

Феноменологическое описание фазовых переходов в тонких пленках BaTiO_3

© В.Б. Широков, Ю.И. Юзюк, В. Dkhil*, В.В. Леманов**

Южный федеральный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

* Laboratoire Structures Propriétés et Modélisation des Solides,
Ecole Centrale Paris, UMR-CNRS 8580,
F-92290 Chatenay-Malabry, France

** Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Yuzyuk@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 7 сентября 2007 г.)

Проведено феноменологическое описание фазовых переходов в тонких эпитаксиальных пленках BaTiO_3 на основе потенциалов Ландау шестой и восьмой степеней. Обнаружена зависимость вида фазовой диаграммы от величины электрострикционного коэффициента Q_{12} . Для разных значений коэффициента Q_{12} , известных из литературы, приведены качественно различные фазовые диаграммы. Определена зависимость деформации несоответствия (misfit strain) пленки от степени тетрагональности пленки при комнатной температуре, что позволяет определить термодинамический путь на фазовой диаграмме для конкретной пленки. Построены зависимости спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости пленки от деформации несоответствия при комнатной температуре.

Работы выполнены при частичной поддержке РФФИ (грант № 06-02-16271).

PACS: 64.60.Kw, 64.70.Kb, 77.80.Bh

1. Введение

Сегнетоэлектрические тонкие пленки вызывают все больший интерес исследователей в связи с появлением и совершенствованием целого ряда функциональных устройств. Большое внимание в последнее время уделяется созданию динамической памяти (DRAM), электронно-управляемых устройств сверхвысокочастотного диапазона, оптических сверхбыстрых аналоговых модуляторов и широкого спектра устройств микро- и нанoeлектромеханики (МЭМС, НЭМС) [1,2].

Свойства тонких эпитаксиальных пленок сегнетоэлектриков отличаются от свойств объемных образцов. Изменение сегнетоэлектрического состояния в наноразмерных пленках связывают с большими механическими напряжениями на границе пленка-подложка. Эти напряжения возникают вследствие несоответствия параметров решеток пленки и подложки, различия их коэффициентов теплового расширения и возникновения спонтанной деформации при фазовом переходе, если пленка осаждается при температурах выше температуры фазового перехода. Наличие термоупругих напряжений может привести как к сдвигу температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в пленке, так и к изменению структуры низкосимметричных фаз. Большие деформации пленок могут приводить к образованию специфической доменной структуры и значительному увеличению спонтанной поляризации. Эффекты влияния деформаций на электрические и электромеханические свойства пленок интенсивно изучаются как теоретически, так и экспериментально [3–13].

Изучение влияния кубической подложки на свойства тонких пленок BaTiO_3 в рамках феноменологической теории фазовых переходов проведено в [5] с использованием потенциала Ландау–Девоншира шестой степени. На фазовой диаграмме температура–деформация пленки (misfit strain) для BaTiO_3 представлены пять фаз. Четыре фазы p , c , aa и r (обозначения фаз см. далее) сходятся в одной точке при нулевой деформации и температуре, равной температуре Кюри для объемного образца. В работе [6] приведена фазовая диаграмма для этой же феноменологической модели пленки BaTiO_3 , но с другими коэффициентами потенциала. Вблизи температуры Кюри–Вейсса и малых деформаций результаты схожи, однако при низких температурах основной становится r -фаза. Расчеты из первых принципов [12,13] качественно подтверждают результаты, полученные в [6], однако в [13] получена несимметричная фазовая диаграмма — точка схождения фаз смещена в положительном по деформации направлении.

Фазовая диаграмма, построенная в [6], основана на потенциале шестой степени, с коэффициентами, зависящими от температуры [14,15]. Такой потенциал удовлетворительно описывает низкотемпературные фазовые состояния в BaTiO_3 . Однако хорошо известно, что деформации в тонких пленках существенно повышают температуру фазового перехода из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую [5]. При высоких температурах ($T > 443$ К) коэффициент α_{111} при p^6 в потенциале шестой степени становится отрицательным [6]. Такой потенциал неприменим для описания высокотемпературных фазовых переходов в тонких пленках. В на-

стоящей работе феноменологическое описание фазовых переходов в тонких пленках BaTiO_3 основано на термодинамическом потенциале Ландау восьмой степени [16] (см. также [17]), в котором от температуры зависит только коэффициент при квадрате параметра порядка (ПП)-поляризации.

Следует отметить, что в [17] подтверждена необходимость использования потенциала восьмой степени для описания экспериментов во внешнем поле. Авторы [17] на основе зависимости диэлектрической восприимчивости BaTiO_3 от поля выше температуры перехода делают выводы о необходимости введения температурной зависимости в константу при p^4 . По нашему мнению, данный вопрос недостаточно изучен, чтобы можно было однозначно это утверждать. Во-первых, измерения [17] проведены только на одной, достаточно высокой частоте (10 kHz), а как известно, существует подчас нетривиальная зависимость результатов полевых измерений от частоты [18]. Особенно значительна такая зависимость вблизи точек фазовых переходов, что связано с сильным температурным изменением характерных времен релаксационных процессов. Во-вторых, одномерная феноменологическая модель [17] не учитывает доменной структуры. Вполне возможно проявление в образце остатков полярных областей выше температуры перехода, закрепленных деформационными дефектами или компенсационными зарядами на доменных стенках. В-третьих, фазовый переход в BaTiO_3 близок к трикритической точке. Учет внешнего поля вблизи таких точек даже для одномерной феноменологической модели исходя из теории устойчивости [19] не является общепринятым [20].

В настоящей работе мы используем потенциал [16] с температурной зависимостью коэффициента только при квадрате ПП. Этот потенциал применим для термодинамического описания сегнетоэлектрических тонких пленок в области высоких температур. В нашей предыдущей работе [21] обращено внимание на влияние величин упругих модулей материала пленки на вид фазовой диаграммы. Здесь мы проводим более подробно изучение термодинамических состояний тонких пленок BaTiO_3 только с одним, высокотемпературным, набором упругих модулей (податливостей), но для различных значений электрострикционных коэффициентов. Построены фазовые диаграммы пленок для потенциалов шестой и восьмой степеней с разными известными наборами электрострикционных коэффициентов. Для комнатной температуры приведены зависимости поляризации и диэлектрической проницаемости от деформации несоответствия (misfit strain).

2. Феноменологический термодинамический потенциал

Следуя [5], построим потенциал феноменологической теории для тонкой пленки, если известен потенциал для объемного образца. Пусть таким потенциалом будет

$\Phi(p, \sigma)$ -потенциал Гиббса, где p — поляризация, σ — напряжение. Если внешними заданными параметрами выступают деформации u (заданы геометрические размеры или зажатие), то следует перейти к потенциалу Гельмгольца $F(p, u) = \Phi(p, \sigma) + \sigma u$, где $\sigma = \sigma(u)$ находится из условия [22]

$$\frac{\partial \Phi(p, \sigma)}{\partial \sigma} + u = 0. \quad (1)$$

Если изначально исходить из потенциала Гельмгольца $F(p, u)$ и задать внешними силы и напряжения, то можно перейти к потенциалу Гиббса $\Phi(p, \sigma) = F(p, u) - \sigma u$, где значения $u = u(\sigma)$ находятся аналогично из условия

$$\frac{\partial F(p, u)}{\partial u} - \sigma = 0. \quad (2)$$

Уравнения (1) или (2) позволяют найти константы одного потенциала, если известны константы другого.

При отсутствии внешних сил ($\sigma = 0$) и $p = 0$ деформации u определяются всегда существующим линейным расширением. Как явно видно из уравнения (1), данный факт приводит к тому, что в потенциале Гиббса $\Phi(p, \sigma)$ должно присутствовать слагаемое вида $-\alpha_0(T - T_a)\sigma$, где α_0 — коэффициент линейного расширения пленки, а T_a — температура, при которой спонтанные деформации отсутствуют, или, иначе, это температура начала отсчета линейных размеров тела. В дальнейшем для начальной температуры примем значение $T_a = 0$.

Рассмотрим следующий потенциал Гельмгольца — потенциал феноменологической теории восьмой степени для кубического кристалла [16,23]:

$$\begin{aligned} F = & \alpha_1^u (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) + \alpha_{11}^u (p_1^4 + p_2^4 + p_3^4) \\ & + \alpha_{12}^u (p_1^2 p_2^2 + p_1^2 p_3^2 + p_2^2 p_3^2) + G_6 + G_8 \\ & - g_{11} (u_1 p_1^2 + u_2 p_2^2 + u_3 p_3^2) - g_{12} [u_1 (p_2^2 + p_3^2) \\ & + u_2 (p_1^2 + p_3^2) + u_3 (p_1^2 + p_2^2)] \\ & - g_{44} (u_4 p_2 p_3 + u_5 p_1 p_3 + u_6 p_1 p_2) \\ & + \frac{1}{2} c_{11} (u_1^2 + u_2^2 + u_3^2) + c_{12} (u_1 u_2 + u_1 u_3 + u_2 u_3) \\ & + \frac{1}{2} c_{44} (u_4^2 + u_5^2 + u_6^2) - \alpha_0 T (c_{11} + 2c_{12}) (u_1 + u_2 + u_3), \\ G_6 = & \alpha_{111} (p_1^6 + p_2^6 + p_3^6) + \alpha_{112} [p_1^4 (p_2^2 + p_3^2) \\ & + p_2^4 (p_1^2 + p_3^2) + p_3^4 (p_1^2 + p_2^2)] + \alpha_{123} p_1^2 p_2^2 p_3^2, \\ G_8 = & \alpha_{1111} (p_1^8 + p_2^8 + p_3^8) + \alpha_{1112} [p_1^6 (p_2^2 + p_3^2) + p_2^6 (p_1^2 + p_3^2) \\ & + p_3^6 (p_1^2 + p_2^2)] + \alpha_{1122} (p_1^4 p_2^4 + p_1^4 p_3^4 + p_2^4 p_3^4) \\ & + \alpha_{1123} (p_1^4 p_2^2 p_3^2 + p_1^2 p_2^4 p_3^2 + p_1^2 p_2^2 p_3^4). \end{aligned} \quad (3)$$

Последнее слагаемое в потенциале F (3) описывает линейное расширение [22] кубического кристалла. Индексация деформаций u_i соответствует обозначениям

Фойгта [24]. Пленка представляет собой закороченный монокристалл малой толщины.

Будем рассматривать однородную задачу и по аналогии с работой [5] пренебрежем действием пленки на подложку. Введем деформации пленки в плоскости подложки. Рассмотрим пленку, выращенную на поверхности (001) кубической подложки, которая не меняет своей симметрии во всей области рассматриваемых температур. Симметрия пленки будет состоять из общих элементов симметрии объемного ВаТiO₃ и симметрии поверхности подложки. В данном случае симметрия понижается до тетрагональной. Подложка на поверхности (001) определяет деформации пленки $u_1 = u_2 = u_s$, $u_6 = 0$. Они определяются симметрией подложки, начальной деформацией, связанной с процессом изготовления пленки, и линейным расширением подложки. Деформации u_3 , u_4 , u_5 при отсутствии внешних сил находятся минимизацией (3) по этим переменным

$$\begin{aligned} u_3 &= \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \alpha_0 T - \frac{2c_{12}}{c_{11}} u_s + \frac{g_{12}}{c_{11}} (p_1^2 + p_2^2) + \frac{g_{11}}{c_{11}} p_3^2 \\ &= \frac{s_{11} - s_{12}}{s_{11} + s_{12}} \alpha_0 T - \frac{2s_{12}}{s_{11} + s_{12}} u_s \\ &\quad + \left(Q_{12} - \frac{s_{12}(Q_{11} + Q_{12})}{s_{11} + s_{12}} \right) (p_1^2 + p_2^2) \\ &\quad + \left(Q_{11} - \frac{2s_{12}Q_{12}}{s_{11} + s_{12}} \right) p_3^2, \\ u_4 &= \frac{g_{44}}{c_{44}} p_2 p_3 = Q_{44} p_2 p_3, \\ u_5 &= \frac{g_{44}}{c_{44}} p_1 p_3 = Q_{44} p_1 p_3. \end{aligned} \quad (4)$$

Подставив (4) в (3), получим следующий потенциал:

$$\begin{aligned} G &= \alpha_1 (p_1^2 + p_2^2) + a_3 p_3^2 + \alpha_{11} (p_1^4 + p_2^4) + a_{33} p_3^4 \\ &\quad + a_{12} p_1^2 p_2^2 + \alpha_{13} (p_1^2 p_3^2 + p_2^2 p_3^2) + G_6 + G_8. \end{aligned} \quad (5)$$

Связь коэффициентов полученного потенциала (5) с константами потенциалов $F(p, u)$ и $\Phi(p, \sigma)$ следующая:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \alpha_1'' - \alpha_0 T g_{12} \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} - \left(g_{11} + g_{12} \frac{c_{11} - 2c_{12}}{c_{11}} \right) u_s \\ &= \alpha_1^\sigma - \frac{Q_{11} + Q_{12}}{s_{11} + s_{12}} (u_s - \alpha_0 T), \\ \alpha_3 &= \alpha_3'' - \alpha_0 T g_{11} \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} - 2 \left(g_{12} - g_{11} \frac{c_{12}}{c_{11}} \right) u_s \\ &= \alpha_3^\sigma - \frac{2Q_{12}}{s_{11} + s_{12}} (u_s - \alpha_0 T), \\ \alpha_{11} &= \alpha_{11}'' - \frac{g_{12}^2}{2c_{11}} = \alpha_{11}^\sigma + \frac{(Q_{11}^2 + Q_{12}^2)s_{11} - 2Q_{11}Q_{12}s_{12}}{2(s_{11}^2 - s_{12}^2)}, \\ \alpha_{33} &= \alpha_{33}'' - \frac{g_{11}^2}{2c_{11}} = \alpha_{33}^\sigma + \frac{Q_{12}^2}{s_{11} + s_{12}}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{12} &= \alpha_{12}'' - \frac{g_{12}^2}{c_{11}} \\ &= \alpha_{12}^\sigma + \frac{(Q_{11}^2 + Q_{12}^2)s_{12} - 2Q_{11}Q_{12}s_{11}}{(s_{11}^2 - s_{12}^2)} + \frac{Q_{44}^2}{2s_{44}}, \\ \alpha_{13} &= \alpha_{13}'' - \frac{g_{11}g_{12}}{c_{11}} - \frac{g_{44}^2}{2c_{44}} \\ &= \alpha_{13}^\sigma + \frac{Q_{12}(Q_{11} + Q_{12})}{s_{11} + s_{12}} + \frac{Q_{44}^2}{2s_{44}}. \end{aligned} \quad (6)$$

Из (4) следует, что $u \sim p^2$, поэтому коэффициенты в G_6 и G_8 при подстановке (4) в (3) не меняются.

Выражения (6) не отличаются от полученных в [5]; здесь мы только явно выделили слагаемое, соответствующее линейному расширению пленки, так что упругая деформация пленки в плоскости равна $u_m = u_s - \alpha_0 T$. Деформация u_s состоит из начальной деформации u_0 и деформации пленки из-за линейного расширения подложки. Начальная деформация появляется в результате несоответствия параметров кристаллической решетки свободной пленки и подложки при температуре напыления. Если при температуре напыления пленки (T_0) параметры решетки c (по нормали к плоскости пленки) и a (в плоскости пленки) не совпадают, то пленка синтезируется в напряженном состоянии с начальной деформацией в плоскости пленки $u_0 = \frac{a - a_0}{a_0}$, где a — параметр решетки пленки при температуре напыления T_0 , a_0 — параметр решетки кубического объемного кристалла. С учетом (4) для u_0 имеем следующее выражение:

$$u_0 \approx \frac{c_{11}}{c_{11} + 2c_{12}} \frac{a - c}{c} = \frac{s_{11} + s_{12}}{s_{11} - s_{12}} \frac{a - c}{c}, \quad (7)$$

где параметры решетки пленки c и a берутся при температуре T_0 . При понижении температуры подложка изменяет свои размеры на величину

$$\Delta = b|_T - b|_{T_0} = b_0 \alpha_S (T - T_0),$$

где $b|_T$ — параметр решетки подложки при температуре T , α_S — коэффициент линейного расширения подложки. Тогда для деформации пленки в плоскости находим

$$\begin{aligned} u_s &= \frac{a - a_0}{a_0} = \frac{a_0(1 + \alpha_0 T_0 + u_0) + \Delta - a_0}{a_0} \\ &= \alpha_0 T_0 + u_0 + \frac{b_0}{a_0} \alpha_S (T - T_0). \end{aligned} \quad (8)$$

Таким образом, для множителя $(u_s - \alpha_0 T)$ из (6), равного упругой деформации пленки в плоскости, имеем

$$u_m = u_s - \alpha_0 T = u_0 - \left(\alpha_0 - \frac{b_0}{a_0} \alpha_S \right) (T - T_0). \quad (9)$$

Таблица 1. Значения коэффициентов термодинамических потенциалов (5) объемного образца, используемых для построения термодинамических потенциалов пленки BaTiO₃ (значения податливости s_{ij} взяты из [25])

| Коэффициент | Шестая степень [14] | Восьмая степень [16] | Единицы |
|-----------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| α_1 | $3.34 \cdot 10^5(T - 381)$ | $4.124 \cdot 10^5(T - 388)$ | Jm/C ² |
| α_{11} | $4.69 \cdot 10^6(T - 436.1)$ | $-2.097 \cdot 10^8$ | Jm ⁵ /C ⁴ |
| α_{12} | $3.23 \cdot 10^8$ | $7.974 \cdot 10^8$ | |
| α_{111} | $-5.52 \cdot 10^7(T - 443)$ | $1.294 \cdot 10^9$ | Jm ⁹ /C ⁶ |
| α_{112} | $4.47 \cdot 10^9$ | $-1.95 \cdot 10^9$ | |
| α_{123} | $4.91 \cdot 10^9$ | $-2.5 \cdot 10^9$ | |
| α_{1111} | 0 | $3.863 \cdot 10^{10}$ | Jm ¹³ /C ⁸ |
| α_{1112} | 0 | $2.529 \cdot 10^{10}$ | |
| α_{1122} | 0 | $1.637 \cdot 10^{10}$ | |
| α_{1123} | 0 | $1.367 \cdot 10^{10}$ | |
| s_{11} | $8.33 \cdot 10^{12}$ | $8.33 \cdot 10^{-12}$ | m ³ /J |
| s_{12} | $-2.68 \cdot 10^{-12}$ | $-2.68 \cdot 10^{-12}$ | |
| s_{44} | $9.24 \cdot 10^{-12}$ | $9.24 \cdot 10^{-12}$ | |

3. Особенности фазовых диаграмм

Для построения фазовой диаграммы выражение (9) следовало бы подставить в (6), однако в него входят параметры подложки, следовательно, фазовая диаграмма $T-u_0$ будет зависеть от материала подложки. Поэтому целесообразно, как это обычно делают, строить фазовую диаграмму в координатах $T-u_m$. Тогда соотношение (9) для каждой конкретной пленки и определенной подложки будут давать уравнение линии в плоскости $T-u_m$, которая является линией термодинамического пути конкретного интерфейса (пленка-подложка) на фазовой диаграмме. Коэффициент при T мал из-за малости коэффициентов линейных расширений ($\sim 10^{-5}$), поэтому эта линия будет идти с большим наклоном, определяемым уравнением (9).

Под действием вынужденной деформации, вызванной подложкой, симметрия пленки, как уже отмечалось, понижена до тетрагональной. В общем случае тетрагональной симметрии для параметра порядка (поляризации) возможны следующие восемь фаз:

- 1) p -фаза, $\mathbf{p} = (0, 0, 0)P4/mmm = D_{4h}^1(N123)$ параэлектрическая фаза;
- 2) c -фаза, $\mathbf{p} = (0, 0, p)P4mm = C_{4v}^1(N99)$, поляризация по нормали к плоскости пленки;
- 3) a -фаза, $\mathbf{p} = (p, 0, 0)Pmm2 = C_{2v}^1(N25)$, поляризация вдоль оси в плоскости пленки;
- 4) aa -фаза, $\mathbf{p} = (p, p, 0)Amm2 = C_{2v}^{14}(N38)$, поляризация по диагонали в плоскости;
- 5) r -фаза, $\mathbf{p} = (p_1, p_1, p_2)Cm = C_s^3(N8)$, с aa - и c -компонентами поляризации;
- 6) ac -фаза, $\mathbf{p} = (p_1, 0, p_2)Pm = C_s^1(N6)$, с a - и c -компонентами поляризации;
- 7) ab -фаза, $\mathbf{p} = (p_1, p_2, 0)Pm = C_s^1(N6)$, с компонентами поляризации, лежащими в плоскости подложки;
- 8) abc -фаза, $\mathbf{p} = (p_1, p_2, p_3)P1 = C_1^1(N1)$, с произвольным направлением вектора поляризации.

Как отмечено в [21], число фаз и вид фазовой диаграммы зависят от величины податливостей s_{ij} (или упругих модулей c_{ij}). Остальные коэффициенты потенциала при этом предполагались постоянными. Как это видно из (6), к аналогичному изменению множителей будет приводить изменение электрострикционных констант Q_{ij} при постоянных податливостях. Далее покажем, к чему это приводит как для потенциала шестой степени, так и восьмой.

В табл. 1 приведены константы исходных потенциалов для объемных кристаллов шестой [14] и восьмой [16] степеней. Коэффициенты потенциала пленки можно вычислить без труда по формулам (6) с использованием констант из табл. 1 и 2, в которых приведены электрострикционные константы для построенных фазовых диаграмм.

Рассмотрим фазовые диаграммы, описываемые потенциалом шестой степени ($G_8 = 0$) с константами из табл. 1. Изменения констант Q_{11} и Q_{44} в таком потенциале приводят лишь к количественным изменениям границ фаз и критических точек. Изменение же константы Q_{12} существенно влияет на вид фазовой диаграммы. Критическим значением оказывается $Q_{12} = -0.038$. Поэтому разные значения констант из табл. 2 при $Q_{12} > -0.038$ и $Q_{12} < -0.038$ определяют два потенциала шестой степени с различающимися фазовыми диаграммами. Фазовые диаграммы для двух наборов электрострикционных констант по разные стороны от критического значения

Таблица 2. Электрострикционные коэффициенты в единицах m^4/C^2

| Q_{ik} | 1 [14] | 2 [15] | 3 (наст. раб.) |
|----------|--------|--------|----------------|
| Q_{11} | 0.10 | 0.11 | 0.11 |
| Q_{12} | -0.034 | -0.045 | -0.038 |
| Q_{44} | 0.029 | 0.029 | 0.029 |

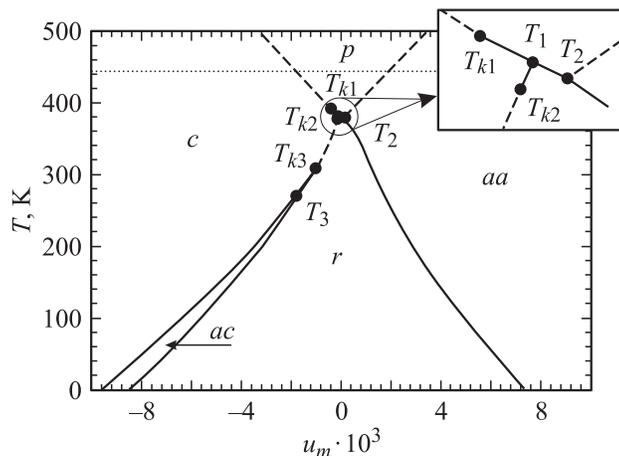


Рис. 1. Фазовая $T-u_m$ -диаграмма эпитаксиальной пленки ВаТiО₃ для потенциала шестой степени 6-1 (табл. 1) с электрострикционными константами из табл. 2, столбец 1 ($Q_{12} = -0.034$). Сплошными линиями обозначены линии переходов первого рода, штриховыми — линии переходов второго рода. Горизонтальная пунктирная линия определяет границу, выше которой потенциал абсолютно неустойчив. Координаты N -фазных точек T_1 — ($u_m = -0.005 \cdot 10^{-3}$, $T = 381.7$ К), T_2 — ($u_m = 0.009 \cdot 10^{-3}$, $T = 381.3$ К), T_3 — ($u_m = -1.73 \cdot 10^{-3}$, $T = 271.8$ К); координаты трикритических точек T_{k1} — ($u_m = -0.32 \cdot 10^{-3}$, $T = 392.4$ К), T_{k2} — ($u_m = -0.011 \cdot 10^{-3}$, $T = 381.5$ К), T_{k3} — ($u_m = -1.0 \cdot 10^{-3}$, $T = 308.9$ К).

приведены на рис. 1, 2. Обозначим потенциал шестой степени (5) при $G_8 = 0$ с константами из табл. 1 (столбец 1), табл. 2 (столбец 1) как „6-1“, второй потенциал (табл. 1, столбец 1, табл. 2, столбец 2) — как „6-2“.

Фазовая диаграмма $T-u_m$ для потенциала 6-1 ($Q_{12} = -0.034$) приведена на рис. 1, для потенциала 6-2 ($Q_{12} = -0.045$) — на рис. 2. На обеих фазовых диаграммах присутствуют пять фаз (p , c , aa , r , ac) с примерно одинаковым общим расположением. Фазовая диаграмма для потенциала 6-2 повторяет диаграмму, приведенную в [6] с небольшими количественными изменениями. Фазовая диаграмма для потенциала 6-1 (рис. 1) со значением Q_{12} по другую сторону от критического значения существенно отличается от 6-2 (рис. 2) вблизи точки схождения четырех фаз (p , c , aa , r). Граница между фазами p и c теперь имеет трикритическую точку T_{k1} , в которой линия переходов второго рода переходит в линию переходов первого рода. Граница между фазами aa и r теперь всюду первого рода, тогда как для 6-2 (рис. 2) на этой границе имелась трикритическая точка. Четырехфазная точка для 6-2 (рис. 2) распалась на две трехфазные для 6-1 (рис. 1). Причем появилась линия переходов первого рода между фазой p и r . На линии переходов между фазами c и r теперь имеются две трикритические точки T_{k1} и T_{k2} . Фаза ac во всех случаях существует в узкой области на фазовой диаграмме и граничит с фазами c и r по линиям переходов первого рода.

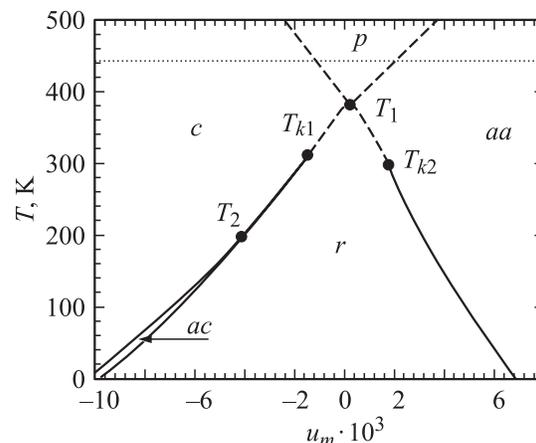


Рис. 2. Фазовая $T-u_m$ -диаграмма эпитаксиальной пленки ВаТiО₃ для потенциала шестой степени 6-2 (табл. 1) с электрострикционными константами из табл. 2, столбец 2 ($Q_{12} = -0.045$). Сплошными линиями обозначены линии переходов первого рода, штриховыми — линии переходов второго рода. Горизонтальная пунктирная линия определяет границу, выше которой потенциал абсолютно неустойчив. Координаты N -фазных точек T_1 — ($u_m = 0$, $T = 381$ К), T_2 — ($u_m = -4.3 \cdot 10^{-3}$, $T = 196.8$ К); координаты трикритических точек T_{k1} — ($u_m = -1.67 \cdot 10^{-3}$, $T = 311$ К), T_{k2} — ($u_m = 1.47 \cdot 10^{-3}$, $T = 297.3$ К).

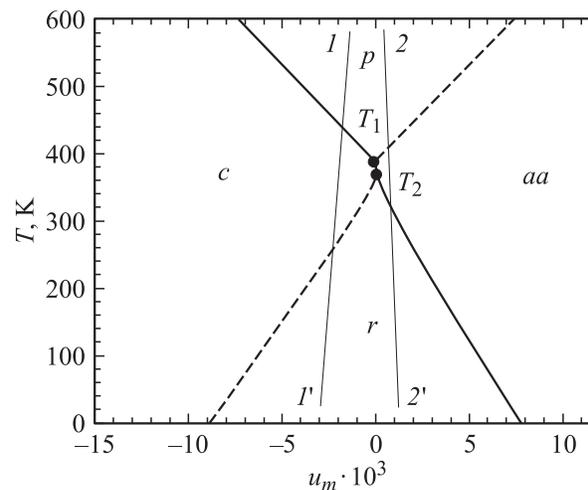


Рис. 3. Фазовая $T-u_m$ -диаграмма эпитаксиальной пленки ВаТiО₃ для потенциала восьмой степени 8-1 (табл. 1) с электрострикционными константами из табл. 2, столбец 1 ($Q_{12} = -0.034$). Сплошными линиями обозначены линии переходов первого рода, штриховыми — линии переходов второго рода. Координаты точек T_1 — ($u_m = 0.0002 \cdot 10^{-3}$, $T = 393$ К), T_2 — ($u_m = 0.20 \cdot 10^{-3}$, $T = 378$ К). Тонкие линии 1-1' и 2-2' соответствуют термодинамическому пути пленки ВаТiО₃ с начальной деформацией на подложках MgO и SrTiO₃.

имеются критические значения электрострикционных коэффициентов. Так же как и для шестой степени, имеется критическое значение $Q_{12} = -0.0344$. Это значение весьма близко к значению $Q_{12} = -0.034$ из [14] (потенциал 8-1), но этого различия достаточно, чтобы привести к качественным изменениям на фазовой диаграмме. Фазовая диаграмма для потенциала 8-1 приведена на рис. 3 и в [21]. Потенциал 8-2 с $Q_{12} = -0.045$ из [15] описывает диаграмму, приведенную на рис. 4. В промежутке между значениями $Q_{12} = -0.034$ и -0.045 существует кроме $Q_{12} = -0.0344$ еще одно критическое значение,

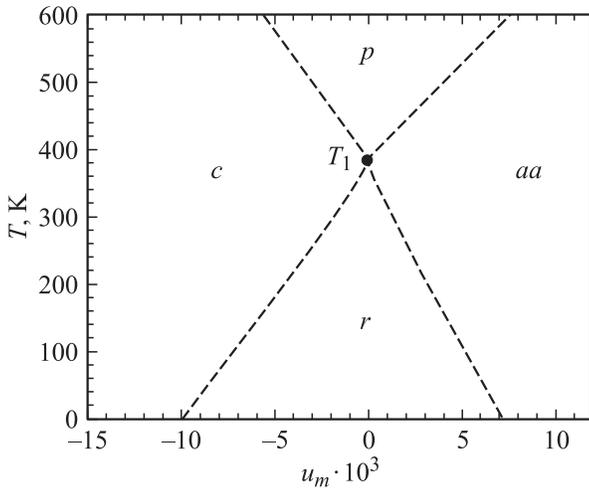


Рис. 4. Фазовая $T-u_m$ -диаграмма эпитаксиальной пленки BaTiO_3 для потенциала восьмой степени 8-2 (табл. 1) с электрострикционными константами из табл. 2, столбец 2 ($Q_{12} = -0.045$). Штриховые линии — линии переходов второго рода. Точка T_1 — ($u_m = 0$, $T = 388$ К).

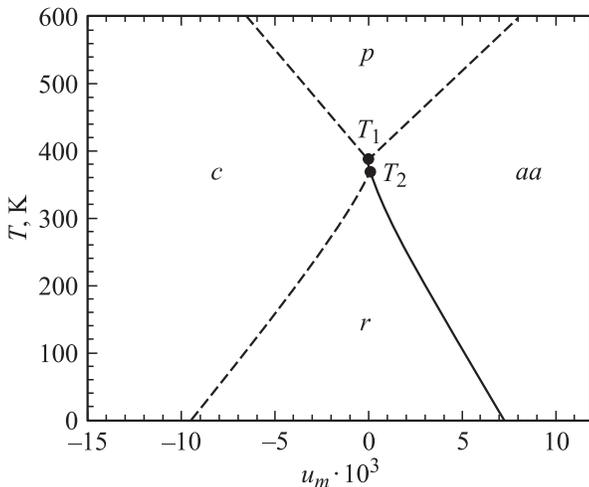


Рис. 5. Фазовая $T-u_m$ -диаграмма эпитаксиальной пленки BaTiO_3 для потенциала восьмой степени 8-3 (табл. 1) с электрострикционными константами из табл. 2, столбец 3 ($Q_{12} = -0.038$). Сплошными линиями обозначены линии переходов первого рода, штриховыми — линии переходов второго рода. Координаты точек T_1 — ($u_m = 0$, $T = 388$ К), T_2 — ($u_m = 0.099 \cdot 10^{-3}$, $T = 373.6$ К).

величина которого зависит от Q_{11} и Q_{44} . Потенциал 8-3 соответствует промежуточному значению, фазовая диаграмма для которого приведена на рис. 5.

Потенциал 8-1 описывает четыре фазы из восьми допустимых симметрией задачи: p -, c -, aa - и r -фазы (рис. 3). Фазовый переход из параэлектрической фазы в c -фазу всегда является переходом первого рода с небольшим гистерезисом, составляющим сотые доли градуса. Фазы r и aa также граничат по линии переходов первого рода. Отметим, что на обеих линиях отсутствуют трикритические точки. Данное обстоятельство связано с тем, что коэффициенты четвертой степени в (3) не зависят от температуры. На фазовой диаграмме имеется небольшой участок между точками T_1 — ($u_m = 0.0002 \cdot 10^{-3}$, $T = 393$ К) — и T_2 — ($u_m = 0.20 \cdot 10^{-3}$, $T = 378$ К), где фазы c и aa граничат по линии переходов первого рода (рис. 3). Точка T_1 смещена относительно нуля на малую величину. Это смещение произошло из-за того, что тип фазового перехода между фазами p и c по сравнению с [6] изменился (переход стал превращением первого рода). Качественно это согласуется с *ab initio* расчетами [13]. Потенциал 8-1 описывает переходы между фазами p и aa , c и r как переходы второго рода.

Фазовая диаграмма потенциала 8-2 описывает те же четыре фазы с единственной четырехфазной точкой T : ($u_m = 0$, $T = 388$ К). Здесь все границы между фазами второго рода. Потенциал 8-3 описывает фазовую диаграмму, практически идентичную потенциалу 8-1, за исключением того что граница между фазами p и c второго рода. Поэтому здесь точка T_1 не смещена относительно значения $u_m = 0$.

4. Оценка свойств по фазовой диаграмме

На диаграмме рис. 3 проведены две линии 1–1' и 2–2', которые отвечают термодинамическому пути (9) для двух подложек MgO и SrTiO_3 соответственно при начальной деформации u_0 , равной нулю. Реальный термодинамический путь будет сдвинут параллельно этой линии на величину u_0 , которая находится из эксперимента и зависит от технологических параметров напыления пленки. Для этих линий температура T_0 принята равной 1023 К.

Для оценки параметра u_0 на рис. 6 приводим зависимость тетрагонального искажения $(c - a)/a$ при комнатной температуре от деформации зажатия u_m , вычисленную из следующего выражения:

$$\frac{c - a}{a} = \left(Q_{12} - \frac{s_{12}(Q_{11} + Q_{12})}{s_{11} + s_{12}} \right) (p_1^2 + p_2^2) + \left(Q_{11} - \frac{2s_{12}Q_{12}}{s_{11} + s_{12}} \right) p_3^2 - \frac{s_{11} - s_{12}}{s_{11} + s_{12}} u_m. \quad (10)$$

По экспериментальному значению $(c - a)/a$ для конкретной пленки на основе данных рис. 6 можно оценить

величину u_m . Если на рис. 3 поставить точку, соответствующую найденному значению u_m и температуре $T = 300$ К, то расстояние от этой точки до линии 1–1' (2–2') определит величину u_0 в (9). Линия, параллельная 1–1' (2–2'), проведенная через эту точку, показывает термодинамический путь для данной пленки.

Для оценки сегнетоэлектрических свойств пленки мы приводим на рис. 7 для потенциала 8-1 зависимость величины спонтанной поляризации от деформации зажатия u_m при $T = 300$ К. Как видно из графика, величина спонтанной поляризации пленки тем больше, чем выше абсолютное значение величины деформации. Для сжимающих деформаций ($u_m < 0$) по сравнению с растягивающими ($u_m > 0$) значение поляризации больше при

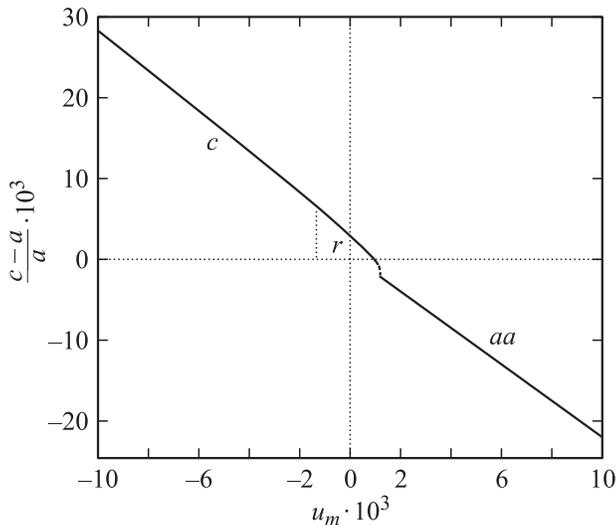


Рис. 6. Зависимость величины тетрагонального искажения $(c-a)/a$ от деформации зажатия u_m для потенциала восьмой степени (табл. 1) при температуре $T = 300$ К.

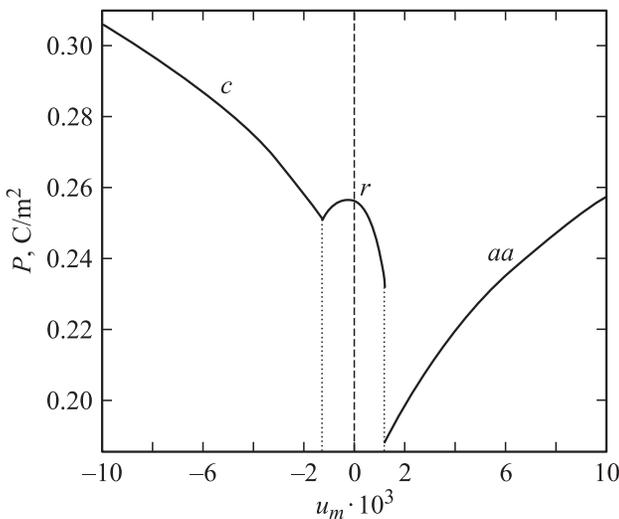


Рис. 7. Зависимость модуля спонтанной поляризации пленки BaTiO_3 от деформации зажатия u_m для потенциала восьмой степени (табл. 1). Вертикальные пунктирные линии разделяют области разных фаз.

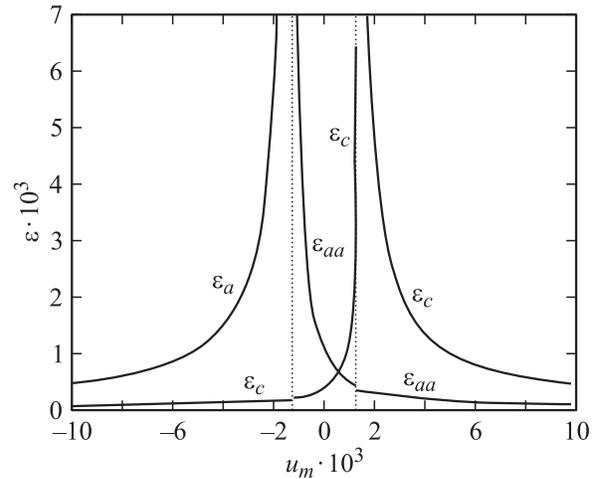


Рис. 8. Поведение диэлектрической проницаемости для потенциала восьмой степени (табл. 1) при $T = 300$ К в зависимости от деформации зажатия пленки BaTiO_3 , ϵ_c — по нормали к поверхности пленки, ϵ_a — по кубической оси в плоскости пленки, ϵ_{aa} — вдоль диагонали в плоскости пленки.

тех же абсолютных значениях u_m . Следовательно, для изготовления пленок с большой величиной спонтанной поляризации следует выбирать подложки, которые бы приводили к большей величине u_m , например, с сильно различающимися коэффициентами линейного расширения, но с близкими параметрами решетки при температуре синтеза. По-видимому, авторы [11] сумели достичь именно этого эффекта для пленок BaTiO_3 на подложке DyScO_3 . Хотя сама подложка и выбранный срез имеют более низкую симметрию, чем рассмотренная здесь тетрагональная, однако общая тенденция к увеличению спонтанной поляризации при увеличении упругих деформаций в плоскости сопряжения сохранится.

Поведение диэлектрической проницаемости при комнатной температуре как функции величины зажатия показано на рис. 8. На графике приведена нормальная компонента диэлектрической проницаемости — перпендикулярно плоскости пленки и в ее плоскости. Для диэлектрической проницаемости в каждой фазе показана продольная компонента вдоль соответствующего вектора поляризации в плоскости. При $T = 300$ К, как следует из рис. 1, первый переход со стороны отрицательных деформаций всегда второго рода. Это переход из a -фазы в r -фазу. Диэлектрическая проницаемость ϵ_a при таком переходе в феноменологической теории обращается в бесконечность. Переход $r \rightarrow aa$ близок ко второму роду. Здесь ϵ_c испытывает сильный скачок, в то время как скачок для ϵ_a невелик (рис. 8).

5. Заключение

В работе показано, что фазовые диаграммы монокристаллических эпитаксиальных пленок BaTiO_3 , описываемые на основе феноменологических моделей для объем-

ного образца, качественно отличаются друг от друга при изменении электрострикционных коэффициентов. Величины коэффициентов при этом не выходят за пределы значений, приведенных в литературе. Сегнетоэлектрические свойства пленок в сильной степени связаны с величиной деформации несоответствия u_m (misfit strain). Постоянная часть этой деформации u_0 формируется при синтезе пленки и связана, как правило, с дислокациями, уменьшающими упругую энергию пленки из-за несоответствия кристаллических параметров пленки и подложки. Вторая часть деформации появляется при низких температурах из-за несоответствия величин тепловых расширений пленки и подложки. Выбор подложки полностью определяет вторую часть, а для u_0 дает верхнюю границу этой величины. В случае идеального синтеза величина u_0 определена различием параметров решеток пленки и подложки при температуре напыления.

Проведенные вычисления позволяют делать оценки особенностей в температурном поведении пленок BaTiO₃ на различных подложках. По измеренной степени тетрагональности при комнатной температуре из рис. 6 можно найти величину u_m . В грубом приближении вертикальная прямая на рис. 3, проходящая через найденное значение u_m , даст линию температурного поведения пленки. Более точно линия будет наклонная, своя для каждой подложки, которую можно найти по параметрам подложки и пленки из формулы (9). Две такие линии для подложек MgO и SrTiO₃ приведены на рис. 3. Линия должна проходить через точку при $T = 300$ К и значение u_m , определенное по параметрам пленки. Найденное значение u_m и рис. 6, 7 позволяют оценить сегнетоэлектрические свойства при заданной подложке либо выбрать подложку по заданным свойствам.

Фазовые диаграммы для потенциалов не одинаковы при одних и тех же электрострикционных коэффициентах. Отличие тем больше, чем меньше абсолютная величина Q_{12} . Диаграммы шестой и восьмой степеней с $Q_{12} = -0.045$ одинаковы вблизи четырехфазной точки. Однако потенциал шестой степени описывает более сложно устроенную фазовую диаграмму.

Список литературы

- [1] M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott. *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1083 (2005).
- [2] J.F. Scott. *Science* **315**, 954 (2007).
- [3] S.B. Desu, V.P. Dudkevich, P.V. Dudkevich, I.N. Zakharchenko, G.L. Kushlyan. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **401**, 195 (1966).
- [4] S.P. Alpay, A.L. Roytburg. *J. Appl. Phys.* **83**, 4714 (1988).
- [5] N.A. Pertsev, A.G. Zembiglotov, A.K. Tagantsev. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1988 (1998).
- [6] N.A. Pertsev, A.G. Zembiglotov, A.K. Tagantsev. *Ferroelectrics* **223**, 79 (1999).
- [7] C.L. Canedy, H. Li, S.P. Alpay, L. Salamanca-Riba, A.L. Roytburg, R. Ramesh. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1695 (2000).
- [8] H. Li, A.L. Roytburg, S.P. Alpay, T.D. Tran, L. Salamanca-Riba, R. Ramesh. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2354 (2001).
- [9] Yu.I. Yuzyuk, P. Simon, I.N. Zakharchenko, V.A. Alyoshin, E.V. Sviridov. *Phys. Rev. B* **66**, 052 103 (2002).
- [10] Yu.I. Yuzyuk, R.S. Katiyar, V.A. Alyoshin, I.N. Zakharchenko, D.A. Markov, E.V. Sviridov. *Phys. Rev. B* **68**, 104 104 (2003).
- [11] K.J. Choi, M. Biegalski, Y.L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y.B. Chen, X.Q. Pan, V. Gopalan, L.-Q. Chen, D.G. Schlom, C.B. Eom. *Science* **306**, 1005 (2004).
- [12] O. Dieguez, S. Tinte, A. Antons, C. Bungaro, J.B. Neaton, K.M. Rabe, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **69**, 212 101 (2004).
- [13] B. Lai, I.A. Kornev, L. Bellaiche, G.J. Salamo. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 132 904 (2005).
- [14] A.J. Bell, L.E. Cross. *Ferroelectrics* **59**, 197 (1984).
- [15] A.J. Bell. *J. Appl. Phys.* **89**, 3907 (2001).
- [16] Y.L. Li, L.E. Cross, L.Q. Chen. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 064 101 (2005).
- [17] Y.L. Wang, A.K. Tagantsev, D. Damjanovic, N. Setter, V.K. Yarmarkin, A.I. Sokolov. *Phys. Rev. B* **73**, 132 103 (2006).
- [18] В.М. Мухортов, В.В. Колесников, С.В. Бирюков, Ю.И. Головкин, Ф.И. Машенко. *ЖТФ* **75**, 126 (2005).
- [19] Т. Постон, И. Стюарт. *Теория катастроф и ее приложения*. Мир, М. (1980). 608 с. [T. Poston, I. Steward. *Catastrophe theory and its applications*. Pitman (1978).].
- [20] В.Б. Широков. *ФТТ* **31**, 111 (1989).
- [21] V.B. Shirokov, Yu.I. Yuzyuk, V. Dkhil, V.V. Lemanov. *Phys. Rev. B* **75**, 224 116 (2007).
- [22] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теоретическая физика. Т. VII. Теория упругости*. Наука, М. (1965).
- [23] A. Devonshire. *Phil. Mag.* **40**, 1040 (1949).
- [24] Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. *Основы кристаллофизики*. Наука, М. (1979). 640 с.
- [25] D. Berlincourt, H. Jaffe. *Phys. Rev.* **111**, 143 (1958).