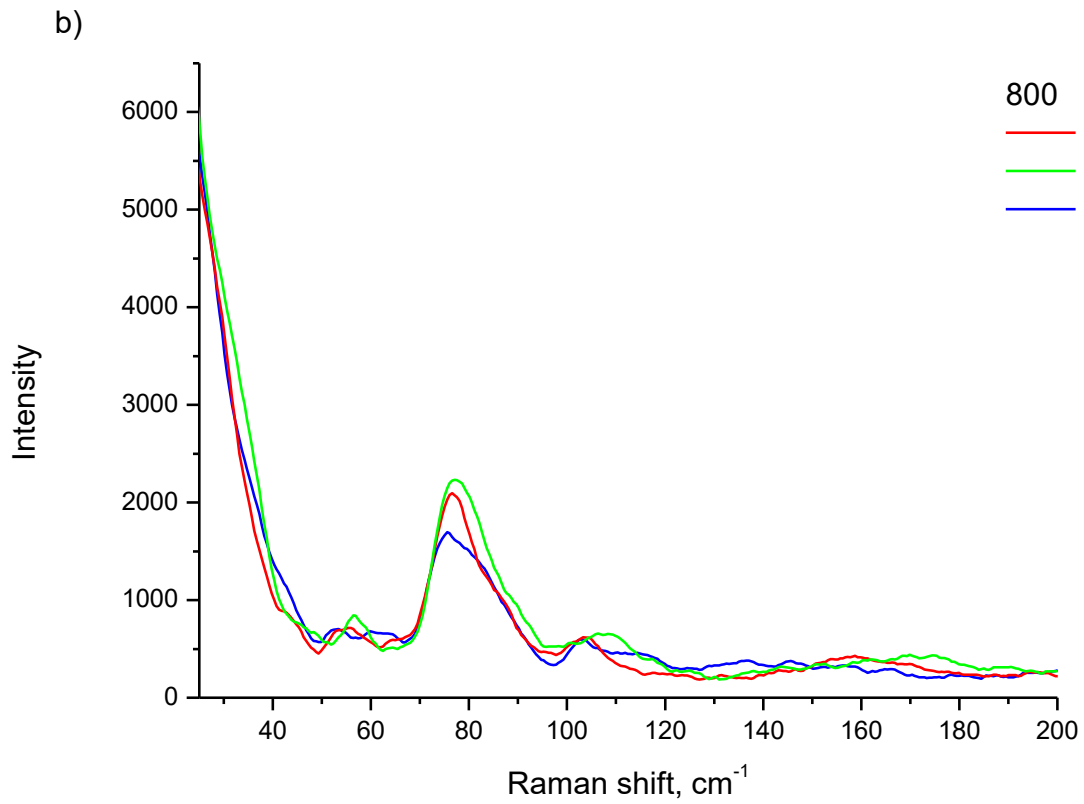
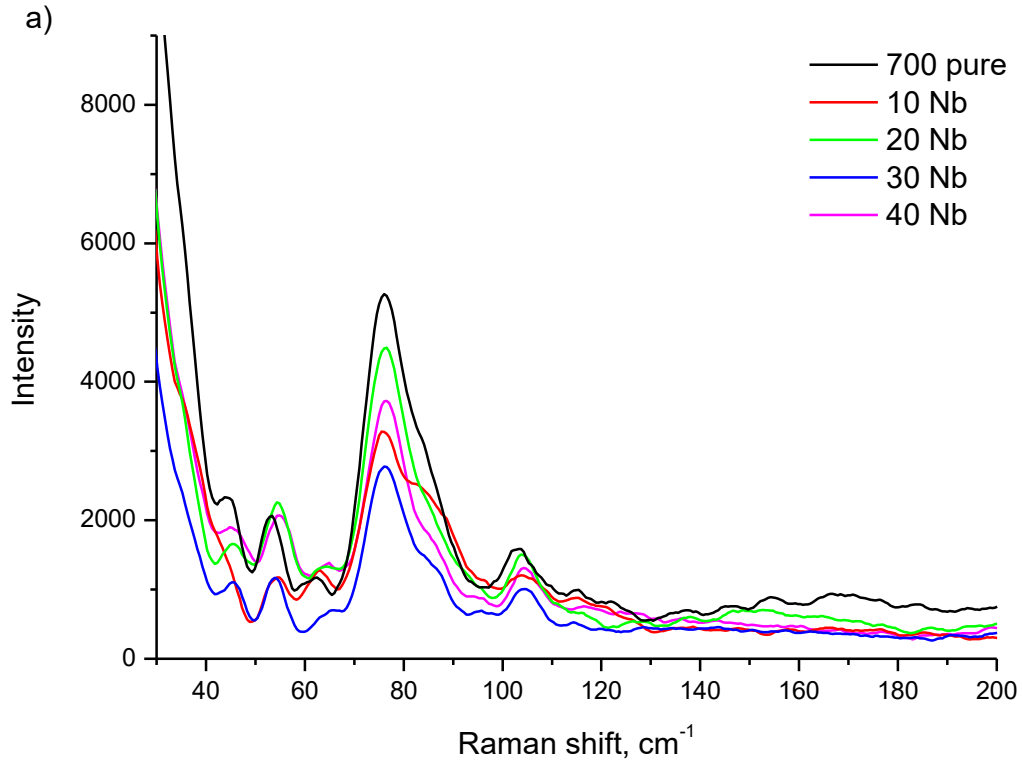


Рис. 4.9. – Зміна максимуму смуги в $810\text{-}840\text{ cm}^{-1}$ в залежності концентрації домішки Nb

Атомна маса та розмір атомів Nb менші ніж у Ta, у той же час вони знаходяться в одній колоці періодичної таблиці. Заміщення Nb SBT структури суттєво змінює високочастотні Раман моди. Так як Nb п'ятивалентний і був вбудований в октаедричну решітку, низькочастотні моди не зазнають суттєвих змін. Коливання на 810 см^{-1} , що спостерігалося у випадку чистого SBT зразку при всіх температурах, також відоме як мода октаедричного розтягування (або дихальна мода). Ця смуга показала суттєвий зсув до більших частот та уширення при заміщенні атомів Ta. Це пояснюється наявністю в структурі коливань обох типів Ta-O-Ta та Nb-O-Nb.

Для детального аналізу вкладу цих коливань до спектру нами було зроблено розклади піку в околі 820 см^{-1} за компонентами, компонента на 810 см^{-1} відповідала Ta-O-Ta коливанню, а 833 см^{-1} Nb-O-Nb. За співвідношенням складових розкладу побудовано графіки та показано, що при певній концентрації Nb відбувається суттєвий злам залежності, що говорить про зміну структури ґратки. При температурі 700 C складова Ta-O-Ta є домінуючою до 40% заміщуючих атомів. При температурах 800 та 900 Nb-O-Nb робить основний вклад вже при 10%.

Також для аналізу низькочастотних коливань та їх зміни при різних концентраціях засіщуючої домішки та температури відпалу було проведено ряд вимірювань, результати яких представлені на **Рис. 4.10**.



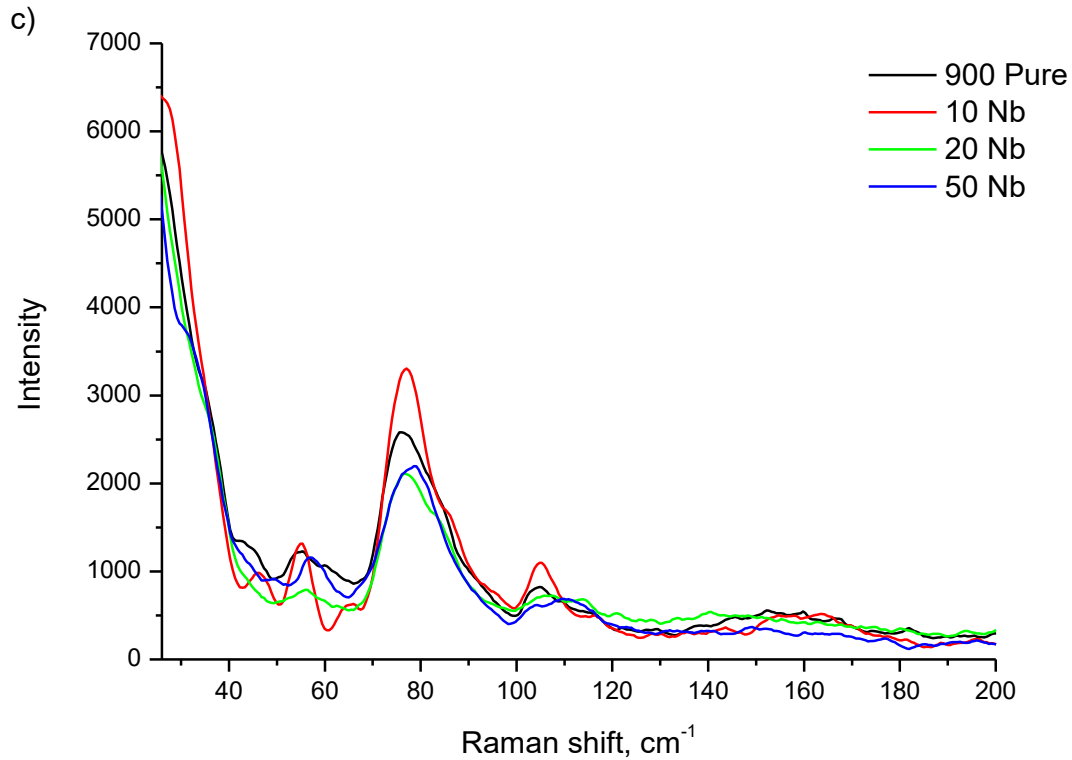
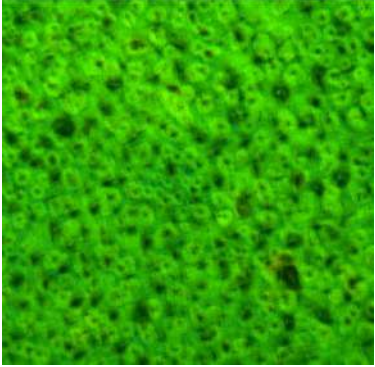
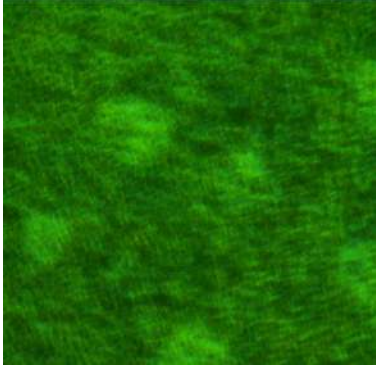
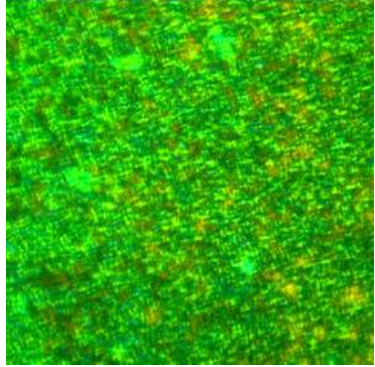
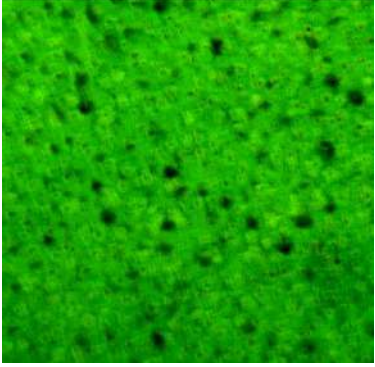
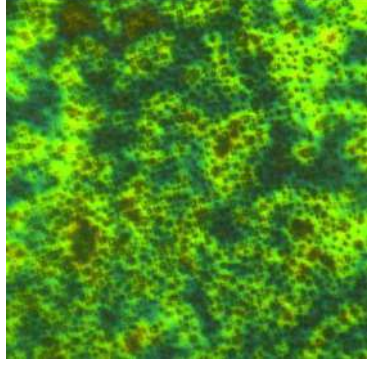
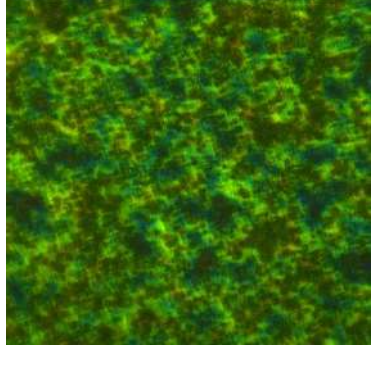

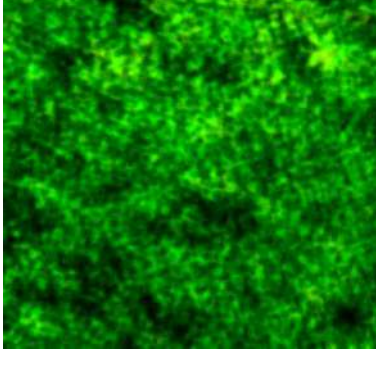
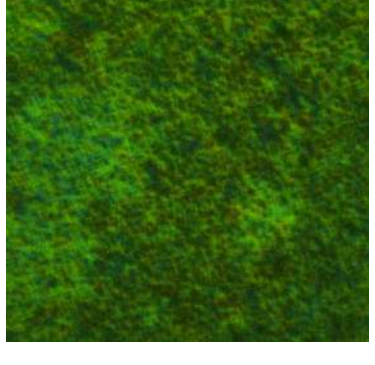


Рис 4.10. – Низькочастотна ділянка спектру зразків $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$ плівок легованих різним відсотком заміщуючих атомів Nb (x = від 10 до 50%) при T відпалу рівною 700 (a) 800 (b) та 900 (c)

4.3. Вимірювання та аналіз спектрів ІЧ поглинання

Вимірювання ІЧ спектрів зразків було проведено на FTIR спектрометрі Vertex 70 з оптичним мікроскопом Hyperion 1000 виробництва Bruker. Зразки вимірювалися у геометрії відбивання (reflectance) без використання поляризаційних фільтрів; при цьому вимірний сигнал представлявся у величинах поглинання (absorbance). Слід зазначити, що на першому етапі вимірювання проводились за допомогою ІЧ мікроскопу, без зміни кута падіння/відбивання світла від поверхні пластин зразків, отже, вимірювання проводилися в базовій геометрії при кімнатній температурі (25 °C) та в діапазоні 700-10000 cm^{-1} . Попередня обробка спектрів (видалення спектральних проявів атмосферних парів води і двоокису вуглецю, а також виправлення базової лінії) виконувалась у програмному пакеті OPUS від Bruker.

ІЧ мікроскоп NuRegion 1000 обладнаний камерою та дозволяє знімати фото з точки вимірювання спектру. Нижче наведено фото мікроструктури плівки $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$, відпаленої при різних температурах і легованих різним відсотком заміщуючих атомів Nb (від 10 до 50%). Як можна побачити з галереї мікроскопічного дослідження, підвищення концентрації Nb створює тенденцію збільшення зерна структури (див. **Рис.4.11**).

	Annealing T, C		
	700	800	900
pure			
10			
20			

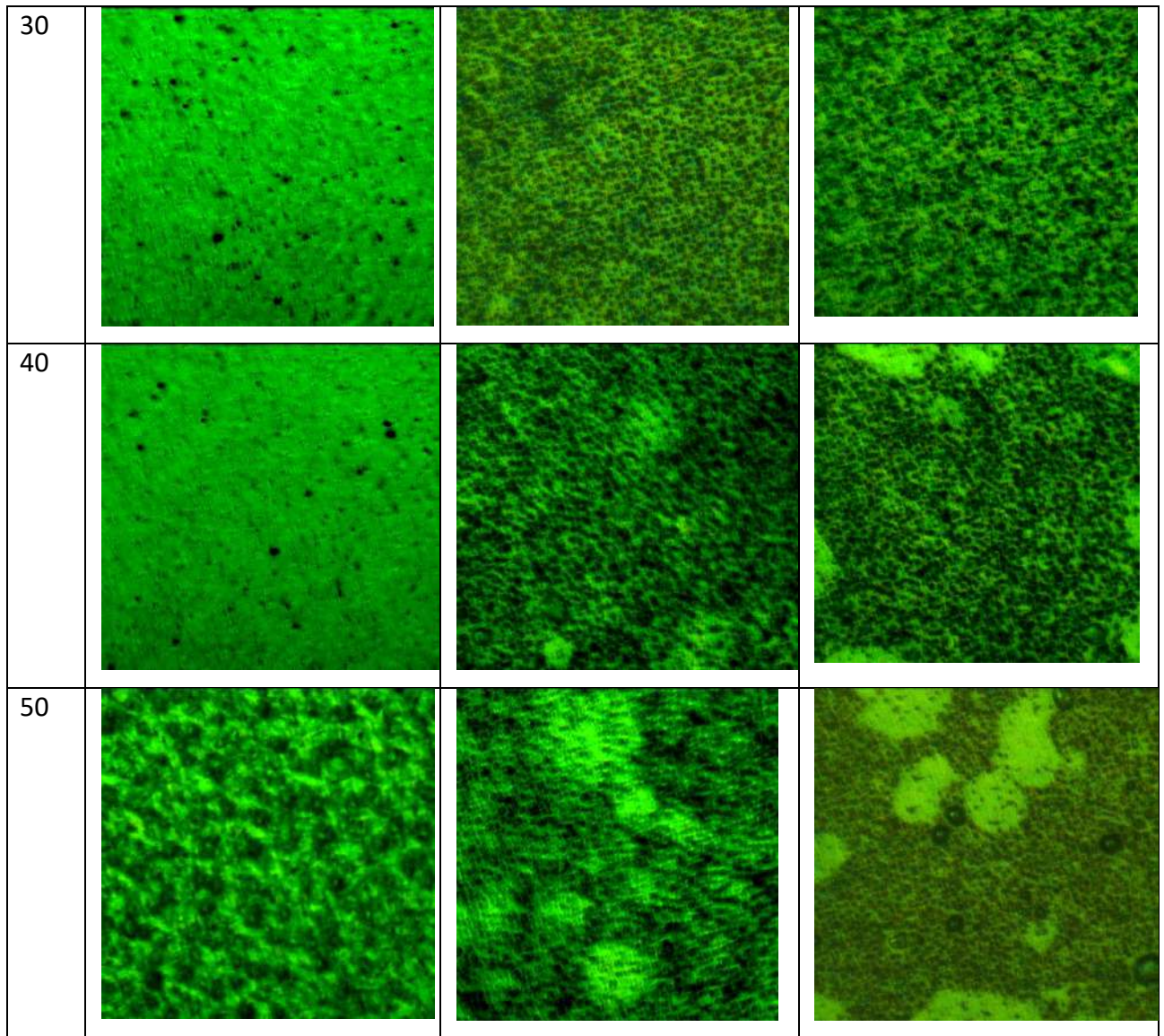


Рис.4.11. – Мікроструктура плівки $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$ із замісним вмістом Nb від 0 до 50% трьох серій зразків: при температурах відпалу $T = 700$, $T = 800$, $T = 900$ °C

Оскільки шари SBT були сформовані на кремнієвому підложжі, на першому етапі досліджень було проаналізовано стан підложжя в залежності від температури відпалу. Записані ІЧ спектри представлені на **Рис.4.12**. Спектри мають схожий профіль з основними полосами поглинання в інтервалі частот нижче 1800 см^{-1} . Невеличкий пік на $\sim 2450\text{ см}^{-1}$ відповідає CO_2 у повітрі, а два піки біля $\sim 2900\text{ см}^{-1}$ локальному забрудненню поверхні органічними метильними групами. Зміна загального профілю поглинання відповідає різній ефективності відбивання фотонів світла різної частоти (енергії) від поверхні зразків. Як показали дослідження поверхні за допомогою оптичного мікроскопу Hyperion

(представлені деінде), вони характеризуються різною зернинністю з подібною тенденцією до збільшення зерна при більшому відпалі (як представлено на **Рис.4.13.**).

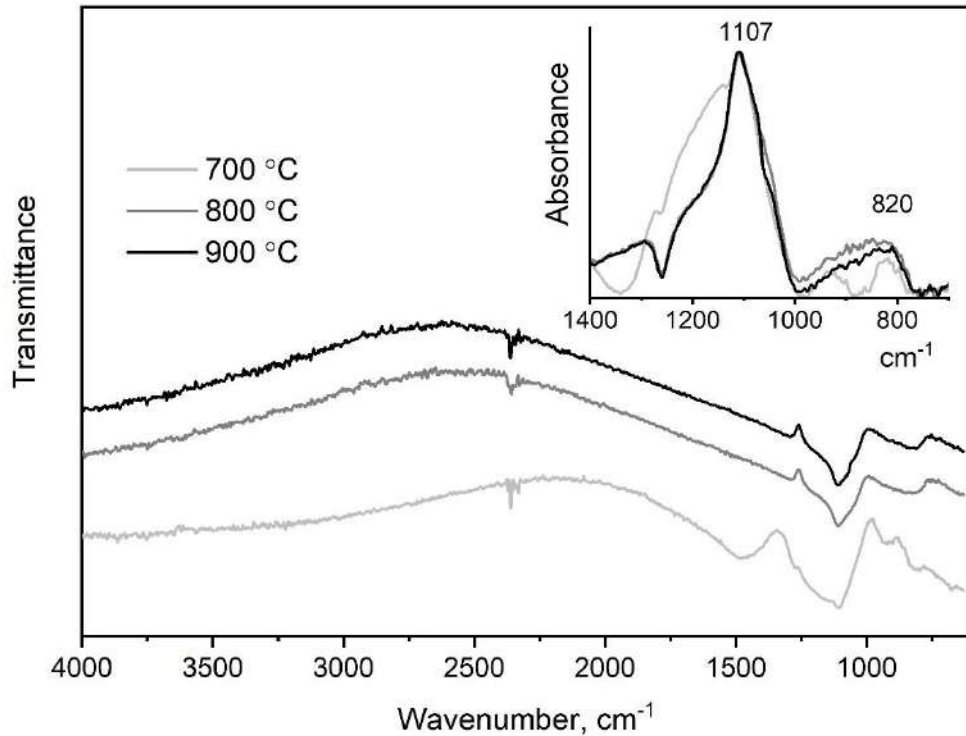


Рис.4.12. – ІЧ спектри кремнієвої підложки зразків, відпаленого при різних температурах (700-900 °С). Характеристичні смуги (перетворені у поглинання і нормалізовані) представлені у спектральному інтервалі збільшеного масштабу.

Для зручності аналізу низькочастотного боку ІЧ спектрів було скориговано базову лінію (корекція фону), виконано перетворення із одиниць пропускання у поглинання, а інтенсивність смуг нормалізована. Оброблені спектри представлені на **Рис.4.12.** в інтервалі частот 1400-600 cm^{-1} . Домінуючі коливання на $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ і $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ відповідають Si–O коливанням у SiO_2 . [77] Це свідчить про часткове окислення поверхні кремнієвого підложжя під час високотемпературного відпалу в атмосфері повітря, що є очікуваним явищем.

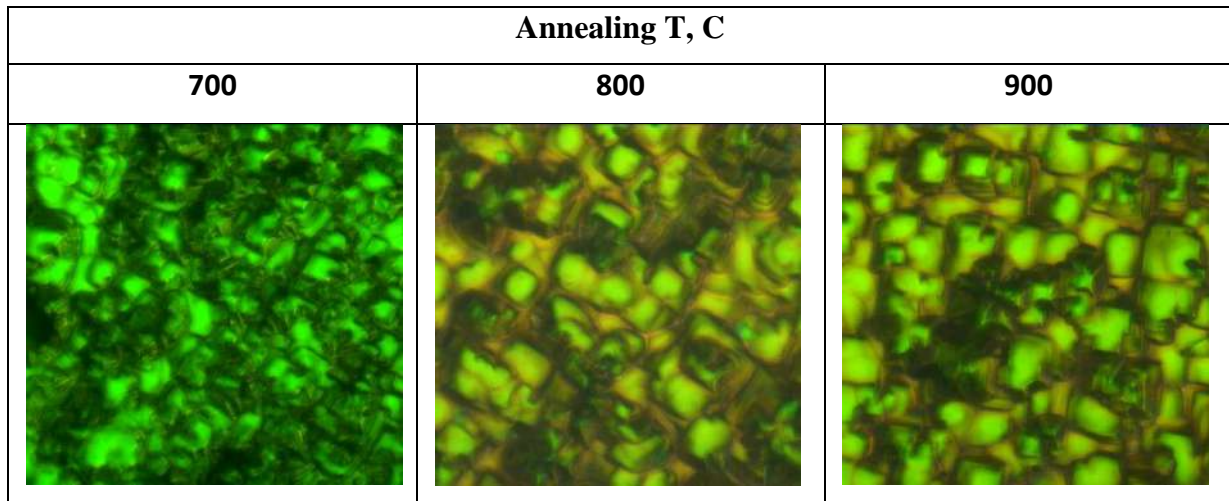


Рис.4.13.–Мікроструктура кремнієвої підложки зразків, відпаленого при різних температурах (700-900 °C).

На наступному етапі для більш детальної характеристики плівок $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$ було використано для вимірів приставку Unit до спектрометру Vertex 70, яка дозволяє отримувати виміри з змінним кутом в геометрії на відбивання та в діапазоні $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$, де, як було виявлено, мають знаходитись характеристичні коливання. Виміри ІЧ спектрів зразків проводились з розділовою здатністю 2 см^{-1} .

Як було зазначено у п. 4.2., нижче точки Кюрі, T_c кристали SBT ($T_c = 300\text{ °C}$ [78]) і SBN ($T_c = 440\text{ °C}$ [79]) характеризуються орторомбічною структурою, яка невеликою мірою деформована від тетрагональної. Наноструктурований SBT зазвичай характеризується як «сполука Аурівіліуса» (Aurivillius) [80] з Ві-шарів: шари Bi_2O_2 розділені подвійними октаедричними блоками TaO_6 перовскітного типу. Вісь c проходить перпендикулярно до площини розподілу шарів SBT. Просторова група симетрії кристалу SBN $A2_1am$. В літературі можна зустріти багато прикладів схематичного представлення просторової структури SBT, де елементарна комірка показана не орторомбічною, але меншою псевдо тетраедричною, що включає дві формульні одиниці з симетрією $I4/mmm$. Це спрощення дозволяє наочніше уявити комплексну структуру SBT, проте на відміну від ромбічної структури тетрагональна не містить полярної осі. Теорія показує, що для орторомбічної SBT очікується 61 ІЧ-активних власних коливань ($19 E//c$ і $42 E\perp c$), а для тетрагональної – 13 ($6 E//c$ і $7 E\perp c$) [81].

Слід зазначити, що якщо симетрія кристалічної структури визначає число коливальних мод, то хімічний склад і характер міжатомних зв'язків впливають на частоту коливання. Включення елементів заміщення веде як до відхилень у топографії решітки, так і до зміщення смуг коливань на спектрі. У нашому випадку проводиться ізовалентне заміщення Ta на Nb; ці елементи мають близькі іонні радіуси (відповідно 220 і 207 пм), проте майже вдвічі різняться по атомній масі (відповідно 180,9 і 92,9). Зростання температури спікання (від 700 до 900 °С) має сприяти видаленню дефектів, уніфікації топології в кристалітах, що зазвичай відображається на коливальних спектрах як певне звуження смуг характеристичних частот. Також нагадаємо, що в ІЧ спектрах реєструються коливання, які пов'язані із зміною дипольного моменту коливальної пари атомів. Отже, вони є компліментарними до раманівських спектрів, і доповнюють аналіз картини коливань комбінаційного розсіяння світла, викладений у п. 4.2.

На **Рис.4.14.** представлено ІЧ спектри зразків SBTN з 50% Nb після відпалу при 700, 800 і 900 °С. Спектри мають подібний профіль. Оскільки предметом дослідження є неорганічна сполука яка упорядкована у кристалічну структуру, то основний спектральний підпис, який буде предметом нашої уваги, розташований у низькочастотній області (правий бік) представленого спектрального інтервалу. Для зручності аналізу його було збільшено і представлено угорі **Рис.4.14.**

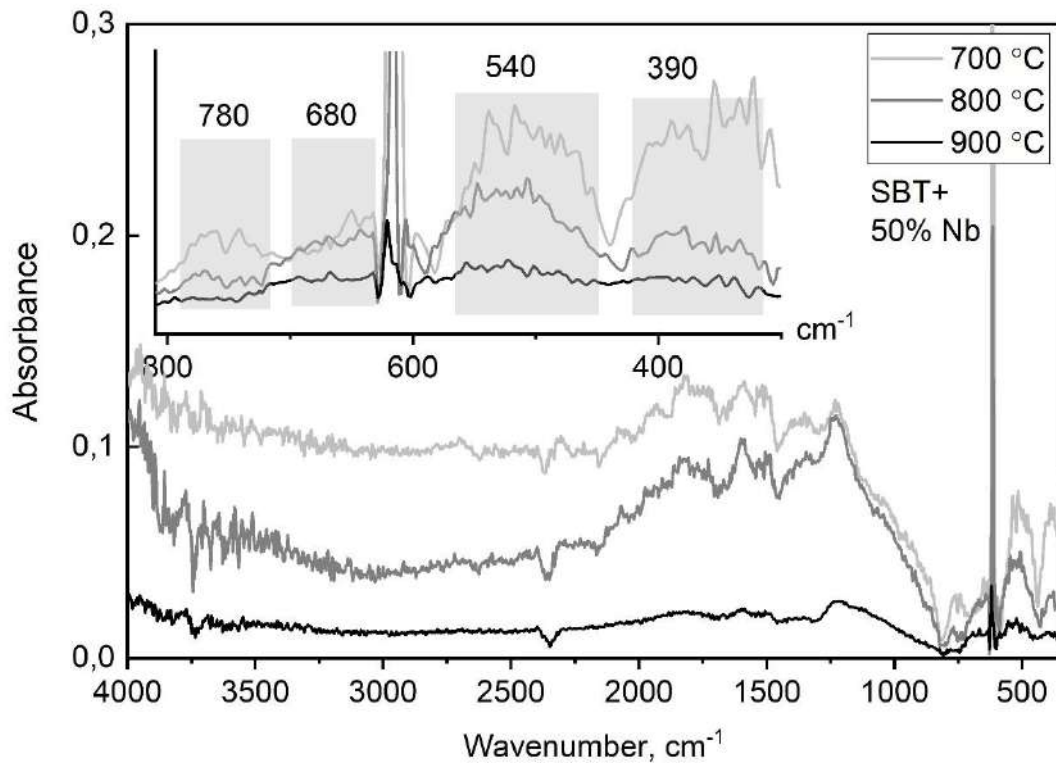


Рис.4.14. – 4.2.1-2. ІЧ спектри зразків SBTN з 50% Nb після відпалу при 700, 800 і 900 °С.

Угорі показано збільшене зображення інтервалу низькочастотних коливань

Спектр умовно поділяється навпіл сильною вузькою смугою – це спотворена форма смуги поглинання кремнію, з якої виготовлена підкладка. Справа видно смуги поглинання на 540 та 390 cm^{-1} , які зменшуються з ростом температури відпалу. Зліва тому ж тренду слідує смуга на 780 cm^{-1} , натомість поруч більшу стабільність демонструє смуга на 680 cm^{-1} . Смуги на 780, 680 і 540 cm^{-1} є характерними для SBT сполук.

З літературних даних для ІЧ вимірювань на SBT відомо, що найбільш інтенсивна фононна смуга спостерігається в інтервалі 600-800 cm^{-1} . Низькочастотний кінець смуги відповідає коливальному внеску від поперечної складової (transverse optical (TO) mode), а на високочастотному кінці знаходиться внесок від поздовжньої складової (longitudinal optical (LO) mode) оптичного фонона. Експериментально спостерігалися наступні смуги: 333 cm^{-1} (TO), 451 cm^{-1} (LO), 612 cm^{-1} (TO) і 773 cm^{-1} (LO) що відносяться до $E \perp c$ коливальних мод, а також 780 cm^{-1} (TO) і 815 cm^{-1} (LO), що належать $E // c$ коливальним модам. Чітке

визначення належності смуг на **Рис.4.14.** потребує деконволюції спектрів, що ускладнено їх низькою інтенсивністю.

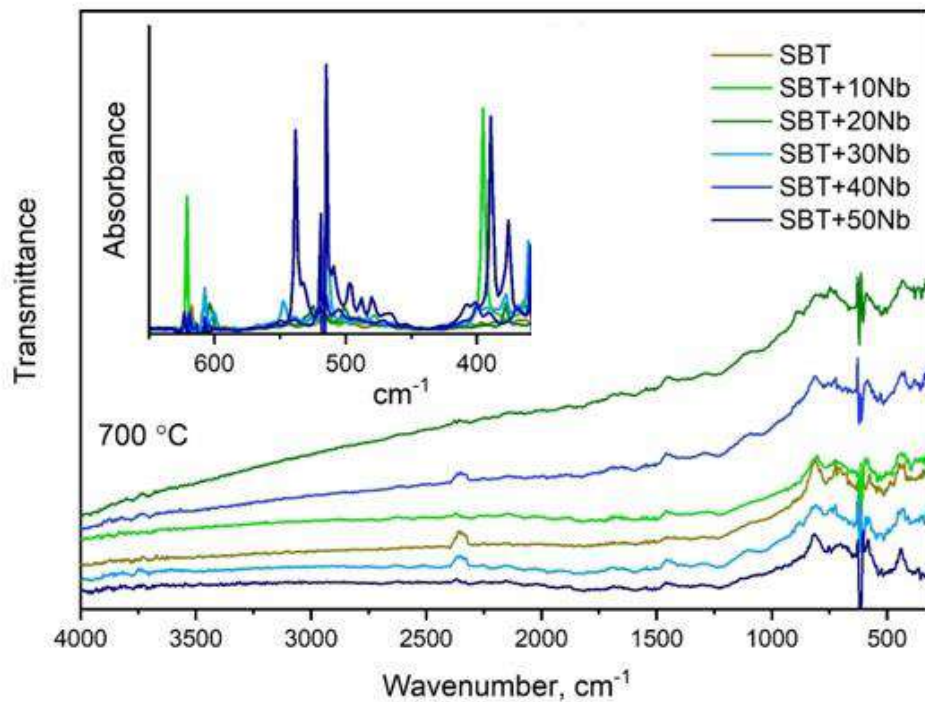


Рис.4.15. – ІЧ спектри SBTN зразків із замісним вмістом Nb від 0 до 50%, відпалені при 700 °С.

На **Рис.4.15.** наведено вимірні спектри для зразків SBTN із замісним вмістом Nb від 0 до 50%, представлені для випадку відпалу при 700 °С. Для зручності розгляду низькочастотний інтервал представлено окремо з паралельним зміщенням кривих спектрів. Крім того, для порівняння різних смуг поглинання, а також ймовірної зміни інтенсивності смуг поглинання, які можуть бути приписані змінам у композиції зразків (варіювання співвідношення Ta–Nb) спектри на низькочастотному інтервалі були перетворені в одиниці поглинання. На графіку видно, що смуги поглинання розташовані на 390 і 540 cm^{-1} . Їхній профіль спотворено шумами, які візуально збільшуються після видалення базової лінії спектру. Також смуга поглинання значно меншої інтенсивності спостерігалася на 780 cm^{-1} . За даних умов вимірювання існуючі зміни присутні у спектрах неявним чином через несприятливе співвідношення сигнал:шум.

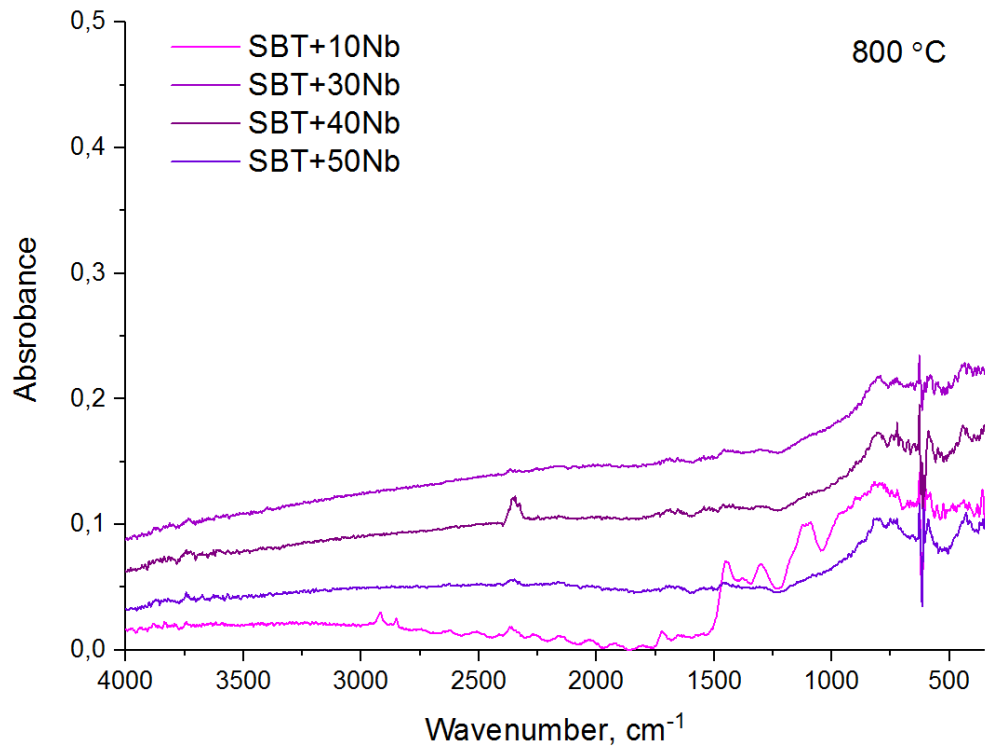


Рис.4.16. – ІЧ спектри SBTN зразків із замінним вмістом Nb від 0 до 50%, відпалені при 800 °С.

На **Рис.4.16.** та **Рис.4.17.** наведено вимірні спектри для зразків SBTN із замінним вмістом Nb від 0 до 50%, представлені для випадку відпалу при 800 °С та при 900 °С, відповідно.

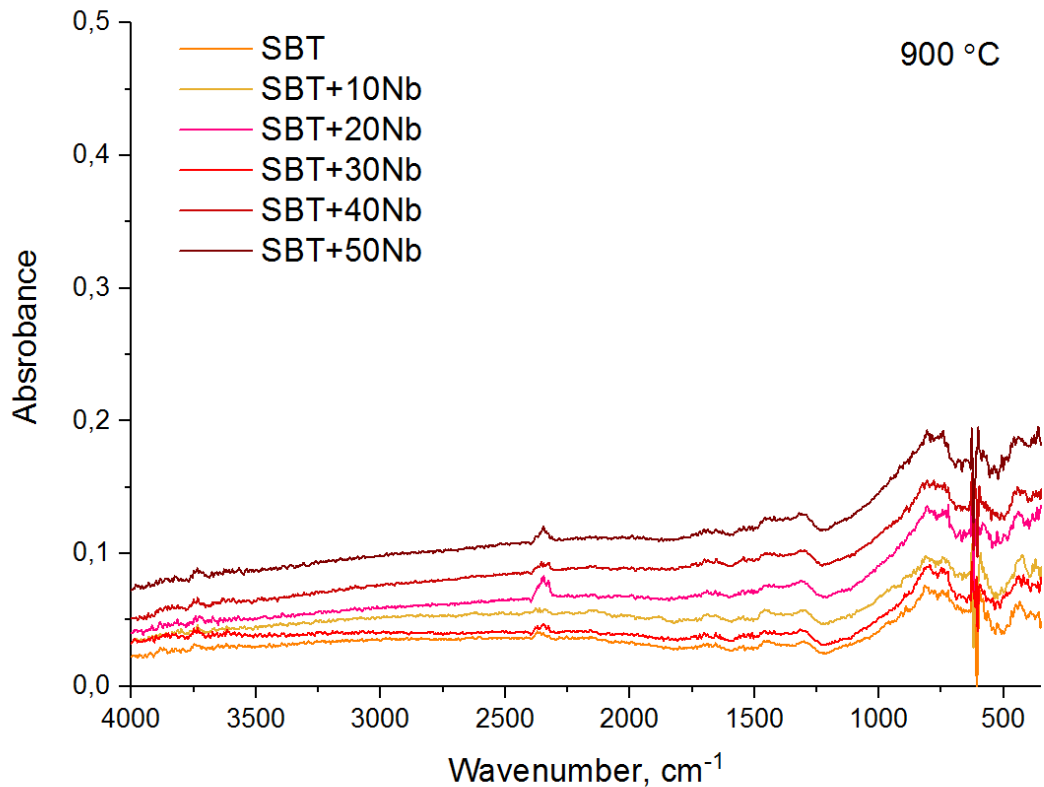


Рис.4.17. – ІЧ спектри SBTN зразків із замісним вмістом Nb від 0 до 50%, відпалені при 900 °С.

Також було показано, що розміри нанокристаліків фериту вісмуту та загальна структурна неоднорідність зменшуються із збільшенням температури відпалу від 600 до 700 °С. Термодинамічний аналіз виявив значне зменшення теплоємності, ентальпії, ентропії та модуля енергії Гіббса досліджуваних зразків із підвищенням температури відпалу. Це свідчить про поліпшення структури за рахунок зменшення тепловтрат на структурні дефекти.

На Рис. 4.18. встановлено пряму кореляцію між рівнем розсіювання рентгенівських променів на досліджуваних зразках та термодинамічними властивостями феритів вісмуту. Є підстави вважати, що, вибравши відповідну температуру відпалу, можна регулювати нанокристалічність і, отже, інші фізичні властивості фериту вісмуту.

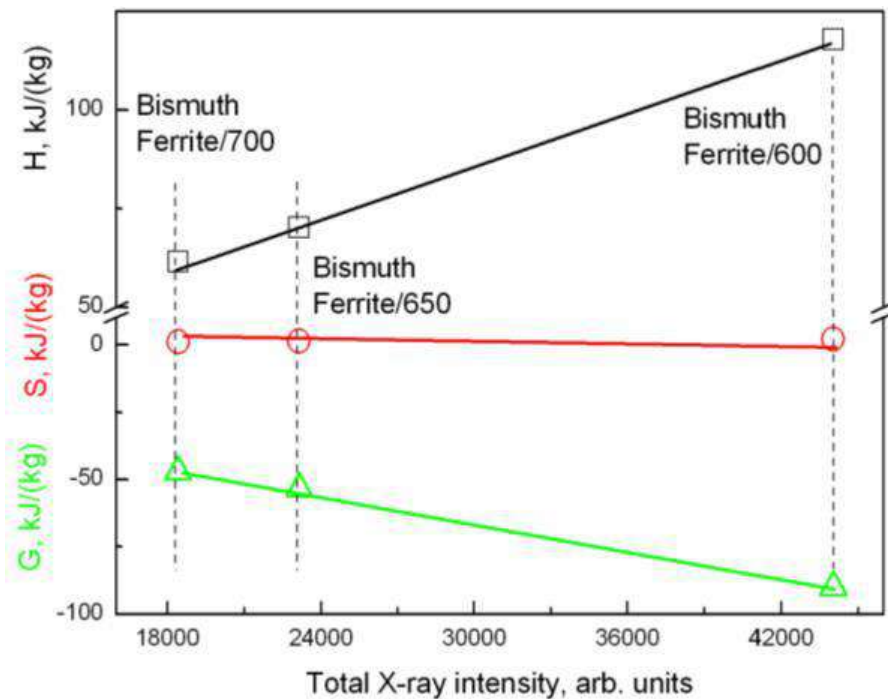


Рис. 4.18. – Співвідношення між термодинамічними властивостями і рівнем розсіювання рентгенівських променів на досліджуваних зразках

4.5. Висновки до розділу 4

Раманівська та ІЧ спектроскопія була успішно використана для дослідження коливальних мод ґратки та структурного переходу тонких плівок SBT з різними концентраціями домішок Nb на Ta-позицію. Найнижча частота раманівської моди знаходиться біля 100 см⁻¹ і збільшується зі збільшенням концентрації Ca, тоді як мода октаедричного розтягування біля 575 см⁻¹ зменшується при частковому заміщенні Nb до 30% і знову збільшується з більшим вмістом Nb. Таке поведіння пояснюється меншими іонними радіусами Nb, ніж Ta на В-позиції. Найнижча оптична мода розвивається з підвищенням температури і збільшується зі збільшенням вмісту Nb в сполуках SBT. Заміна Nb на Ta-місце показала значне розщеплення моди октаедричного розтягування O-Ta-O.

РОЗДІЛ 5. МЕТОДИКА ВИМІРЮВАНЬ ХАРАКТЕРИСТИК ЯВИЩ ПЕРЕНОСУ У СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКАХ З ФОТОАКТИВНИМИ ДОМІШКАМИ ТА ЗАРЯДЖЕНИМИ ДЕФЕКТАМИ

5.1. Формулювання завдання

Відпрацювати методику вимірювань характеристик явищ переносу у сегнетоелектриках з фотоактивними домішками та зарядженими дефектами.

5.2. Опис методики

Розділ присвячений розробці та тестуванню методики дослідження процесів переносу заряду у зразках Strontium Bismuth Tantalate (SBTN) з різним вмістом домішки ніобію, отриманих шляхом золь-гель технології осадження тонких плівок на металізовану підкладинку. В розробці методики необхідно врахувати малу товщину плівок, шунтуючу дію металізованої підкладинки, відомі з літератури дані про провідність аналогічних матеріалів, вплив домішок та структури зразків.

Як було показано різними методами структурних досліджень (див, наприклад, [82]), Досліджувані плівки є гранульованими з розміром гранул нанорозмірного масштабу (десятки нм). Гранули мають різну форму і досить великий розкид розмірів, який залежить від температури відпалу, та вмісту ніобію. Це безумовно має впливати на можливі механізми переносу заряду і повинне бути враховане у методиках досліджень. Як добре відомо (див., наприклад, [83]), електричний транспорт у сегнетоелектриках складається з 4-х основних складових, зумовлених рухом іонів, електронів та дірок, поляризацією, утворенням просторових зарядів, т.і.

Важливе значення має методика виготовлення електричних контактів, їх вплив на вимірювані характеристики. На **Рис. 5.1** схематично показаний вигляд досліджуваних зразків, який визначив особливості використовуваних методик. Наявність платинової плівки під плівкою SBTN призводить до шунтування її при електричному транспорті в площині плівки. Тому обрано варіант протікання

струму, який показано червоними стрілками. Тобто струм протікає вертикально по відношенню до плівки. На поверхні плівки зроблено 2 електричних контакта шляхом нанесення шару металу однакової площі на невеликій відстані один від одного. Нижній шар платинової плівки утворює для двох вертикальних ділянок зразка загальний електричний контакт. Послідовно до цих двох однакових ділянок включено джерело напруги та резистор, з падіння напруги на якому визначається струм через зразок.

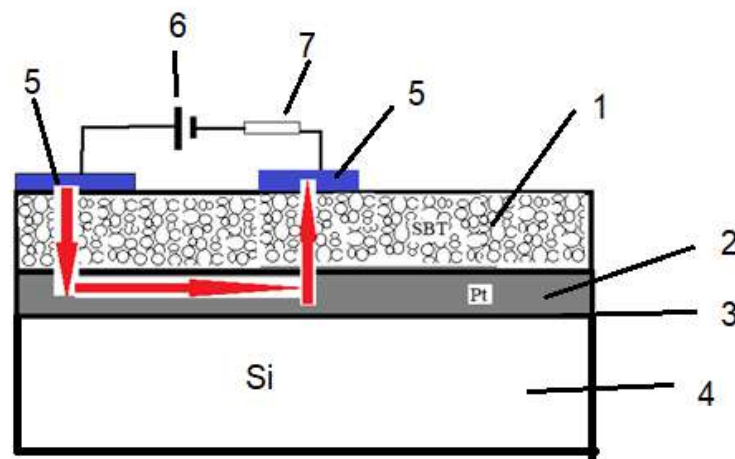


Рисунок 5.1. – Схематичний вигляд досліджуваних зразків. 1 – гранульована плівка SBTN, 2-плівка платини, 3 – шар SiO₂, 4 – підкладка Si, 5 – електричні контакти, 6 – ac або dc джерело напруги, 7- навантажувальний резистор для вимірювання струму через зразок.

В якості матеріалу для електричних контактів, згідно наявної інформації по дослідженнях аналогічних зразків вибрано індій та срібло. Індієві контакти зроблені шляхом нанесення тонкої плівки індію порядку сотні мкм обраної форми з подальшим відпалом при 156°C тривалістю порядку 5 хв. Срібні контакти наносились шляхом термічного випаровування з нанесенням на досліджувану плівку через маску – нікелевий шаблон. Фото зразків з контактами показані на **Рис. 5.2** і **5.3**. Враховуючи можливість протікання струму в зразках тільки вертикально, як показано на рис.1, для дослідження вольт-амперних характеристик (ВАХ) контактів стандартні і найбільш поширені методи застосувати не можливо. В даному випадку використана схема, показана на **Рис.5.4**.

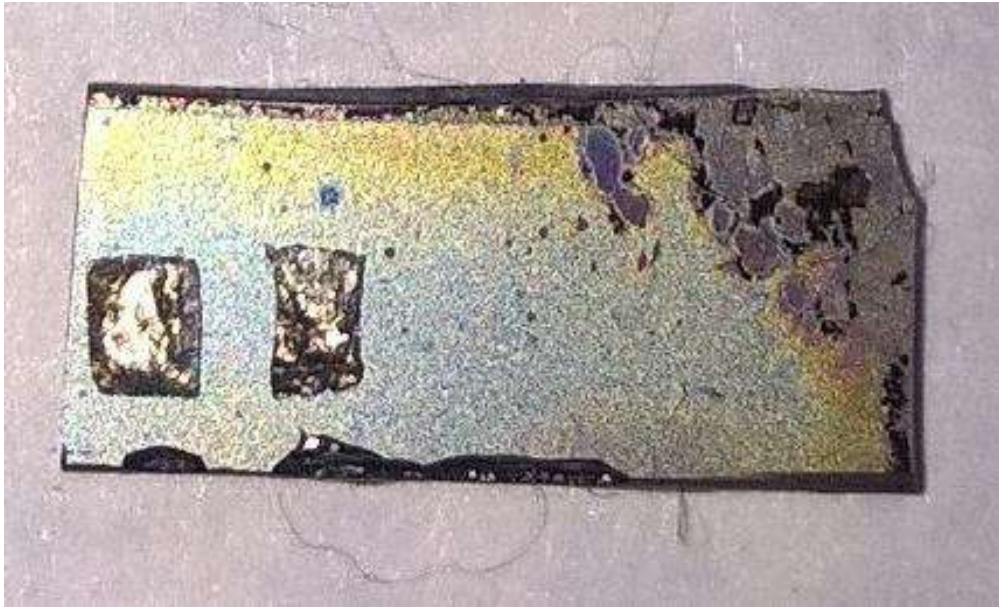


Рисунок 5.2. – Індієві контакти зроблені шляхом нанесення тонкої плівки індію.

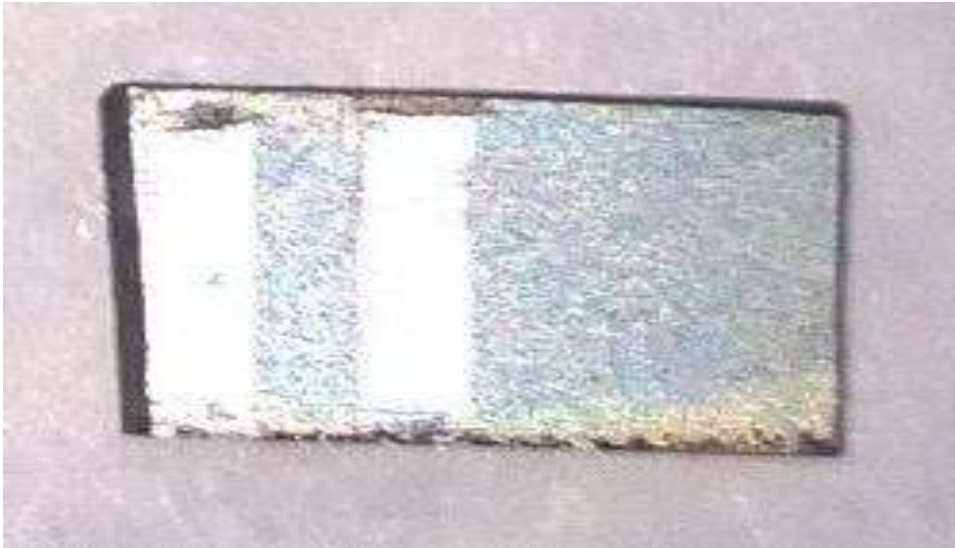


Рисунок 5.3. – Контакти, зроблені напорошенням Ag.

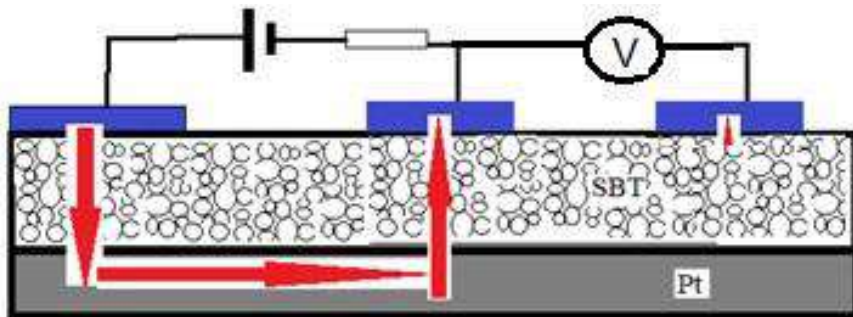


Рисунок 5.4. – Схема вимірювань ВАХ електричних контактів.

Як видно з **Рис. 5.4**, поряд з двома існуючими контактами на деякій невеликій відстані зроблено третій електричний контакт. Струм протікає через дві ділянки зразка, як на **Рис.5.4**, і тільки через два лівих контакти. Через правий контакт струм не протікає і тому вольтметр V показує падіння напруги за формулою

$$U = JR_c + i(R_2 + R_{c2}) \approx JR_c \quad (5.1)$$

де J – струм через дві лівих ділянки зразка (позначено червоним), R_c – опір центрального електричного контакту, i – струм витоку у ланцюжку утвореному центральним і правим контактом (незрівнянно малий у порівнянні з J), R_{c2} – опір правого контакту.

На **Рис. 5.5** показані ВАХ, зразків і контактів зроблені з нанесенням обох використаних металів на два зразки з різним вмістом ніобію. Площа контактів Ag та In складала 0,032 та 0,077 см², відповідно. ВАХ контактів обох типів лінійні, тобто омичні, опір контактів складає 0,07 та 0,033 Ом, відповідно. З врахуванням їх площі це дає $5,4 \cdot 10^{-3}$ та $9,6 \cdot 10^{-4}$ Ом·см², відповідно для контактів Ag та In. Ця різниця може бути зумовлена як використаним металом, так і різницею вмісту ніобію у плівці SBTN. З порівняння опору контакту з опором всього зразка, визначеного з ВАХ в такій же області струмів через зразок отримано, що опір контакту складає менше 9 % для контакту Ag у зразку з 20 % ніобію, і менше 3 % у іншому зразку. Точне значення опору контактів в обох зразках менше цих значень, тому що певний малий додатковий внесок в падіння напруги у виразі (5.1) дає розтікання струму у вертикальному елементі під центральним контактом. В цілому, можна зробити висновок, що опір електричних контактів є малим і не вносить значної похибки у дослідженні електричного транспорту в даних зразках.

На останок, розглянемо питання дослідження діелектричної проникності, кута втрат, включаючи аналіз поляризації. Вимірювання проводились з використанням RLC-метра E7-12, який забезпечує в тому числі наступні параметри, потрібні з урахуванням характеристик досліджуваних зразків. Робоча частота 1 МГц, діапазон вимірювань ємності – 0,001 пФ - 100 нФ, провідності -

0,01 мкСм - 1 См, опору - 0,1 мОм-10 Ком, з можливістю подачі напруги dc зміщення від внутрішнього та зовнішнього джерел до 200 В. При вимірюванні ємності передбачені дві амплітуди напруги на зразку: 250 і 25 мВ. Проведені тестові вимірювання зразка з 20% Nb та індієвими контактами. Отримані значення ємності 86 нФ, паралельного опору 12 Ом (провідності 84 мСм), тангенса кута втрат 0,18. З ємності отримуємо $\epsilon/\epsilon_0 = 157$. Провідність зразка на великій частоті значно перевищує dc значення. В цілому, отримані дані також свідчать про можливість досліджень зразків з виготовленими контактами в широкому діапазоні частот.

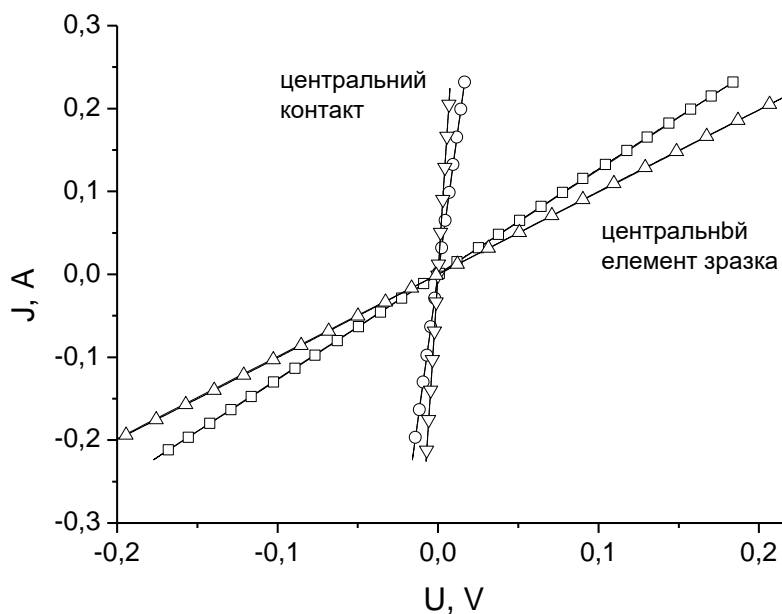


Рисунок 5.5. – ВАХ контакту (о, ∇) та вертикальної ділянки зразка з середнім верхнім контактом та контактом з шаром платини (□, Δ). Зразок з 20% Nb, температура відпалу плівки SBTN - 800 С, верхній контакт зроблений термічним напорошенням Ag (□, о), Зразок з 50% Nb, температура відпалу плівки SBTN - 800 С, верхній контакт зроблений нанесенням In (Δ, ∇).

5.3. Висновки до розділу 5

Розроблена методика підготовки зразків SBTN, зокрема, нанесення електричних контактів Ag та In, досліджені їх ВАХ в режимі постійного струму, показано, що електричний опір контактів малий і практично не впливає на особливості переносу заряду в досліджуваних зразках. Розроблена методика

дослідження вольт-амперних характеристик досліджуваних зразків SBTN в режимах постійного струму та на високих частотах.

РОЗДІЛ 6. РОЛЬ КООПЕРАТИВНИХ ЯВИЩ У ХАРАКТЕРИСТИКАХ ДОСЛІДЖУВАНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ВИЗНАЧЕНИХ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ОСОБЛИВОСТЕЙ ЯВИЩ ПЕРЕНОСУ ТА ЕЛЕКТРО-ХІМІЧНОГО РЕВЕРСУВАННЯ ПОЛЯРИЗАЦІЇ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ ТА АНТИСЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ

6.1. Формулювання завдання

Визначити роль кооперативних явищ у характеристиках досліджуваних матеріалів на основі визначених експериментально особливостей явищ переносу та електро-хімічного реверсування поляризації сегнетоелектриків та антисегнетоелектриків.

6.2. Опис основних результатів досліджень електричного транспорту у сегнетоелектричних матеріалах

В експериментальних дослідженнях транспорту зарядів у сегнетоелектричних матеріалах загалом прослідковується намір встановити та охарактеризувати особливості, зумовлені явищами поляризації., які призводять до вольт-амперних характеристик з гістерезисом [див., наприклад 84, 85, 86, 87]. Одним з трендів практичного використання цього ефекту на сучасному етапі є розробка енергонезалежних елементів пам'яті на його основі [88]. Також низка робіт присвячена дослідженню температурної залежності провідності таких матеріалів, в умовах відсутності гістерезису [89, 90], впливу відпалу на електричні характеристики [84, 88], легування [91, 92].

Найбільш привабливою для практичної реалізації елементів енергонезалежної пам'яті на основі ефекту гістерезису у вольт-амперних характеристиках (ВАХ) є схема польового транзистора, в якому в проміжку між затвором і каналом провідності розташовані послідовно шар діелектрику (наприклад, SiO_2) і шар сегнетоелектрика (**Рис. 6.1**).

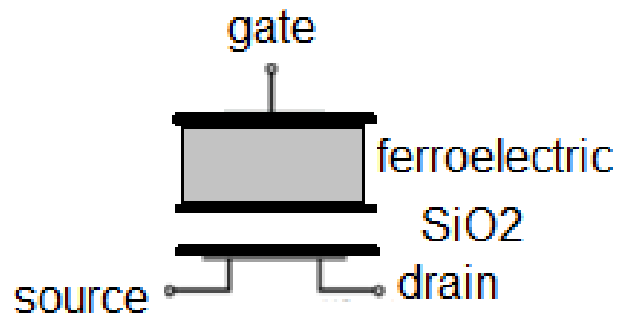


Рис.6.1. – Комірка енергонезалежної пам'яті з використанням ефекту гістерезису у ВАХ сегнетоелектричного шару. З роботи [86]

В роботі [86] в якості сегнетоелектрика використано HfO_2 з домішками Si та Zr . З використанням такого пристрою пропонується створення мультібітової комірки енергонезалежної пам'яті. Запис або стирання інформації досягається за рахунок зміни полярності потенціалу на затворі (**Рис.6.2**), а мультібітовий запис реалізується за рахунок різного рівня опору в каналі транзистора при подачі на затвор різної кількості імпульсів заданої напруги (**Рис.6.3**)

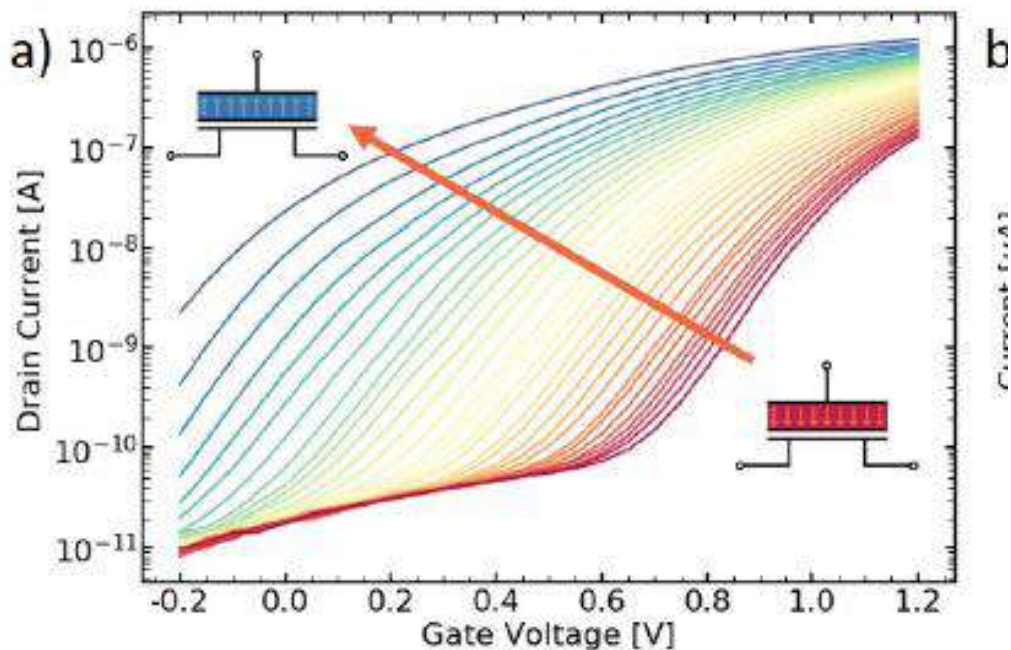


Рис.6.2. – Зміна струму у каналі польового транзистора в залежності від амплітуди імпульсу, поданого на затвор при різній кількості імпульсів. Напруга на електродах вздовж каналу 100 мВ. Амплітуда імпульсів 3-5 В, тривалість ~ 100 нс. З роботи [86]

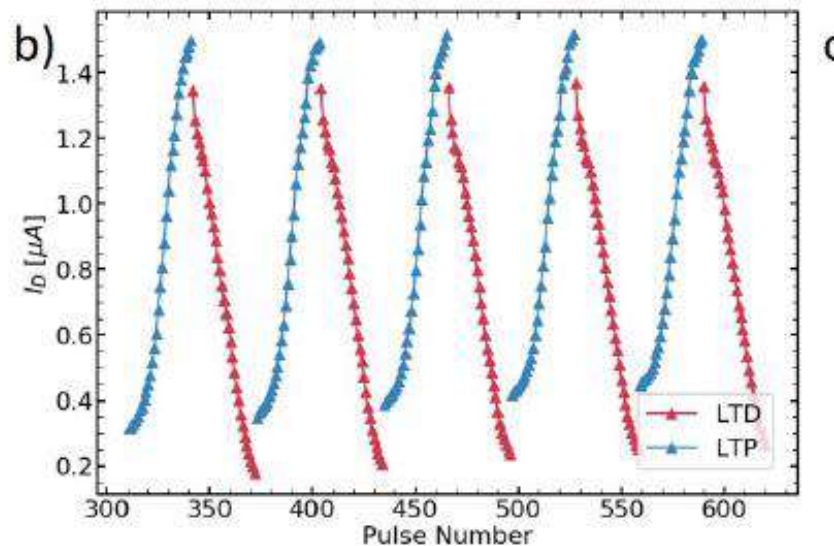


Рис.6.3. – Мультібітовий запис та стирання інформації через величину струму в каналі транзистора в залежності від кількості імпульсів. З роботи [86]

Така схема, крім іншого, дозволяє реалізувати в одному пристрої функції і конденсатора і транзистора, що є корисним в застосуванні в інтегральних мікросхемах. Аналогічний пристрій досліджено в [87]. Відмітимо, що в такому класі пристроїв модулюється інтегральна провідність звичайного напівпровідникового каналу за рахунок зміни вигину зон затвором, потенціал якого задається полем на сегнетоелектричному шарі. Інший підхід полягає в використанні сегнетоелектричного шару в ємнісному типі елементів пам'яті. Огляд питання створення елементів енергонезалежної пам'яті на основі використання ефекту поляризації сегнетоелектриків станом на сьогодні зроблено також у [93]. Важливим в реалізації такого типу пристроїв є з'ясування впливу структури, включаючи однорідність гранул та їх розмір, легування, типу носіїв заряду, що приймають участь у електричному транспорті, динамічності зміни стану.

В проведених нами під час розробки методики досліджень електричного транспорту вимірюваннях ВАХ зразків наноструктурованих плівок сегнетоелектриків с загальною формулою $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$ (SBTN), спостерігалось резистивне переключення (**Рис.6.4**) та гістерезисний хід ВАХ,

який, на наш погляд, також може бути обіцяючим для розробок елементів енергонезалежної пам'яті. Для цього необхідні подальші детальні дослідження характеристик, в тому числі, електричного транспорту від різних чинників: температури хімічного складу плівок, їх структурних характеристик, тощо.

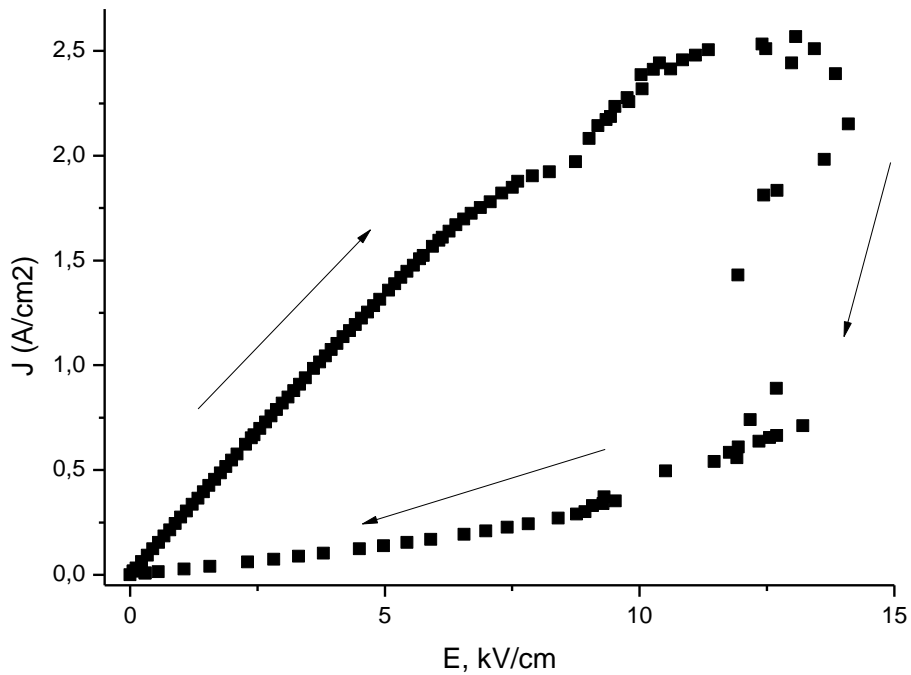


Рис.6.4. – ВАХ зразка SBTN при $T=300$ К. Напряга, прикладена до плівки змінювалась в межах 0-1 В. З урахуванням товщини плівки середня величина поля у плівці змінювалось від 0 15 кВ/см.

6.3. Роль кооперативних явищ та електрохімічного реверсування поляризації в полярних характеристиках досліджуваних сегнетоелектриків та антисегнетоелектриків

За час виконання проєкту теоретичною групою було проаналізовано кооперативні явища, чуть яких полягає у кореляції рівноважних станів поляризації і екрануючого заряду, проявом яких є особливості петель гістерезису при різних температурах у сегнетоелектричних та антисегнетоелектричних системах [10, 30, 55, 56]. Типова геометрія досліджуваних систем складалася з

провідного нижнього електрода, різних сегнетоелектричних плівок з дефектами та без них, шарів екрануючого заряду і ультратонкого діелектричного прошарку, який відділяє поверхню плівки від верхнього електрода під напругою U . Залежність густини екрануючого заряду $\sigma(\phi)$ від електричного потенціалу ϕ було розглянуто для трьох основних моделей екранування, а саме лінійних поверхневих заряджених станів Бардіна і нелінійної моделі Фермі-Дірака, що описує густину станів у двомірному електронному газі на поверхні плівки, а також сильно нелінійної моделі Стефенсона-Хайленда, що описує густину зарядів адсорбованих іонів $\sigma(\phi)$ ізотермами Ленгмюра. Важливо, що енергії утворення ΔG_i^{00} у ізотермах Ленгмюра можуть бути рівними або різними для позитивно та негативно заряджених іонів (або вакансій).

Використовуючи аналітичні вирази, було розраховано та проаналізовано графічно поверхневий рельєф та профілі вільної енергії $G(P, U)$ для тонких плівок сегнетоелектриків покритих екрануючими зарядами різних типів, описаних вище. Виявилось, що властивості поверхневих зарядів визначають вигляд рельєфу вільної енергії і відповідні профілі вільної енергії, включаючи залежні від напруги позиції мінімумів вільної енергії при визначених значеннях поляризації.

Для моделі екранування Бардіна було виявлено два симетричні мінімуми $G(P, U)$ з майже пласкою потенційною ямою при нульовій напрузі $U = 0$. При збільшенні U один з мінімумів стає гладким і зміщується від лінії нульової поляризації $P=0$. Для моделі екранування Фермі-Дірака чіткий симетричний мінімум $G(P, U)$ з двома областями перегину було виявлено при $U = 0$. Залежність $G(P, U)$ від P стає асиметричною з двома нееквівалентними мінімумами та однією точкою перегину при зростанні U .

Для зарядів екранування Стефенсона-Хайленда з рівними та малими енергіями утворення іонів ($\Delta G_1^{00} = \Delta G_2^{00} \leq 0.2$ eV), симетрична чашкоподібна крива $G(P, U)$ зі згладженим неглибоким мінімумом при $P=0$ відповідає напрузі $U = 0$. Симетрична крива $G(P, U)$ трансформується у асиметричну з двома

нееквівалентними неглибокими мінімумами і однією зоною перегину зі збільшенням U . Для різних та великих енергій утворення іонів ($|\Delta G_1^{00} - \Delta G_2^{00}| \geq 0.2$ eВ, $\Delta G_2^{00} \geq 0.4$ eВ) крива $G(P, U)$ асиметрична при $U = 0$ та має порівняно гострий мінімум у околі $P=0$. Цей мінімум зміщується з лінії $P=0$ при збільшенні U .

Встановлено, що температурна поведінка квазістатичних петель гістерезису поляризації залежить від густини екрануючих зарядів наступним чином. Для лінійного екранування Бардіна петлі поляризації мають звичайний сегнетоелектричний прямокутний вигляд та демонструють класичний перехід другого роду від сегнетоелектричної форми до параелектричних кривих з підвищенням температури. Температурна поведінка форми петлі говорить на користь фазового переходу другого роду у тонкій плівці різних сегнетоелектриків, покритій екрануючими зарядами на відміну від об'ємного монокристалу BaTiO_3 , який є сегнетоелектриком з фазовим переходом першого роду.

Для екранування Фермі-Дірака було виявлено перехід від одинарної сегнетоелектричної до подвійної антисегнетоелектричної петлі поляризації $P(U)$, що відбувається при підвищенні температури. Подвійні петлі існують у широкому температурному інтервалі шириною приблизно 100 К нижче області температури Кюрі. Розрахунки, виконані для плівок BaTiO_3 та $(\text{Pb,Zr})\text{TiO}_3$ доводять, що подвійні петлі походять від нелінійного екранування сегнетоелектричної поляризації носіями заряду на поверхні сегнетоелектрика.

Подібно випадку зарядів екранування Фермі-Дірака, перехід від одинарної сегнетоелектричної до подвійної антисегнетоелектричної петлі поляризації $P(U)$ відбувається також для іонного екранування Стефенсона-Хайленда при $\Delta G_1^{00} = \Delta G_2^{00}$. Перехід відбувається з підвищенням температури (подекуди вище температури Кюрі), залежно від товщини плівки сегнетоелектрика, причому подвійні петлі існують у температурному діапазоні приблизно 50 К в околі температури Кюрі (це вдвічі вужчий інтервал у порівнянні з екрануванням

Фермі-Дірака). Ці подвійні петлі походять від нелінійного екранування спонтанної поляризації адсорбованими іонами на поверхні сегнетоелектрика.

Через асиметрію умов екранування, реалізовану для випадку $\Delta G_1^{00} \neq \Delta G_2^{00}$, реверсування поляризації у плівці, вкритій екрануючими зарядами Стефенсона-Хайленда, спрощене для одного знаку прикладеної напруги U та ускладнене для протилежного, що призводить до зміщення петель гістерезису поляризації $P(U)$ і екрануючого заряду $\sigma_0(U)$ по осі U та деформації їхнього зовнішнього вигляду. Сегнетоелектричний стан не реалізується в ультратонких плівках сегнетоелектриків при $\sigma_0 = 0$ через його пригнічення розмірним ефектом, але фероіонні уніполярні гістерезисні петлі можуть з'явитися при $\sigma_0 \neq 0$, а область гістерезису відповідає визначеному знакові прикладеної напруги. Для товстіших плівок обрізана та зміщена петля гістерезу фероіонного типу розкривається при $T < 350$ К та $|\Delta G_1^{00} - \Delta G_2^{00}| \geq 0.2$ еВ.

При підвищенні температури петля поступово зникає, і електрична поляризація зменшується. Для товстіших плівок, що знаходяться у сегнетоелектричній фазі при $\sigma_0 = 0$, петлі $P(U)$ мають дещо деформовану та зміщену сегнетоелектричну форму при 300 К. Звуження, горизонтальне зміщення, спотворення та обрізання петель виникає при рості температури від кімнатної до температури Кюрі у BaTiO_3 та $(\text{Pb,Zr})\text{TiO}_3$, а найтонша уніполярна петля $P(U)$ фероіонного типу існує при температурах істотно вищих за температуру Кюрі (**Рис. 6.5**). Очевидно, це спричинено асиметричною сходинко-подібною залежністю густини іонного заряду, властивого моделі Стефенсона-Хайленда при $\Delta G_1^{00} \neq \Delta G_2^{00}$.

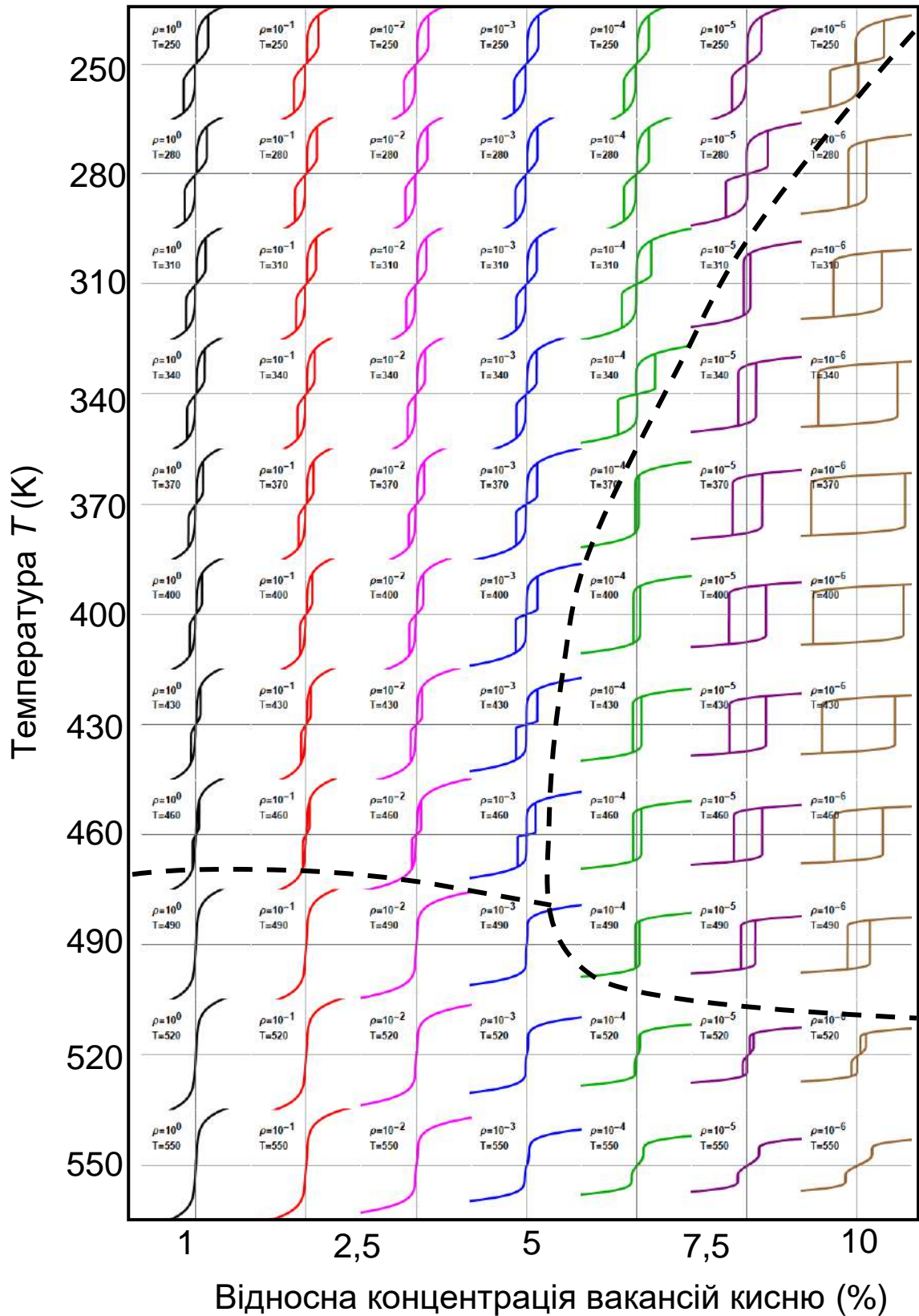


Рис.6.5. – Схематична форми петлі в залежності від відносної температури T і відносної концентрації дефектів (вакансій кисню) у плівці PbZrO_3 з товщиною $h=50$ нм.

6.4. Висновки до розділу 6

В проведених нами під час розробки методики досліджень електричного транспорту вимірюваннях ВАХ зразків наноструктурованих плівок сегнетоелектриків с загальною формулою $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$ (SBTN), спостерігалось резистивне переключення та гістерезисний хід ВАХ, який, на наш погляд, також може бути перспективним для розробок елементів енергонезалежної пам'яті. Для цього необхідні подальші детальні дослідження характеристик, в тому числі, електричного транспорту від різних чинників: температури хімічного складу плівок, їх структурних характеристик, тощо.

Проведений нами порівняльний аналіз результатів отриманих для моделей зарядів екранування поверхневих станів Бардіна, Фермі-Дірака та Стефенсона-Хайленда показує, що степінь нелінійності залежностей заряду екранування від напруги відіграє вирішальну роль у механізмі компенсації сегнетоелектричного заряду у BaTiO_3 та $(\text{Pb,Zr})\text{TiO}_3$. Як наслідок, найбільш різноманітна і нетривіальна температурна поведінка петлі гістерезису поляризації та заряду екранування властива моделі екранування С-Х. Ця різноманітність зумовлена або симетричною, або асиметричною практично сходинко-подібною залежністю рівноважної густини заряду адсорбованих іонів від прикладеної напруги, що описується ізотермами адсорбції Ленгмюра з однаковими або різними енергіями створення для позитивних та негативних іонів відповідно.

У сукупності визначена роль кооперативних явищ у характеристиках досліджуваних матеріалів на основі особливостей явищ переносу та електрохімічного реверсування поляризації сегнетоелектриків та антисегнетоелектриків.

Отримані результати відкривають нові можливості для керування процесом реверсування поляризації у тонких сегнетоелектричних плівках при різних температурах за допомогою відповідного вибору природи поверхневого заряду та механізму екранування.

РОЗДІЛ 7. ПОРІВНЯННЯ ТЕОРЕТИЧНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ З ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИМИ ВИМІРЮВАННЯМИ ХАРАКТЕРИСТИК ЯВИЩ ПЕРЕНОСУ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ, ЯКІ МІСТЯТЬ НАНОРОЗМІРНІ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКИ

7.1. Формулювання завдання

Порівняти теоретичні результати з експериментальними вимірюваннями характеристик явищ переносу в гетероструктурах, які містять нанорозмірні сегнетоелектрики.

7.2. Аналітичний огляд наявних результатів

Як відмічено в [94], виходячи з аналізу літературних даних, електричний транспорт у такому сегнетоелектричному матеріалі як $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2(\text{Nb})\text{O}_9$ (SBTN) визначається в основному двома типами носіїв заряду: рухомими дефектами (зокрема, вакансіями кисню) та електронами. Плівки SBTN отримані золь-гель методом. Концентрація як дефектів так і електронів регулюється відпалом, зокрема його температурою та тривалістю, в досить широких межах. Добавка Nb є джерелом рухомих носіїв заряду електронів і нерухомих іонів Nb^+ . При підвищенні температури посилюється як зміна дефектної структури, зумовленої створенням та рухом вакансій кисню, так підключенням до дефектоутворення вісмуту. Одна з моделей, яка пояснює нелінійність характеристик переносу заряду, яка спостерігається в тонких плівках SBTN, розглянута в роботі [95], в якій поряд з особливостями руху вказаних носіїв заряду розглядаються граничні умови обмеження цього руху контактами в околі поверхні плівки. Зокрема, такі обмеження в режимі змінного струму та певному частотному інтервалі можуть призвести до ефекту резистивного переключення, що є цікавим для практичних застосувань.

В роботі [96] досліджені характеристики електропровідності у зразках SBT (без добавки Nb), які після виготовлення спікались під дією НВЧ опромінення при температурі 1100 С. Електропровідність у зразках по величині була порядку 10^{-9} - 10^{-6} 1/(Ом см). Її частотна залежність характерна для стрибкового типу

провідності. Екстрапольована з вимірювань на змінному струмі електропровідність на постійному струмі має температурну залежність активаційного типу з енергією активації 0.3844 eV і трактується в рамках моделі впливу просторового заряду на орієнтацію доменів. Аналогічні дослідження проведені на SBT, легovanому ванадієм [97], де встановлено, що легуюча домішка ванадію покращує структурну однорідність зразка SBT. Зразки отримали шляхом спікання спресованих у таблетки попередньо підготовленої суміші компонентів. Дослідження характеристик електричного транспорту складало вимірювання імпедансу в режимі змінного струму на частоті від 20 до 10^6 Гц. Для аналізу запропонована модель, яка включає дві складові імпедансу: внутрішній імпеданс гранул і імпеданс поверхні гранул. Температурна залежність провідності має активаційний характер з енергією активації від 1.24 до 1.73 eV і зв'язується з рухливістю вакансій кисню, яка залежить від додавання ванадію та температури відпалу [98].

В дослідженнях матеріалу SBN (ніобату стронція-барія) [99, 100], подібного до розглянутого вище, встановлено ефект аномальної поляризації внаслідок дії імпульсного електричного поля, який полягає в зміщенні траєкторії діелектричного гістерезису при подачі на зразок цугу електричних імпульсів. Цей ефект пояснений різними типами неоднорідностей (по складу, локальне пониження симетрії, локальні внутрішні поля та інш.). В результаті в системі локальна вільна енергія стає асиметричною двох-мінімумною функцією. Тобто локально існують стабільні і мета стабільні стани, взаємне розташування яких залежить від напрямку зовнішнього поля. Відмічено, що такі переключення спостерігаються в умовах при повільній зміні електричного поля. Така особливість є важливою для розробок сучасних електронних приладів.

Динаміка електричних властивостей в типі сегнетоелектричних плівок, що розглядаються, як слідує з більшості робіт, визначається рухом кисню по дефектах типу вакансій. Такий тип електричного транспорту характерний для широкого класу матеріалів, в тому числі оксидів металів [101]. На основі таких об'єктів пропонуються мемристори, які можуть слугувати елементами

енергонезалежної пам'яті. Зокрема, підкреслено, що поширеним механізмом резистивного переключення в оксидах металів є утворення та руйнування провідних каналів (філаментів) з вакансій кисню всередині робочого шару діелектрика під дією прикладеного електричного поля.

Що стосується використання SBT в пристроях енергонезалежної пам'яті, такі пропозиції робились, починаючи з 90-х років [102] виключно на основі використання індукованої поляризації. Це базувалось на тому, що матеріал є хорошим діелектриком з дуже малими струмовими втратами. Особливе значення має вибір матеріалу електричних контактів до тонких плівок SBT. В [103] з метою з'ясування можливості використання в елементах енергонезалежної пам'яті досліджені особливості електричного транспорту в гетероструктурах з надпровідника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ і SBTN. Встановлено, що в режимі постійного струму вольт-амперна характеристика досліджених зразків визначається ефектом Шотткі (пониження потенціального бар'єру контакту прикладеним полем).

Результати досліджень інших матеріалів, включаючи сегнетоелектричні, з метою застосування в елементах енергонезалежної пам'яті зібрані в оглядовій статті [104].

Резюмуючи зроблений огляд опублікованих робіт, можна зробити наступні висновки. Наявні станом на сьогодні експериментальні результати по електричному транспорту в сегнетоелектричних матеріалах типу SBTN та подібних до нього отримані в основному для зразків з малою електропровідністю, характерною для діелектриків. Експериментально вони вимірюються зазвичай в режимі змінного струму. Досліджені залежності поляризації, діелектричної проникності та інших характеристик від температури прикладеної електричної напруги, освітлення, деформації. Спостережені явища переключення поляризації можуть бути використані в елементах енергонезалежної пам'яті.

7.3. Аналіз основних результатів

На відміну від розглянутих вище результатів зразки плівок SBTN з різним вмістом ніобію, досліджувані в даній роботі, характеризуються електропровідністю на 3- порядки величини більшою. Вони отримані золь-гель-методом з нанесенням на підкладки з платиновим підшаром [105]. На двох зразках з вмістом ніобію 20 і 50 % на етапі тестування методики досліджень електричного транспорту проведені вимірювання вольт-амперних характеристик при кімнатній температурі, які дозволяють провести якісне співставлення з аналізом літературних даних. Схема вимірювань (див. у методичній частині) показана на **Рис.7.1**. В обох зразках один загальний для обох провідних ділянок електричний контакт (нижній) – шар платини, верхні контакти – срібло у зразку з вмістом Nb 20%, індій - у зразку з вмістом Nb 50%.

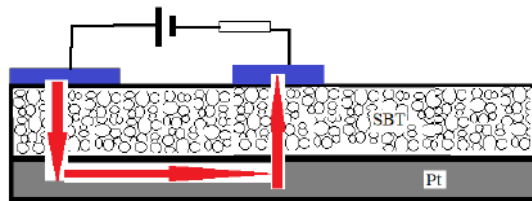


Рис.7.1 – Схема вимірювань ВАХ. Стрілками показано напрямок протікання струму.

На **Рис.7.2а** показана вольт-амперна характеристика зразка з вмістом ніобію 50 %. Вимірювання проведені в режимі постійного струму з витримкою в кожній точці по напрузі декілька хвилин для завершення можливих перехідних процесів. Видно, що ВАХ має практично омічну поведінку з питомим опором матеріалу близько 1330 Ом см. Але у збільшеному масштабі видно, що хід ВАХ при збільшенні прикладеної напруги, на зворотному проході та реверсуванні напруги дещо відрізняється. Це проілюстровано на **Рис.7.2б**, де показана обчислена з ВАХ залежність питомого опору $\rho = \frac{E}{J}$ від прикладеного електричного поля. Стрілками на графіку показано напрямок зміни електричного поля. Видно, що питомий опір описує малу гістерезисну петлю у вигляді вісімки з розмахом приблизно 4,5 % відносно середнього значення.

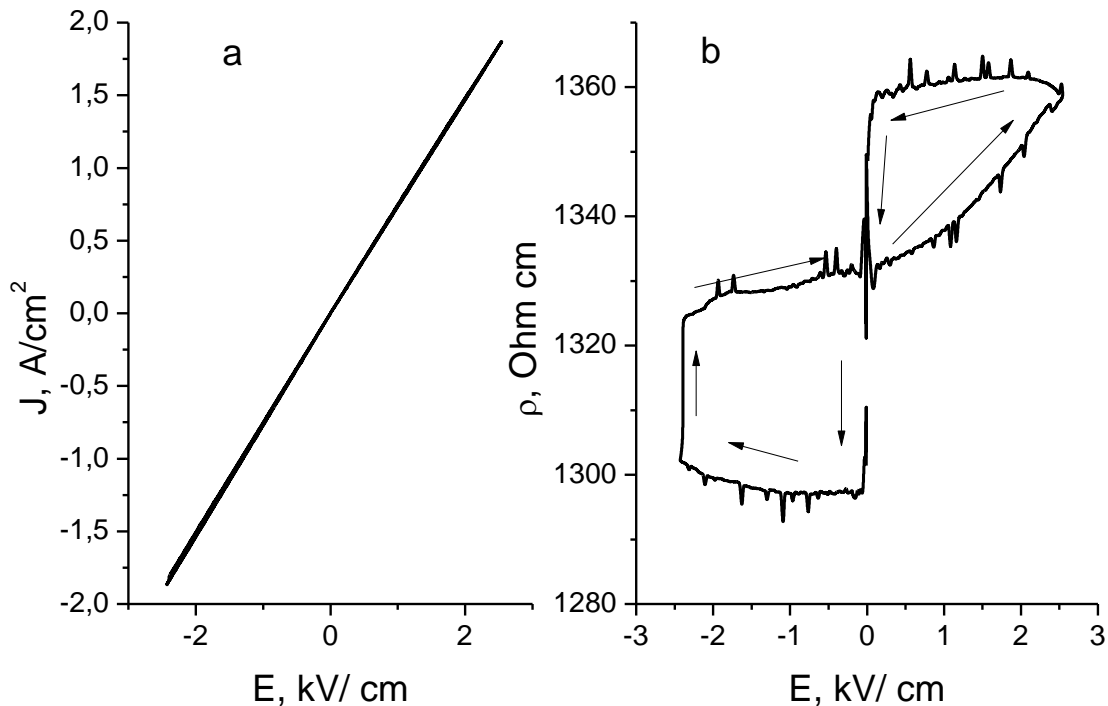


Рис.7.2. – (а) Вольт-амперна характеристика зразка SBTN з вмістом ніобію 50 %, $T=300$ К. контакти. (б) Залежність питомого опору від напруженості електричного поля. Стрілками показаний напрямок зміни напруженості електричного поля.

На **Рис.7.3а** показана ВАХ зразка SBTN з вмістом ніобію 20 %. Відповідна залежність питомого опору від прикладеного поля показана на **Рис.7.3б**. По-перше відмітимо, що при зменшеному у 2,5 рази вмісті ніобію питомий опір зріс приблизно у 2 рази. А залежність питомого опору від прикладеного поля змінила хід, втратила циклічний характер. Як слідує з роботи [106], структурні та поляризаційні характеристики плівок SBTN суттєво залежать як від вмісту ніобію, так і від режиму відпалу після вирощування. Отримані попередні результати показують, що збільшення вмісту ніобію збільшує провідність, а також певним чином впливає на залежність питомого опору від напрямку та величини зовнішнього електричного поля. Головна відмінність досліджуваних структур від розглянутих вище результатів з опублікованих робіт полягає в тому, що їх провідність на декілька порядків більша, що очевидно зумовлено набагато більшою концентрацією рухомих носіїв заряду, що приймають участь в

електричному транспорту. При цьому, в достатньо широкому діапазоні електричних полів провідність зберігає майже омичний характер, тобто ВАХ близькі до лінійної поведінки.

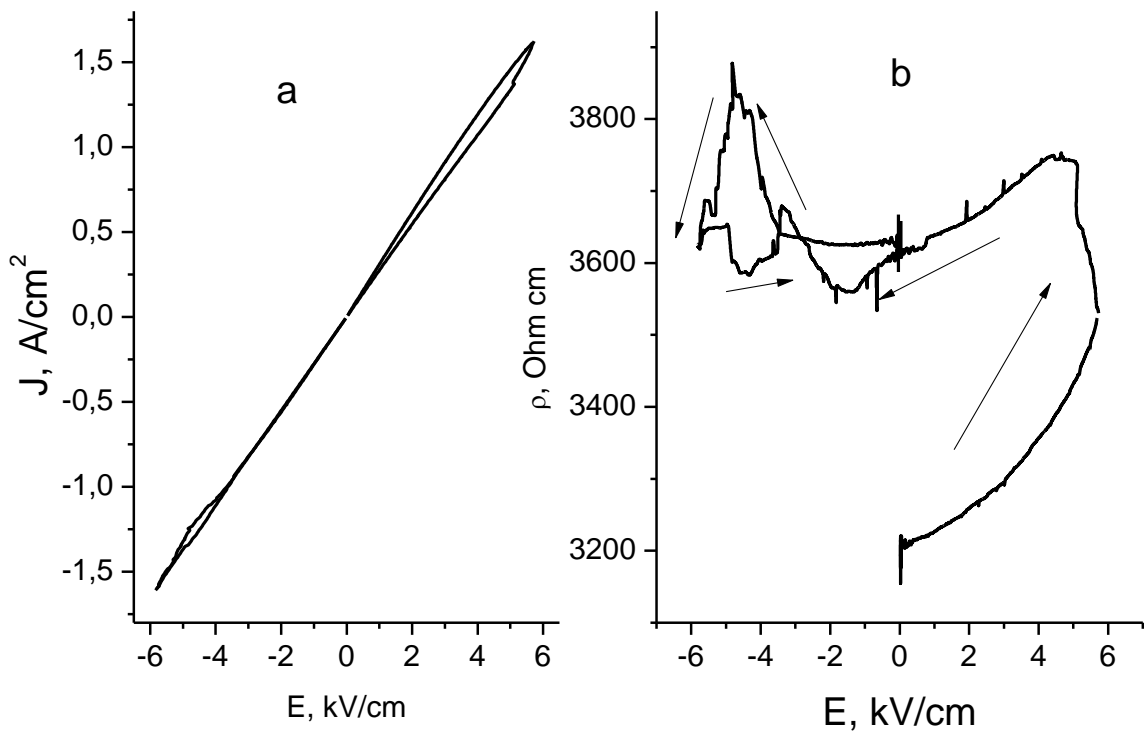


Рис.7.3. – (а) ВАХ зразка SBTN з вмістом ніобію 20 %. (б) Залежність питомого опору від прикладеного поля.

Як впливає з інтенсивності та положення піків на рентгенівській дифрактограмі [106], плівка SBTN з вмістом Nb 10 і 20 мас. % максимально наближений до структури перовськіту. Збільшення понад 20 мас. % концентрації Nb призводить до зменшення вмісту фази перовськіту, про що свідчить розширення лінії (115) та зменшення її інтенсивності під кутом $2\theta \sim 28,9$ град. Зміна вмісту фази перовськіту при введенні іона Nb в матрицю $\text{SrBi}_{2+x}\text{Ta}_2\text{O}_9$ можна пояснити зміною параметрів кристалічної решітки, її міцності та жорсткості зв'язку, поверхневої енергії матеріалу. Поява анізотропії кристалічної структури призводить до зменшення вмісту перовскітної фази в плівці SBTN зі збільшенням вмісту домішки ніобію понад 20%. Збільшення до

50 мас. % вмісту ніобію в плівці SBTN призводить до утворення циліндричних зерен із середніми розмірами $H = 105 \pm 3$ нм та $L = 200 \pm 3$ нм, що призводить до погіршення сегнетоелектричних властивостей, зокрема до зменшення спонтанної поляризації до $0,21$ Кл/м². Із збільшенням концентрації Nb понад 30 мас. % середній розмір зерна збільшується і становить близько 100-120 нм, при цьому розмір кристалітів становить біля 23 нм. При вмісті ніобію 50 мас. % зображення СЕМ підтверджує утворення циліндричних зерен. При зниженні концентрації Nb до 10-20 мас.% поверхня плівки має більш дрібнозернисту структуру (середній розмір зерна близько 83-86 нм).

Ці експериментальні результати можна описати за допомогою феноменологічного підходу ЛГД, якщо врахувати вплив домішки Nb на структурну ферродиторсію SBTN та зарядовий стан цієї (номінально ізовалентної) домішки. Так додавання Nb збільшує температуру Кюрі T_C , а отже покращує сегнетоелектричні властивості. Припустимо, що при малих концентраціях Nb ця залежність розкладається в ряд по концентрації домішки x , $T_C(x) = T_C(1 + \sum_{i=1}^n a_i x^i)$, де a_i – невідомі коефіцієнти розкладу. Однак, із подальшим збільшенням x збільшується розупорядкування в системі кисневих октаедрів, бо Nb та Ta мають різні силові матриці. Ступінь розупорядкування максимальна для $x = 50$ %, а при подальшому збільшенні ми поступово переходимо до сегнетоелектрика SBN. Також не виключений ефект змінної валентності Ta, хоч він навряд чи відіграє ключову роль. Збільшення розупорядкування впливає на величину спонтанної поляризації через нелінійну взаємодію із структурною підсистемою та кореляції параметру порядку. Вважатимемо, що і нелінійність розкладається в ряд по x (бо це принаймні парна взаємодія), $\beta(x) = \beta_t(1 + \sum_{i=1}^n b_i x^i)$, де b_i – невідомі коефіцієнти розкладу. В цій найпростішій моделі маємо такі залежні від x коефіцієнти в ЛГД-розкладі вільної енергії SBTN:

$$F = \frac{\alpha(T,x)}{2} P^2 + \frac{\beta(x)}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 - P E \quad (7.1)$$

Тут P — поляризація, E — електричне поле, а α , β , γ — коефіцієнти розкладання в ряд. Діелектричну жорсткість α та нелінійність β можна записати так:

$$\alpha(T, x) = \alpha_t \left(T - T_C (1 + \sum_{i=1}^n a_i x^i) \right), \quad \beta(T, x) = \beta_t (1 + \sum_{i=1}^n b_i x^i). \quad (7.2)$$

Де T — абсолютна температура, T_C — температура Кюрі, коефіцієнти α_t та β_t — додатні. Коефіцієнт $\gamma \geq 0$. Для випадку фазових переходів другого роду можна знехтувати γ , і тоді спонтанна поляризація та коерцитивне поле дорівнюють:

$$P_S(T, x) = \sqrt{-\frac{\alpha(T, x)}{\beta(x)}}, \quad E_C(T, x) = -\frac{2}{3} \alpha(T, x) \sqrt{\frac{-\alpha(T, x)}{3\beta(x)}}. \quad (7.3a)$$

Знаючи $P_S(T, x)$ та $E_C(T, x)$ з експерименту, можна визначити коефіцієнти ЛГД розкладу $\alpha(T, x)$ та $\beta(x)$:

$$\alpha(T, x) = -\frac{3\sqrt{3} E_C(T, x)}{2 P_S(T, x)}, \quad \beta(x) = -\frac{\alpha(T, x)}{P_S^2(T, x)} \equiv \frac{3\sqrt{3} E_C(T, x)}{2 P_S^3(T, x)}. \quad (7.3b)$$

Оскільки $T_C \approx 378^\circ\text{C}$ для SBT та $T_C \approx 115^\circ\text{C}$ для SBN [107], константу Кюрі-Вейса α_t можна визначити із значення лінійної діелектричної проникності SBT при кімнатній температурі, для якої справедлива формула $\frac{1}{2\varepsilon_0\alpha_t(T_C-T)}$ і значення 1280. Отримуємо значення $\alpha_t = 1,23292 \cdot 10^5$ м/КФ. Підгонкою експериментальних значень спонтанної поляризації та коерцитивного поля можна за допомогою поліноміальних функцій можна залежності коефіцієнтів ЛГД-розкладу $\alpha(T, x)$ та $\beta(x)$ від концентрації Nb.

Для підгонки експериментальних результатів використовувалися експериментальні дані з **Таблиці 7.1**. Результати підгонки $P_S(T, x)$ та $E_C(T, x)$ за допомогою поліноміальних функцій 4-го порядку та рівнянь (7.3a) показані на **Рис.7.4a** та **7.4b**, відповідно. На **Рис.7.4c** та **7.4d** наведені залежності коефіцієнтів ЛГД-розкладу $\alpha(T, x)$ та $\beta(x)$ від концентрації Nb (у відсотках), розраховані з рівнянь (7.3b) для SBTN за кімнатної температури.

Таблиця 7.1. - Залежність полярних характеристик SBT та SBTN від вмісту Nb [106].

Параметри	SBT	SBTN (вказано % Nb)				
Вміст Nb, масс. %	0	10	20	30	40	50
Доля фази перовскіту, %	65	86	85	77	76	70

Спонтанна поляризація, Кл/м ²	0,59	0,79	0,70	0,51	0,58	0,21
Коерцитивне поле, кВ/м	280	390	370	330	260	100
Діелектрична проникність при кімнатній температурі	1280	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д

н/д – немає даних

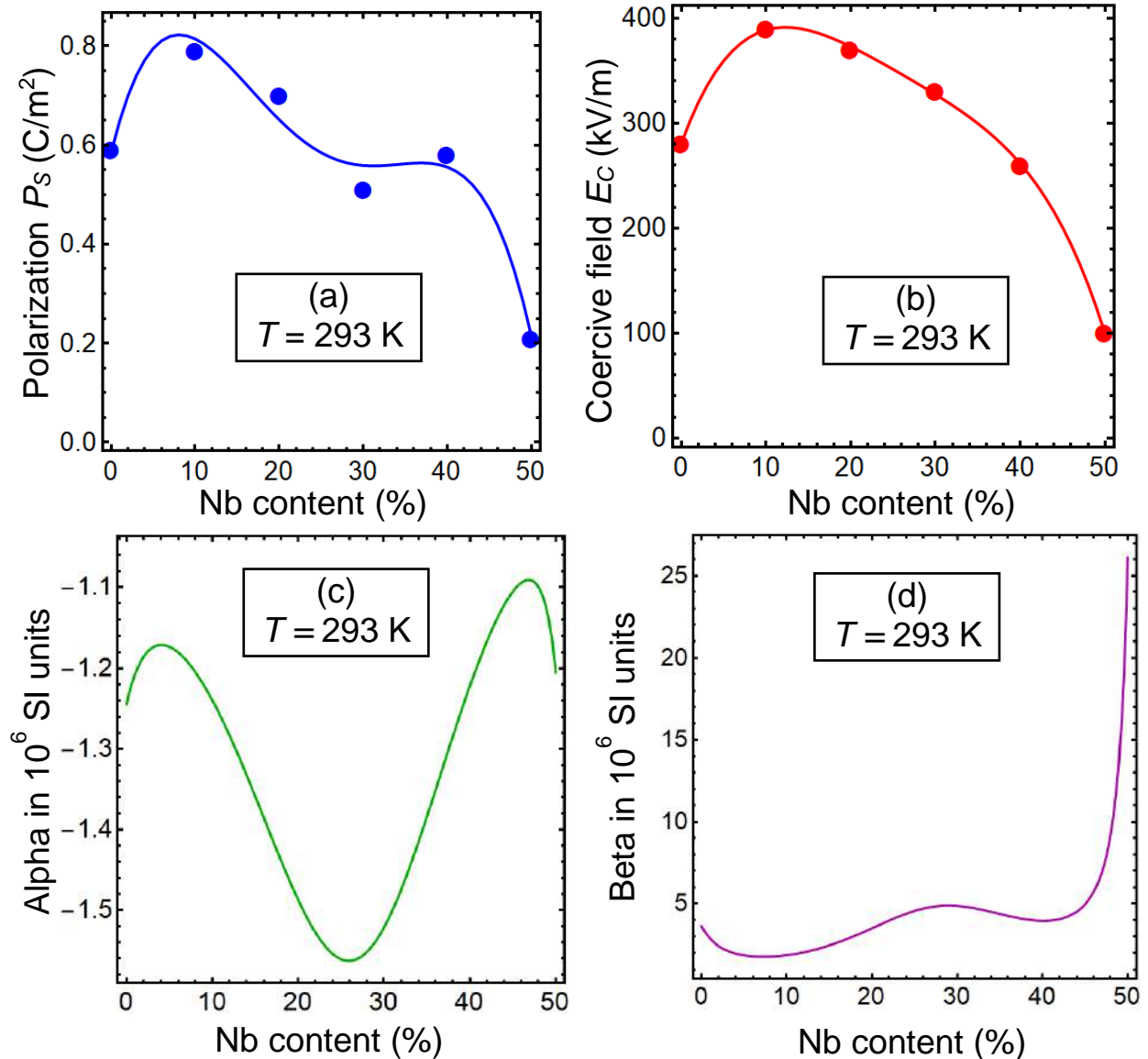


Рис.7.4. – Залежність спонтанної поляризації (а) коерцитивного поля (б), коефіцієнтів ЛГД-розкладу $\alpha(T, x)$ (с) та $\beta(x)$ (д) від концентрації Nb, розраховані з рівнянь (7.3) для SBTN за різних концентрацій Nb (у відсотках) при кімнатній температурі. Символи на графіках (а) та (б) – експериментальні результати [106].

Доцільно припустити, що $P_S(T, x)$ пропорційна доля фази перовського, і це підтверджується порівнянням форми суцільних кривих на **Рис.7.4а** та **Рис.7.5**.

Це порівняння є додатковим підґрунтям застосовності рівнянь (7.3) до аналізу експериментальних результатів з метою визначення раніше невідомих залежностей коефіцієнтів ЛГД-розкладу $\alpha(T, x)$ та $\beta(x)$ від концентрації Nb.

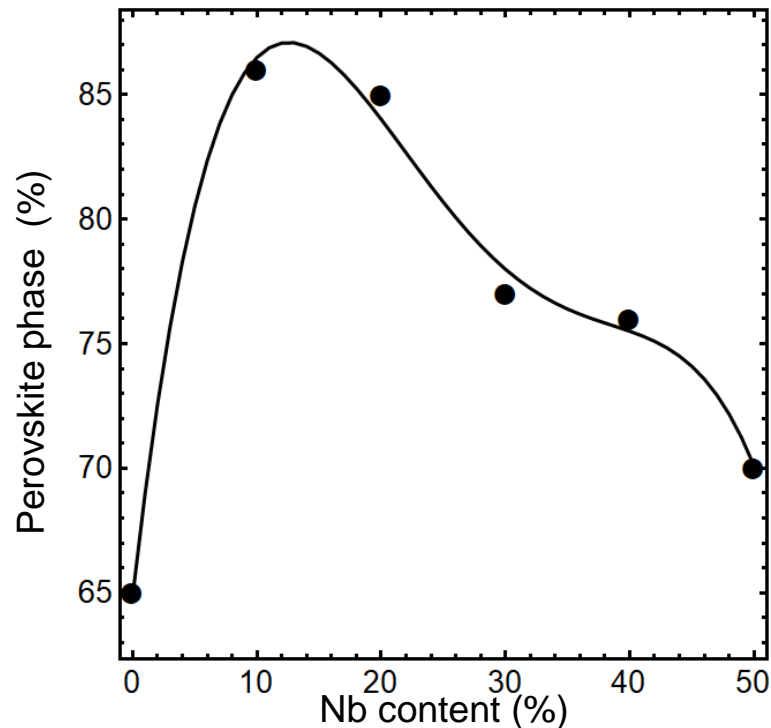


Рис.7.5. – Залежність долі перовськітної фази (у відсотках) від концентрації Nb, розрахована з рівнянь (7.3а) для SBTN за різних концентрацій Nb (у відсотках). Символи – експериментальні результати [106].

7.3. Висновки до розділу 7

Наявні станом на сьогодні експериментальні результати по електричному транспорту в сегнетоелектричних матеріалах типу SBTN та подібних до нього отримані в основному для зразків з малою електропровідністю, характерною для діелектриків. Експериментально вони вимірюються зазвичай в режимі змінного струму. Досліджені залежності поляризації, діелектричної проникності та інших характеристик від температури прикладеної електричної напруги, освітлення, деформації. Основна відмінність досліджуваних нами структур від результатів з опублікованих робіт полягає в тому, що їх провідність на декілька порядків більша, що очевидно зумовлено набагато більшою концентрацією рухомих

носіїв заряду, що приймають участь в електричному транспорті в наноструктурованих зразках. При цьому, в достатньо широкому діапазоні електричних полів провідність зберігає майже омічний характер, тобто ВАХ близькі до лінійної поведінки.

Порівняння теоретичних результатів з експериментальними вимірюваннями характеристик явищ переносу в гетероструктурах які містять наноструктуровані сегнетоелектрики, та їх полярних характеристик, виявило лінійну кореляцію спонтанної поляризації наноструктурованих SBTN з долею фази перовськиту. Це є додатковим підґрунтям застосовності ЛГД-підходу до аналізу експериментальних результатів з метою визначення раніше невідомих залежностей коефіцієнтів ЛГД-розкладу від концентрації заряджених домішок. Спостережені явища переключення поляризації можуть бути використані в елементах енергонезалежної пам'яті.

ВИСНОВКИ

Повною мірою виконано 7 поставлених завдань, які в сукупності істотно вдосконалюють стан розробки проблеми, зокрема:

1. Встановлений вплив флексоелектричного і електрострікційного зв'язків, температури і розмірних ефектів на динаміку доменної структури в тонких сегнетоелектричних плівках з зарядженими дефектами.
2. Встановлений вплив екранування спонтанної поляризації на кооперативну динаміку заряджених дефектів та доменної структури у тонких плівках сегнето- та анти-сегнетоелектриків.
3. Відпрацьована методика підготовки різних типів сегнетоелектриків для вимірювання їх спектрів Раманівського розсіювання та ІЧ поглинання.
4. Проведений аналіз спектрів Раманівського розсіювання зразків сегнетоелектриків з домішками та дефектами для характеристики зразків.
5. Відпрацьована методика вимірювань характеристик явищ переносу у сегнетоелектриках з фотоактивними домішками та зарядженими дефектами.
6. Визначена роль кооперативних явищ у характеристиках досліджуваних матеріалів на основі визначених експериментально особливостей явищ переносу та електро-хімічного реверсування поляризації сегнетоелектриків та антисегнетоелектриків.
7. Порівняні теоретичні результати з експериментальними вимірюваннями характеристик явищ переносу в гетероструктурах, які містять нанорозмірні сегнетоелектрики.

У сукупності проведений аналіз відкриває перспективи використання тонких плівок SE та ASE з зарядженими дефектами як базових елементів у комірках енергонезалежної пам'яті з високою щільністю інформації.

РЕКОМЕНДАЦІЇ

Ефективні методики налаштування та покращення полярних та електрофізичних властивостей тонких плівок SE та ASE за рахунок розмірних ефектів та поверхневих дефектів відкриють шлях до їх новітніх застосувань у нанoeлектроніці в якості:

(а) нанорозмірних елементів енергонезалежної пам'яті, якщо фероїк перебуває у SEI стані, маючи при цьому відмінні гістерезисні характеристики через значну кількість метастабільних станів поляризації та відносно високу електропровідність доменних стінок;

(б) нанорозмірних комірок 3D мультибітової енергонезалежної пам'яті високої щільності інформації, яку містить просторовий розподіл електричної поляризації доменної структури SE або ASE плівки.

Одержані результати будуть використані в загальних та спеціальних курсах фізики твердого тіла, фізиці напівпровідників та нанофізиці в закладах вищої освіти України з найвищим рівнем акредитації, країн ЄС та США.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

-
- 1 J. C. Burfoot and G. W. Taylor, Polar Dielectrics and Their Applications (The Macmillan Press LTD), (1979).
 - 2 M. E. Lines and A. M. Glass, Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials (University Press, Oxford), (2001).
 - 3 S. Mathews, R. Ramesh, T. Venkatesan, and J. Benedetto, Ferroelectric field effect transistor based on epitaxial perovskite heterostructures, *Science*, 276, 238-240, (1997).
 - 4 S. L. Miller and P. J. McWhorter, Physics of the ferroelectric nonvolatile memory field effect transistor. *J. Appl. Phys.*, 72, 5999-6010, (1992).
 - 5 J. F. Scott and C. A. P. Dearaujo, Ferroelectric memories, *Science*, 246, 1400-1405, (1989).
 - 6 O. Auciello, J. F. Scott and R. Ramesh, The physics of ferroelectric memories, *Physics Today*, 51, 22-27, (1998).
 - 7 O. Kolosov, A. Gruverman, J. Hatano, K. Takahashi, and H. Tokumoto, Nanoscale visualization and control of ferroelectric domains by atomic force microscopy, *Phys. Rev. Lett.*, 74, 4309-4312, (1995).
 - 8 L. M. Eng, M. Friedrich, J. Fousek and P. Gunter, Scanning force microscopy of ferroelectric crystals, *Ferroelectrics*, 186, 49-52, (1996).
 - 9 C. H. Ahn, T. Tybell, L. Antognazza, K. Char, R. H. Hammond, M. R. Beasley, O. Fischer, and J. M. Triscone, Local, nonvolatile electronic writing of epitaxial Pb (Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃/SrRuO₃ heterostructures, *Science*, 276, 1100-1103, (1997).
 - 10 I.S. Vorotiahin, A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, Y.A. Genenko. Control of domain states in rhombohedral PZT films via misfit strains and surface charges. *Advanced Electronic Materials* (2021) <https://doi.org/10.1002/aelm.202100386>
 - 11 E. V. Chensky and V. V. Tarasenko, Theory of phase transitions to inhomogeneous states in finite ferroelectrics in an external electric field, *Sov. Phys. JETP* 56, 618-627, (1982) [*Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 83, 1089-1098, (1982)].

-
- 12 A. K. Tagantsev, L. E. Cross, and J. Fousek, *Domains in ferroic crystals and thin films* (Springer, New York), (2010).
- 13 L. W. Chang, M. Alexe, J. F. Scott, and J. M. Gregg, Setting the “dead layer” debate in nanoscale capacitors, *Adv. Mater.*, 21, 4911-4914 (2009).
- 14 A. K. Tagantsev and G. Gerra, Interface-induced phenomena in polarization response of ferroelectric thin films, *J. Appl. Phys.*, 100, 051607-1-28, (2006).
- 15 M. S. Majdoub, R. Maranganti, and P. Sharma, Understanding the origins of the intrinsic dead layer effect in nanocapacitors, *Phys. Rev. B* 79, 115412-1-8, (2009).
- 16 S. V. Kalinin, Y. Kim, D. D. Fong, and A. N. Morozovska, Surface screening mechanisms in ferroelectric thin films and its effect on polarization dynamics and domain structures, *Rep. Prog. Phys.* 81, 036502, (74 pp.), (2018).
- 17 J. D. Baniecki, J. S. Cross, M. Tsukada, and J. Watanabe, H₂O vapor-induced leakage degradation of Pb(Zr,Ti)O₃ thin-film capacitors with Pt and IrO₂ electrodes, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 3837-3839 (2002).
- 18 D. D. Fong, A. M. Kolpak, J. A. Eastman, S. K. Streiffer, P. H. Fuoss, G. B. Stephenson, C. Thompson, D. M. Kim, K. J. Choi, C. B. Eom, I. Grinberg, and A. M. Rappe, Stabilization of monodomain polarization in ultrathin PbTiO₃ films, *Phys. Rev. Lett.*, 96, 127601-1-4, (2006).
- 19 R. V. Wang, D. D. Fong, F. Jiang, M. J. Highland, P. H. Fuoss, C. Thompson, A. M. Kolpak, J. A. Eastman, S. K. Streiffer, A. M. Rappe, and G. B. Stephenson, Reversible chemical switching of a ferroelectric film, *Phys. Rev. Lett.*, 102, 047601-1-4, (2009).
- 20 M. J. Highland, T. T. Fister, D. D. Fong, P. H. Fuoss, C. Thompson, J. A. Eastman, S. K. Streiffer, and G. B. Stephenson, Equilibrium polarization of ultrathin PbTiO₃ with surface compensation controlled by oxygen partial pressure, *Phys. Rev. Lett.*, 107, 187602-1-5, (2011).

-
- 21 G. B. Stephenson and M. J. Highland, Equilibrium and stability of polarization in ultrathin ferroelectric films with ionic surface compensation, *Phys. Rev. B* 84, 064107-1-15, (2011).
- 22 N. C. Bristowe, M. Stengel, P. B. Littlewood, J. M. Pruneda, and E. Artacho, Electrochemical ferroelectric switching: Origin of polarization reversal in ultrathin films, *Phys. Rev. B* 85, 024106-1-7, (2012).
- 23 A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, I. S. Vorotiahin, M. V. Silibin, S. V. Kalinin, and N. V. Morozovsky, Control of polarization hysteresis temperature behavior by surface screening in thin ferroelectric films, *Acta Materialia*, 160, 57-71, (2018).
- 24 M. J. Highland, T. T. Fister, M.-I. Richard, D. D. Fong, P. H. Fuoss, C. Thompson, J. A. Eastman, S. K. Streiffer, and G. B. Stephenson, Polarization switching without domain formation at the intrinsic coercive field in ultrathin ferroelectric PbTiO_3 , *Phys. Rev. Lett.*, 105, 167601-1-4, (2010).
- 25 Y. Gu, K. Xu, C. Song, X. Zhong, H. Zhang, H. Mao, M. S. Saleem, J. Sun, W. Liu, Z. Zhang, F. Pan, and J. Zhu, Oxygen-valve formed in cobaltite-based heterostructures by ionic liquid and ferroelectric dual-gating, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 19584-19595, (2019).
- 26 S. M. Yang, A. N. Morozovska, R. Kumar, E. A. Eliseev, Y. Cao, L. Mazet, N. Balke, S. Jesse, R. Vasudevan, C. Dubourdieu, and S. V. Kalinin, Mixed electrochemical-ferroelectric states in nanoscale ferroelectrics, *Nat. Phys.*, 13, 812-818, (2017).
- 27 A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, N. V. Morozovsky, and S. V. Kalinin, Ferroionic states in ferroelectric thin films, *Phys. Rev. B*, 95, 195413-1-17 (2017).
- 28 A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, N. V. Morozovsky, and S. V. Kalinin, Piezoresponse of ferroelectric films in ferroionic states: time and voltage dynamics, *Appl. Phys. Lett.*, 110, 182907-1-5, (2017).
- 29 A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, A. I. Kurchak, N. V. Morozovsky, R. K. Vasudevan, M. V. Strikha, and S. V. Kalinin, Effect of surface ionic screening on

polarization reversal scenario in ferroelectric thin films: crossover from ferroionic to antiferroionic states, *Phys. Rev. B*, **96**, 245405-1-14, (2017).

30 A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, A. Biswas, H. V. Shevliakova, N. V. Morozovsky, and S. V. Kalinin. Chemical control of polarization in thin strained films of a multiaxial ferroelectric: phase diagrams and polarization rotation (<http://arxiv.org/abs/2109.06787>).

31. A. K. Tagantsev, *Phys. Rev B* **34**, 5883 (1986).

32 "Flexoelectricity in Solids: From Theory to Applications". Ed. by A.K. Tagantsev and P.V. Yudin, World Scientific (2016).

33 M. S. Majdoub, R. Maranganti, and P. Sharma, *Phys. Rev. B* **79**, 115412 (2009).

34 A. S. Yurkov and A. K. Tagantsev, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 022904 (2016).

35 C. Zhang, L. Zhang, X. D. Shen, and W. Chen, *J. of Appl. Phys.* **119**, 134102 (2016).

36 U. K. Bhaskar, N. Banerjee, A. Abdollahi, Z. Wang, D.G. Schlom, G. Rijnders, and G. Catalan, *Nature nanotechnology* **11**, 263 (2016).

37 J. Narvaez, F. Vasquez-Sancho, and G. Catalan. *Nature* **538**, 219 (2016).

38 E. A. Eliseev, P. V. Yudin, S. V. Kalinin, N. Setter, A. K. Tagantsev and A.N. Morozovska, *Phys. Rev. B* **87**, 054111 (2013)

39 E. K. H. Salje, S. Li, M. Stengel, P. Gumbsch, and X. D. Ding, *Phys. Rev. B* **94**, 024114 (2016).

40 A. Y. Borisevich, E. A. Eliseev, A. N. Morozovska, C. J. Cheng, J. Y. Lin, Y. H. Chu, D. Kan, I. Takeuchi, V. Nagarajan, and S.V. Kalinin, *Nat. Commun.* **3**, 775 (2012).

41 N. A. Pertsev, A. G. Zembilgotov, and A. K. Tagantsev, Effect of mechanical boundary conditions on phase diagrams of epitaxial ferroelectric thin films, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1988-1991, (1998).

42 J. S. Bayor, B. Teng, L. Wang, Investigating global phase diagrams (GPDs) with reentrant transition behavior. *Plos One*, **13**, e0199459-1-9 (2018).

-
- 43 W. Kanzig, *Ferroelectrics and antiferroelectrics*, (Academic Press Inc., Publ., New York), Chpt. 6 (1957).
- 44 J. C. Burfoot and G. W. Taylor, *Polar Dielectrics and Their Applications* (The Macmillan Press LTD), Part 1, Chpt. 7.4 (1979).
- 45 M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials* (University Press, Oxford), Chpt. 1.3; Chpt. 5.9 (2001).
- 46 M. Peddigari, H. Palneedi, G. Hwang, J. Ryu. Linear and Nonlinear Dielectric Ceramics for High-Power Energy Storage Capacitor Applications. *J. Korean Ceram. Soc.*, 56, 1-23 (2019)
- 47 A.K. Tagantsev, K. Vaideeswaran, S.B. Vakhrushev, A.V. Filimonov, R.G. Burkovsky, A. Shaganov, D. Andronikova, A.I. Rudskoy, A.Q.R. Baron, H. Uchiyama, D. Chernyshov, A. Bosak, Z. Ujma, K. Roleder, A. Majchrowski, J.-H. Ko & N. Setter. The Origin of Antiferroelectricity in PbZrO₃. *Nat. Commun*, **4**, 2229 (2013). <https://doi.org/10.1038/ncomms3229> .
- 48 J. Hlinka, T. Ostapchuk, E. Buixaderas, C. Kadlec, P. Kuzel, I. Gregora, J. Kroupa, M. Savinov, A. Klic, J. Drahokoupil, I. Etxebarria, and J. Dec, Multiple Soft-Mode Vibrations of Lead Zirconate. *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 197601 (2014).
- 49 M. S. Majdoub, R. Maranganti, and P. Sharma, Understanding the origins of the intrinsic dead layer effect in nanocapacitors, *Phys. Rev. B* 79, 115412-1-8, (2009).
- 50 J. Wang, Y. Xia, L.-Q. Chen, and S.-Q. Shi, Effect of strain and deadlayer on the polarization switching of ferroelectric thin film, *J. Appl. Phys.*, 110, 114111-1-7 (2011).
- 51 J. D. Baniecki, J. S. Cross, M. Tsukada, and J. Watanabe, H₂O vapor-induced leakage degradation of Pb(Zr,Ti)O₃ thin-film capacitors with Pt and IrO₂ electrodes, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 3837-3839 (2002).
- 52 N. C. Bristowe, M. Stengel, P. B. Littlewood, J. M. Pruneda, and E. Artacho, Electrochemical ferroelectric switching: Origin of polarization reversal in ultrathin films, *Phys. Rev. B* 85, 024106-1-7, (2012).

-
- 53 Y. Gu, K. Xu, C. Song, X. Zhong, H. Zhang, H. Mao, M. S. Saleem, J. Sun, W. Liu, Z. Zhang, F. Pan, and J. Zhu, Oxygen-valve formed in cobaltite-based heterostructures by ionic liquid and ferroelectric dual-gating, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 19584-19595, (2019).
- 54 R. V. Wang, D. D. Fong, F. Jiang, M. J. Highland, P. H. Fuoss, C. Tompson, A. M. Kolpak, J. A. Eastman, S. K. Streiffer, A. M. Rappe, and G. B. Stephenson, Reversible chemical switching of a ferroelectric film, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 047601-1-4, (2009).
- 55 Anna N. Morozovska, Eugene A. Eliseev, Arpan Biswas, Nicholas V. Morozovsky, and Sergei V. Kalinin. Effect of surface ionic screening on polarization reversal and phase diagrams in thin antiferroelectric films for information and energy storage. *Phys. Rev. Applied* **16**, 044053 (2021)
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevApplied.16.044053>
- 56 Arpan Biswas, Anna N. Morozovska, Maxim Ziatdinov, Eugene A. Eliseev and Sergei V. Kalinin. Multi-objective Bayesian optimization of ferroelectric materials with interfacial control for memory and energy storage applications. *J. Appl. Phys.* **130**, 204102 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0068903>
- 57 L. Baudry, I. Lukyanchuk, and V.M. Vinokur. Ferroelectric symmetry-protected multibit memory cell. *Scientific Reports* **7**, 42196-1-7 (2017).
- 58 Fujisaki Y. Current Status of Nonvolatile Semiconductor Memory Technology. / Y. Fujisaki // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2010. – 49, № 10. – P. 100001-1000014.
- 59 Preparation of Ferroelectric Thin Films of Bismuth Layer Structured Compounds. / H. Watanabe, T. Mihara, H. Yoshimori and C.A. Paz de Araujo *Jpn. // J. Appl. Phys.* – 1995. – 34. – P. 5240.
- 60 Shrivastava V. Structural distortion and phase transition studies of Aurivillius type $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ferroelectric ceramics. / V. Shrivastava, A.K. Jha, R.G. Mendiratta // *Solid State Commun.* – 2004. – 133, № 2. – P. 125-129.

-
- 61 Polarization fatigue in ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3\text{-SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics. / O. Namsar, S. Pojprapai, A. Watcharapasorn, S. Jiansirisomboon // *Electron Mater Lett.* – 2015. – 11. – P. 881-889.
- 62 Crystal structure and ferroelectric properties of $\text{ABi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (A=Ca, Sr, and Ba). / Y. Shimakawa, Y. Kubo, Y. Nakagawa et al. // *Phys Rev B.* – 2000. – 61. – P. 6559-6564.
- 63 First principles study of polarization-strain coupling in $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$. / Q. Yang, J. X. Cao, Y. Ma, Y. Zhou // *AIP Adv.* – 2013. – 3. – P. 052134.
- 64 Impedance study of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ and $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0.9}\text{V}_{0.1})_2\text{O}_9$ ferroelectrics. / Y. Wu, M. J. Forbess, S. Seraji et al // *Mater Sci Eng B.* – 2001. – 86. – P. 70-78.
- 65 Lu C-H. Sintering and decomposition of ferroelectric layered perovskites: strontium bismuth tantalate ceramics. / C-H Lu, Y-C Chen // *J Eur Ceram Soc.* – 1999. – 19. – P. 2909-2915
- 66 Swain S. Electrical and ferroelectric studies of the 2-layered $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ based ceramics. / S. Swain, P. Kumar, RB. Choudhary // *Phys B Condens Matter.* – 2015. – 477. – P. 56-63. doi:10.1016/j.physb.2015.08.008.
- 67 Effect of non-stoichiometry on ferroelectricity and piezoelectricity in strontium bismuth tantalate ceramics. / C. Fujioka, R. Aoyagi, H. Takeda et al // *J Eur Ceram Soc.* – 2005. – 25. P. 2723-2726.
- 68 Preparation of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_9$ Ferroelectric Thin Films by RF Sputtering on Large Substrate. / T. Masuda, Y. Miyaguchi, K. Suu, S. Sun. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – T. Masuda, Y. Miyaguchi, K. Suu, S. Sun.2000. – 39. – P. 5464.
- 69 Preparation of $\text{SrBi}_2(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_9$ thin films by rf sputtering for ferroelectric memory production. / T. Masuda, Y. Miyaguchi, K. Suu, S. Sun // *Integr. Ferroelectrics.* – 2000. – 31. – P. 23.
- 70 M. Fitsilis. Scaling of the Ferroelectric Field Effect Transistor and Programming Concepts for Non-volatile Memory Applications: Dissertation. / Fitsilis, Michael; RWTH Aachen University. – 2005. – P. 125

71 Fabrication and Characterization of 1 k-bit 1T2C-Type Ferroelectric Memory Cell Array. / H-S. Kim, S. Yamamoto, T. Ishikawa, H. Ishiwara // Japanese Journal of Applied Physics. – 2005. – 44. – P. 2715-2721.

72 Ferroelectric properties of nanostructured SBTN sol-gel layers. / V. V Sidsky, A. V. Semchenko, S. A. Khakhomov et al // Recent Global Research and Education: Technological Challenges / Ed. by Ryszard Jablonski and Roman Szewczyk, Advances in Intelligent Systems and Computing, Springer. – 2017. – Vol. 519. – P. 103-108.

73 Bright R. M. Use of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy in Inorganic Syntheses for an Upper-Level Exploratory Lab. / R. M. Bright, C. S. Seney, S. Wright. // Journal of Chemical Education. – 2007. – Vol. 84, № 1. – P. 132.

74 Inexpensive Raman Spectrometer for Undergraduate and Graduate Experiments and Research. / C. Mohr, Claire L. Spencer, M. Hippler // Journal of Chemical Education. – 2010. – Vol. 87, № 3. – P. 326-330.

75 . Raman Spectroscopy as the Method of Detection for Constructing a Binary Liquid – Vapor Phase Diagram. / D. J. Scardino, A. A. Howard, M. D. McDowell, N. I. Hammer // Journal of Chemical Education. – 2011. – Vol. 88, № 8. – P. 1162-1165.

76 The Raman Modes of the Aurivillius Phases: Temperature and Polarization Dependence. / P.R. Graves, G.Hua, S.Myhra, J.G. Thompson // J. Solid State Chem. – 1995. – Vol. 114, № 1. – P. 112-122.

77 Infrared spectra of silica polymorphs and the conditions of their formation / C.Koike, R. Noguchi, H.Chihara et al. // Ap. J. 2013. – Vol. 778. – P. 60, doi:10.1088/0004-637X/778/1/60

78 Crystal structures and ferroelectric properties of SrBi₂Ta₂O₉ and Sr_{0.8}Bi_{2.2}Ta₂O₉/ Y. Shimakawa, Y. Kubo, Y. Nakagawa et al.// Appl. Phys. Lett. – 1999. – Vol. 74. – P. 1904-1906, doi: 10.1063/1.123708

-
- 79 Ferroelectric domain structures in SrBi₂Nb₂O₉ epitaxial thin films: Electron microscopy and phase-field simulations/ Y.L. Li, L.Q. Chen, G. Asayama, et al. // *J. Appl. Phys.* – 2004. – Vol. 95. – P. 6332-6340, doi: 10.1063/1.1707211
- 80 Recent Developments in Oxide Ion Conductors: Aurivillius Phases./ K.R. Kendall, C. Navas, J.K. Thomas et al. // *Chem. Mater.* – 1996. – Vol. 8. – P. 642–649, doi:10.1021/cm9503083
- 81 Infrared activity in the Aurivillius layered ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉ / M.P.Moret, R. Zallen, R.E.Newnham et al. // *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol. 57. – P.5715-5723; doi: 10.1103/PhysRevB.57.5715
- 82 Khakhomov S.A., Semchenko A.V., Sidsky V.V., Gaishun V.E., Luca D., Kolos V.V., Solodukha V.A., Pyatlitski A.N., Kovalchuk N.S. Nanostructure and ferroelectric properties of sol-gel SBTN-films for electronic devices. In: Luca D., Sirghi L., Costin C. (eds) *Recent Advances in Technology Research and Education. INTER-ACADEMIA 2017. Advances in Intelligent Systems and Computing*, vol 660. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-67459-9_19
- 83 В.М. Гуревич. Электропроводность сегнетоэлектриков. М.1969
- 84 N.V. Morozovsky, A.V.Semchenko, V.V.Sidsky, V.V.Kolos, A.S.Turtsevich, E.A.Eliseev, A.N.Morozovska. Effect of annealing on the charge–voltage characteristics of SrBi₂(Ta_xNb_{1-x})₂O₉ films. *Physica B* **464**, 1–8 (2015)
- 85 А.М. Ершова, М.К. Овезов, И.П. Щербаков, А.Н. Алешин. Электрические свойства пленок металлоорганических перовскитов. *Физика твердого тела*, 2019, том 61, вып. 2. Стр.243
- 86 M. Lederer, T. Kampfe, T. Ali, F. Muller, R. Olivo, R. Hoffmann, N. Laleni and K. Seidel. Ferroelectric field effect transistors as a synapse for neuromorphic application. *IEEE Transactions on Electron Devices* (2021) Vol 68, Issue: 5 2295 - 2300 DOI: 10.1109/TED.2021.3068716
- 87 Analog Resistive Switching in BEOL, Ferroelectric Synaptic Weights. L. Bégon-Lours, M. Halter, Y. Popoff, Z. Yu, D.F. Falcone, D. Dávila, V. Bragaglia, A. La

Porta, D. Jubin, J. Fompeyrine and B. J. Offrein. IEEE Journal of the Electron Devices Society. DOI: 10.1109/JEDS.2021.3108523

88 Влияние условий обработки на структуру и сегнетоэлектрические свойства sbtn-плёнок, полученных золь-гель методом. В.В. Сидский, А.В. Семченко, В.В. Колос, А.Н. Петлицкий, В.А. Солодуха, Н.С. Ковальчук. Проблемы физики, математики и техники, № 1 (30), 2017

89 Yun Wu, Mike J. Forbess, Seana Seraji, Steven J. Limmer, Tammy P. Chou, Carolyn Nguyen, and Guozhong Cao/Doping effect in layer structured SrBi₂Nb₂O₉ ferroelectrics. Journal of Applied Physics 90, 5296 (2001); doi: 10.1063/1.1413236

90 V.Senthil, T.Badapanda, S.Panigrahi. Dielectric and conductivity study of SrBi₂Ta₂O₉ ceramic by Microwave sintering technique. Advanced Materials Research Vol 584 (2012) pp 169-172

91 V.V. Sidsky, A.V. Semchenko, Rybakov A.G., V.V. Kolos, A.S. Turtsevich, A.N. Asadchyi, W. Streck. La³⁺-Doped SrBi₂Ta₂O₉ Thin Films For FRAM Synthesized By Sol-Gel Method. Journal of Rare Earths Vol 32, Issue 3, (2014), Pages 277-281

92 Ferroelectric-thermoelectricity and Mott transition of ferroelectric oxides with high electronic conductivity. Soonil Lee, Jonathan A. Bocka, Susan Trolier-McKinstry, Clive A. Randall. Journal of the European Ceramic Society 32 (2012) 3971–3988

93 Zhongrui Wang, Huaqiang Wu, Geoffrey W. Burr, Cheol Seong Hwang, Kang L. Wang, Qiangfei Xia, J. Joshua Yang. Resistive switching materials for information processing. Nature Reviews Materials vol 5 (2020) 173

94 N.V. Morozovsky, A.V.Semchenko, V.V.Sidsky, V.V.Kolos, A.S.Turtsevich, E.A.Eliseev, A.N.Morozovska. Effect of annealing on the charge–voltage characteristics of SrBi₂(Ta_xNb_{1-x})₂O₉ films. Physica B 464 (2015)1–8

95 A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, O. V. Varenyk, Y. Kim, E. Strelcov, A. Tselev, N. V. Morozovsky, and S. V. Kalinin. Nonlinear space charge dynamics in mixed ionic-electronic conductors: Resistive switching and ferroelectric-like hysteresis of

-
- electromechanical response. *Journal of Applied Physics* 116, 066808 (2014); doi: 10.1063/1.4891346
- 96 V. Senthil, T. Badapanda, S. Panigrahi. Dielectric and conductivity study of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramic by Microwave sintering technique. *Advanced Materials Research*, Vol 584, pp 169-172 (2012)
- 97 Y. Wu, M. J. Forbess, S. Seraji, S. J. Limmer, T. P. Chou, G. Cao. Impedance study of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ and $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0.9}\text{V}_{0.1})_2\text{O}_9$ ferroelectrics. *Materials Science and Engineering B* 86, 70–78 (2001)
- 98 Y. Wu, M. J. Forbess, S. Seraji, S. J. Limmer, T. P. Chou, C. Nguyen, and G. Cao. Doping effect in layer structured $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ferroelectrics. *Journal of Applied Physics* **90**, 5296 (2001); doi: 10.1063/1.1413236
- 99 В.В.Гладкий, В.А.Кириков, С.В.Нехлюдов, Г.Р.Волк, Л.И.Ивлева. Аномалии поляризации сегнетоэлектрического релаксора. *Письма в ЖЭТФ*, том 71, вып.1, стр.38 - 41 (2000).
- 100 T. Volk, D. Isakov, N. Ivanov, L. Ivleva, K. Betzler, A. Tunyagi, and M. Wöhlecke. Study of ferroelectric domain switching by domain wall induced light scattering. *Journal of Applied Physics*, 97, 074102 (2005)
- 101 Д.О. Филатов, Д.А. Антонов, И.Н. Антонов, А.И. Белов, В.Н. Баранова, М.Е. Шенина, О.Н. Горшков. Резистивное переключение мемристоров на основе стабилизированного диоксида циркония сложными сигналами. *Физика твердого тела*, 2020, том 62, вып. 4 с. 556-561
- 102 K. Amanuma, T. Hase, and Y. Miyasaka. Preparation and ferroelectric properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films. *Applied Physics Letters* 66, 221 (1995); doi: 10.1063/1.113140
- 103 Ch. Schwan, P. Haibach, G. Jakob, J. C. Martínez, and H. Adrian. Structural and electrical characterization of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ thin films deposited on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and Nb doped SrTiO_3 . *J. Appl. Phys.* 86, 960 (1999); doi: 10.1063/1.370832

104 Z. Wang, H. Wu, G. W. Burr, C. S. Hwang, K. L. Wang, Q. Xia and J. J. Yang. Resistive switching materials for information processing. *Nature Reviews. Materials*, vol. 5, (2020) 173

105 В. В. Сидский, А. Г. Рыбаков, А. В. Семченко, И. Ю. Осипова, В. В. Колос, А. С. Турцевич, А. Н. Асадчий. Зависимость структурных свойств SBT-плёнок от температуры синтеза. *Металлофиз. новейшие технол. / Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2014, т. 36, № 9, сс. 1237—1246

106 В.В. Сидский, А.В. Семченко, В.В. Колос, А.Н. Петлицкий, В.А. Солодуха, Н.С. Ковальчук. Влияние условий обработки на структуру и сегнетоэлектрические свойства SBTN-пленок, полученных золь-гель методом. *Проблемы физики, математики и техники*, № 1 (30), 2017 17-21

107 Kumar, S. N., P. Kumar, and D. K. Agrawal. "Structural, dielectric and ferroelectric properties of SBN ceramics synthesized by microwave reactive sintering technique." *Ceramics International* 38, no. 6 (2012): 5243-5250.