

Диаграмма устойчивости упругих доменов в эпитаксиальных сегнетоэлектрических тонких пленках

© Н.А. Перцев, А.Ю. Емельянов

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

(Поступила в Редакцию 12 июля 1996 г.)

Теоретически исследуется статика одиночных упругих доменов (двойников) в эпитаксиальных тонких пленках тетрагональной симметрии, выращенных на кубической подложке. Рассмотрены различные возможные варианты геометрической формы домена: пластинчатая, трапециевидная и треугольная конфигурации. Неоднородные внутренние напряжения, существующие в полидоменных эпитаксиальных системах, рассчитываются методом эффективных дислокаций. Отсюда определяются упругие энергии, запасенные в гетероструктурах с различными доменами. Путем минимизации полной внутренней энергии гетероструктуры вычисляется равновесная ширина домена. Далее из энергетических соображений строится диаграмма устойчивости одиночных доменов в эпитаксиальных пленках. Показано, что в значительной части этой диаграммы трапециевидные домены энергетически более выгодны, чем пластинчатые домены. Исследовано влияние внешнего электрического поля на устойчивость 90° доменов в эпитаксиальных сегнетоэлектрических пленках.

Сегнетоэлектрические тонкие пленки в последние годы стали важнейшим объектом исследования в области физики сегнетоэлектриков. Эпитаксиальные пленки представляют особый интерес, поскольку эффекты взаимодействия между пленкой и подложкой проявляются в эпитаксиальных системах наиболее отчетливо. Одним из таких эффектов является образование упругих доменов (двойников) в пленках при переходе из параэлектрического в сегнетоэлектрическое состояние, которое экспериментально наблюдалось в кристаллах PbTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ и KNbO_3 , выращенных на различных монокристаллических подложках [1–9]. В эпитаксиальных системах полидоменизация двойникового типа служит механизмам релаксации внутренних напряжений, возникающих из-за несоответствия параметров пленки и подложки [10]. В сегнетоэлектрических гетероструктурах этот механизм обычно действует наряду с первичной высокотемпературной релаксацией напряжений, идущей за счет образования дислокаций несоответствия в параэлектрической фазе [11].

Экспериментальное обнаружение полидоменных состояний в эпитаксиальных пленках вызвало интенсивные теоретические исследования статике и динамики упругих доменов в этих системах [1,5,6,11–20]. В подавляющем большинстве опубликованных работ рассматривались только периодические доменные структуры, а форма отдельного домена всегда выбиралась в виде плоскопараллельной пластинки. Однако в тетрагональных пленках в принципе также возможно существование 90° доменов трапециевидного и треугольного сечения. Такие домены иногда наблюдаются экспериментально [2,3,6], но только как составная часть сложных полидоменных конфигураций. Соответственно остается неясным, являются ли одиночные трапециевидные и треугольные 90°

домены устойчивыми конфигурациями или они могут образовываться только на стыках пластинчатых доменных структур разной ориентации. При анализе процессов зарождения упругих доменов также возникает вопрос об энергетически наиболее выгодной форме домена.

Таким образом, представляет интерес теоретическое исследование энергетики одиночных доменов различной формы в эпитаксиальных системах. В настоящей работе такое исследование проводится применительно к 90° доменам в сегнетоэлектрических тонких пленках тетрагональной симметрии, выращенных на кубической подложке. Принимается, что длина домена много больше, чем его ширина и толщина пленки. Рассматриваются все три возможных варианта формы домена, ограниченного плоскими 90° доменными стенками и поверхностями пленки: пластинчатая, трапециевидная и треугольная конфигурации. Энергетика одиночных 90° доменов пластинчатой формы уже исследовалась ранее в работе [14], однако авторы не учитывали влияния свободной поверхности пленки на распределение внутренних напряжений в эпитаксиальной системе. (Кроме того, 90° доменные стенки в работе [14] принимались ориентированными параллельно или перпендикулярно тетрагональной оси c , а не наклоненными под углом 45° к этой оси, как это диктуется симметрией решетки и наблюдается в эксперименте [2,3,5,6,8].) В данной работе для расчета внутренних напряжений используется метод эффективных дислокаций [21,22], который позволяет учесть влияние свободной поверхности [18]. Поэтому в работе сначала строятся дислокационно-дисклинационные модели механических источников напряжений в эпитаксиальных системах с пластинчатыми и трапециевидными доменами (раздел 1). С помощью этих моделей вычисление внутренних напряжений удается

свести к интегрированию и суммированию известных выражений, что позволяет затем определить упругие энергии, запасенные в гетероструктурах с различными доменными конфигурациями (раздел 2). На основе анализа полного изменения внутренней энергии эпитаксиальной системы при образовании домена далее строится диаграмма устойчивости одиночных 90° доменов в тетрагональной пленке, выращенной на кубической подложке (раздел 3). Здесь также описывается, как эта диаграмма трансформируется при наличии внешнего электрического поля, действующего на сегнетоэлектрическую пленку. Кроме того, анализируется энергетика треугольных 90° доменов и показывается, что такие домены неустойчивы.

Для ясности изложения в работе приводятся только формулы, соответствующие идеальному случаю, когда в гетероструктуре отсутствуют дислокации несоответствия. Влияние этих дислокаций на геометрию и энергетiku доменных конфигураций обычно можно учесть, как показано в [11], путем элементарной замены параметра решетки b подложки на некоторый эффективный параметр b^* . Эта процедура позволяет использовать полученные нами результаты и в типичной для сегнетоэлектриков ситуации, когда дислокации несоответствия образуются в гетероструктуре только при температуре выше точки Кюри T_c .

1. Дислокационно-дисклинационные модели доменных $c/a/c$ - и $a/c/a$ -структур в эпитаксиальной пленке

Рассмотрим тонкий монокристалл типа PbTiO_3 , выращенный при температуре $T_g > T_c$ на кубической подложке с поверхностью, ориентированной вдоль кристаллографической плоскости (001). В параэлектрической кубической фазе кристаллографические оси в эпитаксиальном слое параллельны соответствующим осям подложки [5]. При переходе в сегнетоэлектрическое состояние тетрагональная ось c может ориентироваться вдоль любого из ребер исходной кубической ячейки. Поэтому в сегнетоэлектрической пленке возможно существование трех типов упругих доменов: c -доменов с тетрагональной осью, направленной по нормали к поверхностям пленки, и a_1 - и a_2 -доменов, в которых ось c ориентирована вдоль кристаллографических осей [100] и [010] соответственно.

Доменные 90° стенки, разделяющие c - и a_1 - (или a_2 -) домены, имеют две наиболее выгодные наклонные ориентации относительно границы ζ между пленкой и подложкой (отклонение около 45° и 135°). Следовательно, при включении одиночного a -домена

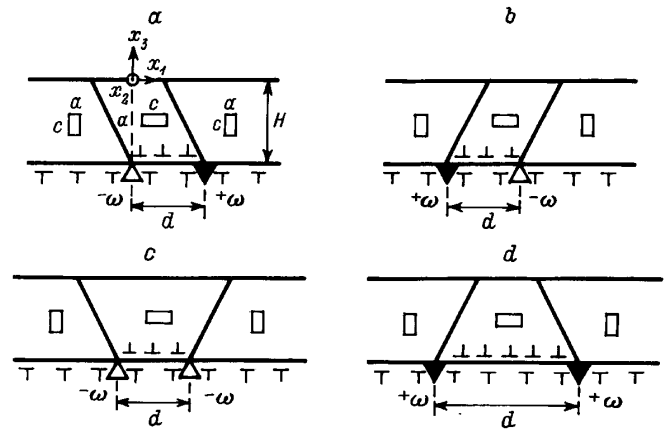


Рис. 1. Дислокационно-дисклинационные модели $c/a/c$ -структур. a, b — пластинчатые конфигурации, c, d — трапециевидальные конфигурации первого и второго типов соответственно.

в монодоменную пленку c -типа (c -моновариант) возможно образование как пластинчатых, так и трапециевидальных $c/a/c$ -конфигураций (рис. 1). Аналогичная ситуация имеет место и в случае введения c -домена в a -моновариант (рис. 2). С другой стороны, 90° стенки между a_1 - и a_2 -доменами всегда перпендикулярны поверхностям пленки, так что $a_2/a_1/a_2$ -структуры могут обладать только пластинчатой геометрией. Поскольку целью настоящей работы является анализ возможности существования трапециевидальных доменов, структуры типа a_1/a_2 далее рассматриваться не будут.

Воспользуемся методом эффективных дислокаций [21,22] для моделирования механических источников внутренних напряжений в сегнетоэлектрической гетероструктуре, содержащей c - и a_1 -домены. Как показано в [18], эти источники можно описать с помощью непрерывных распределений дислокаций с бесконечно малым вектором Бюргера, локализованных на эпитаксиальной поверхности ζ и доменных стенках ζ_d . В системе координат (x_1, x_2, x_3) , соответствующей кристаллографической системе координат подложки (рис. 1), ненулевые компоненты тензора плотности дислокаций α_{ij} , моделирующего границу раздела ζ , записываются в виде [18]

$$\alpha_{12}(\mathbf{r}) = S_a \delta_3(\zeta),$$

$$\alpha_{21}(\mathbf{r}) = -S_a \delta_3(\zeta) + (S_a - S_c) \delta_3(\zeta_{a1}), \quad (1)$$

где $S_a = (b - a)/a$ и $S_c = (b - c)/c$ — деформации несоответствия, a и $c > a$ — параметры решетки пленки в свободном состоянии; $\delta_n(\zeta)$ ($n = 1, 2, 3$) — дельта-функция Дирака, сосредоточенная на поверхности ζ , с нормалью, направленной внутрь подложки; ζ_{a1} — часть границы раздела, примыкающая к a_1 -доменам. Из (1) следует, что в случае образования

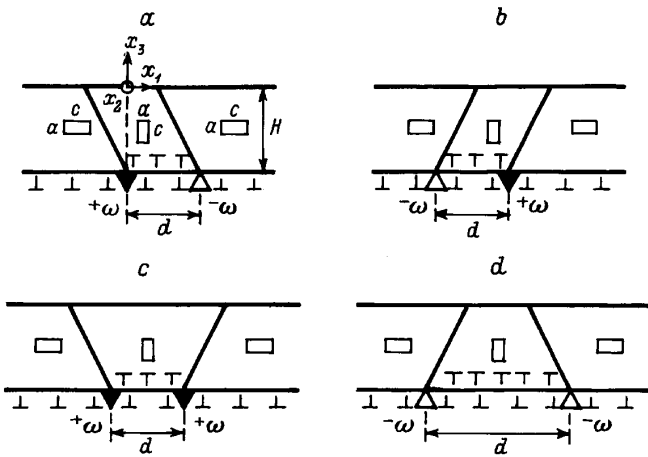


Рис. 2. Дислокационно-дисклинационные модели $a/c/a$ -структур. a, b — пластинчатые конфигурации, c, d — трапецеидальные конфигурации первого и второго типов соответственно.

$c/a/c$ -структур, изображенных на рис. 1, модель границы раздела представляет собой суперпозицию двух распределений прямолинейных краевых дислокаций. Линии этих дислокаций взаимно перпендикулярны, а векторы Бюргерса лежат в плоскости границы. Неоднородное распределение дислокационной плотности $\alpha_{21} = \alpha'_{21} + \alpha''_{21}$, представленной в соответствии с формулой (1) в виде суммы однородной (α'_{21}) и неоднородной (α''_{21}) составляющих, схематически показано на рис. 1.

Плотность эффективных дислокаций также отличается от нуля на границах между упругими доменами. В приближении бесконечно тонких доменных границ плоская 90° стенка моделируется однородным распределением параллельных краевых дислокаций с вектором Бюргерса, перпендикулярным ее поверхности ζ_d [18]. Поскольку такое распределение не является планарным источником напряжений, создаваемые доменными стенками источники оказываются сосредоточенными на линиях их пересечения между собой и с другими внутренними границами [21,22]. В случае эпитаксиальных пленок с рассматриваемыми доменными структурами эти источники эквивалентны прямолинейным клиновым дисклинациям, расположенным на стыках 90° стенок и границы раздела ζ [18]. Мощности всех дисклинаций в $c/a/c$ -структурах одинаковы и равны $\omega = S_a - S_c$. Однако знак дефекта зависит от ориентации 90° стенки в пленке. Соответственно при параллельных стенках дисклинации в соседних стыках противоположны по знаку (рис. 1, a, b), а при трапецеидальной геометрии — имеют одинаковый знак (рис. 1, c, d).

Таким образом, полная модель $c/a/c$ -структуры представляет собой совокупность распределений краевых дислокаций, заданных формулами (1), и двух параллельных клиновых дисклинаций. Поскольку

пластинчатые конфигурации моделируются дисклинационными диполями, а трапецеидальные — парами одинаковых дисклинаций, упругая энергия, запасенная в эпитаксиальной системе, должна существенно зависеть от формы введенного домена.

Аналогичным образом нетрудно рассмотреть и случай включения c -домена в монодоменную пленку a -типа (a -моновариант). На рис. 2 представлены дислокационно-дисклинационные модели четырех возможных $a/c/a$ -конфигураций. Отметим, что мощности дисклинаций в $a/c/a$ -структурах также равны $\omega = S_a - S_c$, но знаки дефектов отличаются в сходных $a/c/a$ - и $c/a/c$ -конфигурациях.

2. Вычисление упругих энергий эпитаксиальных гетероструктур и равновесных размеров 90° доменов

Построенные нами модели позволяют вычислить неоднородные внутренние напряжения $T_{ij}(\mathbf{r})$ в эпитаксиальной гетероструктуре как сумму вкладов T_{ij}^b и T_{ij}^ω , создаваемых эффективными дислокациями и дисклинациями. Для упрощения расчетов будем считать эпитаксиальную систему упруго изотропной и однородной, описывая ее упругие свойства модулем сдвига G и коэффициентом Пуассона ν . Тогда напряжения T_{ij}^b , порождаемые непрерывными распределениями (1) эффективных дислокаций, можно найти, используя аналитические формулы Хеда [23] для напряжений прямолинейной краевой дислокации, параллельной свободной поверхности упругого полупространства, и проводя соответствующее интегрирование по поверхности раздела ζ . В свою очередь поля T_{ij}^ω определяются путем суммирования напряжений двух прямолинейных клиновых дисклинаций в изотропном полупространстве, аналитические выражения для которых приводятся в [24].

Воспользуемся описанной методикой расчета внутренних напряжений T_{ij} для нахождения упругих энергий $W_{c/a}$, запасенных в эпитаксиальных системах с различными доменными $c/a/c$ -структурами. Согласно общим соотношениям теории дефектов [24], энергию $W_{c/a}$ можно представить в виде суммы собственных упругих энергий W_b и W_ω дислокационного и дисклинационного ансамблей и энергии $W_{b\omega}$ упругого взаимодействия между ними. Энергии ансамблей W_b и W_ω определяются, исходя из вычисления работы, совершаемой собственными напряжениями на перемещениях берегов разрезов при образовании дефектов. Поскольку напряжения дислокаций и дисклинаций не зависят от ориентации поверхности разреза, можно принять, что эти разрезы перпендикулярны границе раздела ζ . Тогда энергия дислокационного ансамбля (1), моделирующего $c/a/c$ -конфигурации,

будет даваться интегральным соотношением¹

$$W_b = \frac{1}{2} \int_{-H}^0 dx_3 \left[(S_a - S_c) \int_0^d T_{11}^b(x_1, x_3) dx_1 - S_a \int_{-L}^L T_{11}^b(x_1, x_3) dx_1 + S_a \int_{-L}^L T_{22}^b(x_1, x_3) dx_1 \right], \quad (2)$$

где H — толщина пленки, $2L \gg H$ — ее размер вдоль оси x_1 , d — ширина домена в плоскости раздела (рис. 1). Очевидно, что сумма второго и третьего членов в (2) равна упругой энергии W_c c -моноварианта. Для зависящей от ширины домена разности $\Delta W_b = W_b - W_c$, вычисляя напряжение T_{11}^b и выполняя интегрирование в первом слагаемом формулы (2), получаем следующее выражение:

$$\Delta W_b = \frac{G(S_a - S_c)^2 H^2}{\pi(1 - \nu)} \times \left[\frac{d^2}{8H^2} \ln \left(1 + \frac{4H^2}{d^2} \right) - 2 \ln \left(1 + \frac{d^2}{4H^2} \right) + \frac{2d}{H} \operatorname{arctg} \left(\frac{d}{2H} \right) - 2\pi(1 + \nu) \frac{S_a}{(S_a - S_c)} \frac{d}{H} \right]. \quad (3)$$

В свою очередь энергию дисклинационной системы W_ω нетрудно найти, интегрируя напряжение T_{11}^ω по разрезам, связанным с введением дисклинаций, согласно известным соотношениям [24]. Для трапецеидальных $c/a/c$ -структур обоих типов (рис. 1, c, d), когда на границе раздела образуется пара дисклинаций одного знака, энергия W_ω^{tr} оказывается равной

$$W_\omega^{\text{tr}} = \frac{G(S_a - S_c)^2 H^2}{\pi(1 - \nu)} \left[1 - \frac{d^2}{8H^2} \ln \left(1 + \frac{4H^2}{d^2} \right) \right]. \quad (4)$$

При $d = 0$ формула (4) дает выражение для собственной энергии одиночной клиновидной дисклинации мощностью $2(S_a - S_c)$ у свободной поверхности, которое согласуется с ранее полученным результатом [24]. В случае пластинчатых структур (рис. 1, a, b) W_ω^{lm} равна энергии двухосного дисклинационного диполя с плечом, параллельным свободной поверхности. Эта энергия, рассчитанная в [24], описывается вторым слагаемым в формуле (4), взятым с обратным знаком.

Энергию взаимодействия $W_{b\omega}^{\text{tr}}$ между дисклинациями и дислокационным ансамблем (1) можно вычислить с помощью интегрального соотношения, которое получается при замене напряжения T_{ii}^b в правой части формулы (2) на удвоенные напряжения дисклинационной системы $2T_{ii}^\omega$. Расчеты показывают,

¹ Все энергии в работе рассчитываются на единицу длины эпитаксиальной системы вдоль оси x_2 .

что для трапецеидальных структур энергия взаимодействия $W_{b\omega}^{\text{tr}}$ имеет вид

$$W_{b\omega}^{\text{tr}} = \pm \frac{G(S_a - S_c)^2 H^2}{\pi(1 - \nu)} \times \left[2 \operatorname{arctg} \left(\frac{d}{2H} \right) - 2\pi(1 + \nu) \frac{S_a}{S_a - S_c} \right], \quad (5)$$

где знаки плюс и минус здесь и далее относятся к доменным конфигурациям, изображенным на рис. 1, c, d соответственно. В случае пластинчатых доменных структур энергия взаимодействия $W_{b\omega}^{\text{lm}} = 0$.

Суммируя выражения (3)–(5), получим упругую энергию $\Delta W_{c/a}^{\text{tr}}$ эпитаксиальной системы с трапецеидальной $c/a/c$ -структурой, отсчитанную от энергии W_c c -моноварианта:

$$\Delta W_{c/a}^{\text{tr}} = \frac{G(S_a - S_c)^2 H^2}{\pi(1 - \nu)} \left\{ 1 - 2 \ln \left(1 + \frac{d^2}{4H^2} \right) + 2 \left(\frac{d}{H} \pm 1 \right) \left[\operatorname{arctg} \left(\frac{d}{2H} \right) - \pi(1 + \nu) \frac{S_a}{S_a - S_c} \right] \right\}. \quad (6)$$

Аналогичным образом для упругой энергии $\Delta W_{c/a}^{\text{lm}} = W_{c/a}^{\text{lm}} - W_c$ системы с пластинчатой $c/a/c$ -структурой получаем

$$\Delta W_{c/a}^{\text{lm}} = \frac{G(S_a - S_c)^2 H^2}{\pi(1 - \nu)} \times \left\{ \frac{d^2}{4H^2} \ln \left(1 + \frac{4H^2}{d^2} \right) - 2 \ln \left(1 + \frac{d^2}{4H^2} \right) + 2 \frac{d}{H} \left[\operatorname{arctg} \left(\frac{d}{2H} \right) - \pi(1 + \nu) \frac{S_a}{S_a - S_c} \right] \right\}. \quad (7)$$

Поскольку деформации S_a и S_c обычно очень малы ($S_a, S_c \ll 1$), отношение $S_a/(S_a - S_c)$ в (6) и (7) можно заменить на относительную деформацию несоответствия $S_r = (b - a)/(c - a)$, введенную в работе [14]. При этом выражения в фигурных скобках в формулах (6) и (7), обозначаемые далее как F_{tr} и F_{lm} , становятся функциями относительного размера домена d/H и параметра S_r/S_r^0 эпитаксиальной системы, характеризующего степень отклонения ее деформации несоответствия S_r от порогового значения $S_r^0 = 1/2(1 + \nu)$, при котором монодоменные пленки c - и a -типа оказываются эквивалентными по запасенной упругой энергии [14].

Процедура подсчета упругой энергии, изложенная выше применительно к доменным $c/a/c$ -конфигурациями без принципиальных изменений переносится и на случай образования c -домена в a -моноварианте (рис. 2). Вычисления показывают, что упругие энергии $\Delta W_{a/c}^{\text{tr}} = W_{a/c}^{\text{tr}} - W_a$ и $\Delta W_{a/c}^{\text{lm}} = W_{a/c}^{\text{lm}} - W_a$ эпитаксиальных систем, содержащих трапецеидальные и

пластинчатые $a/c/a$ -структуры, задаются соотношениями

$$\Delta W_{a/c}^{tr} = \frac{G(S_a - S_c)^2 H^2}{\pi(1 - \nu)} F_{tr} \left(\frac{d}{H}, 2 - \frac{S_r}{S_r^0} \right), \quad (8)$$

$$\Delta W_{a/c}^{lm} = \frac{G(S_a - S_c)^2 H^2}{\pi(1 - \nu)} F_{lm} \left(\frac{d}{H}, 2 - \frac{S_r}{S_r^0} \right), \quad (9)$$

где функции F_{tr} и F_{lm} с измененным аргументом находятся путем соответствующего элементарного преобразования выражений в фигурных скобках в формулах (6) и (7).

Полученные для упругих энергий результаты позволяют сразу рассчитать равновесную ширину домена d^* из уравнений вида $\partial \Delta W / \partial d = 0$, поскольку только упругая составляющая внутренней энергии эпитаксиальной системы зависит от структурного параметра d (см. раздел 3). Из выражений (6)–(9) следует, что для всех типов $c/a/c$ - и $a/c/a$ -конфигураций относительный размер домена d^*/H зависит только от параметра S_r/S_r^0 системы. Результаты численных расчетов зависимости d^*/H от этого параметра, соответствующих пластинчатым доменам (рис. 1, 2, a, b) и двум неэквивалентным трапециевидальным конфигурациям (рис. 1, 2, c, d), представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, эти зависимости полностью симметричны относительно вертикальной асимптоты $S_r = S_r^0$, причем по мере приближения параметра S_r/S_r^0 к единице равновесный размер домена d^*/H всегда монотонно возрастает. Отметим также, что для трапециевидальной конфигурации второго типа (рис. 1, 2, d) решение d^* существует только в интервале $0.3 \lesssim S_r/S_r^0 \lesssim 1.7$. Вне этого интервала такие домены превращаются в треугольные, для описания которых требуются другие формулы (см. раздел 3).

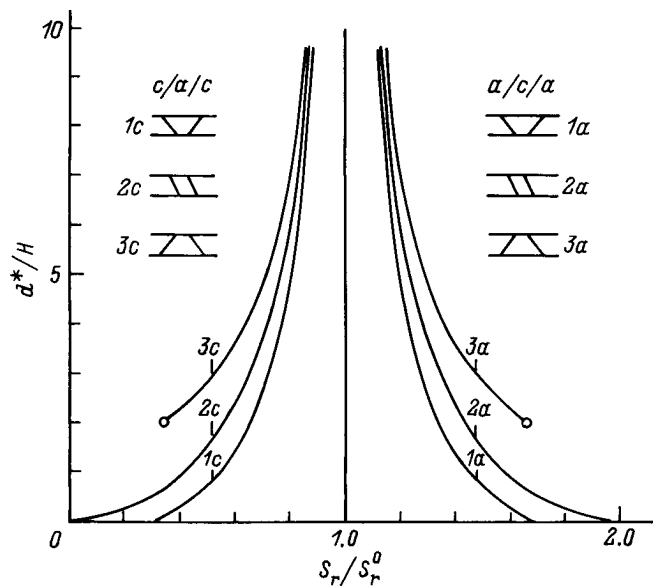


Рис. 3. Зависимости равновесной ширины домена d^* от параметра несоответствия S_r/S_r^0 гетероструктуры.

3. Диаграмма устойчивости одиночных 90° доменов в тетрагональной пленке, выращенной на кубической подложке

Полное изменение ΔU внутренней энергии эпитаксиальной системы при образовании 90° доменов является алгебраической суммой двух основных составляющих: изменения запасенной упругой энергии ΔW и избыточной энергии 90° доменных стенок. В сегнетоэлектрических гетероструктурах, вообще говоря, добавочный вклад может давать энергия внутренних электрических полей (энергия деполяризации пленки), поскольку 90° домены изменяют распределение поляризационных зарядов на границе раздела и свободной поверхности [11]. Однако интересующие нас сегнетоэлектрики семейства перовскита обладают значительной проводимостью, так что в равновесии поляризационные заряды практически полностью компенсируются свободными носителями зарядов [25]. Поэтому мы считаем, что в случае анализа статики доменных структур в сегнетоэлектрических пленках изменением энергии деполяризации можно пренебречь (даже при возможном образовании заряженных 90° стенок в трапециевидальных доменных структурах).

Для трапециевидальных и пластинчатых $c/a/c$ -конфигураций изменение $\Delta U_{c/a}$ внутренней энергии эпитаксиальной системы относительно c -моноварианта можно с учетом (6) и (7) записать в виде

$$\Delta U_{c/a}^{tr} = \sigma H \left[\frac{H}{\pi H_0} F_{tr} \left(\frac{d}{H}, \frac{S_r}{S_r^0} \right) + 2\sqrt{2} \right], \quad (10)$$

$$\Delta U_{c/a}^{lm} = \sigma H \left[\frac{H}{\pi H_0} F_{lm} \left(\frac{d}{H}, \frac{S_r}{S_r^0} \right) + 2\sqrt{2} \right], \quad (11)$$

где σ — удельная поверхностная энергия 90° доменной стенки, а $H_0 = \sigma(1 - \nu)/G(S_a - S_c)^2 \sim 1 \text{ nm}$ — характеристическая толщина пленки [18,20]. Выражения для внутренних энергий $\Delta U_{a/c} = \Delta U_{a/c} - U_a$ гетероструктур с различными $a/c/a$ -конфигурациями отличаются от (10), (11) лишь изменением аргумента функций F_{tr} и F_{lm} , вытекающим из формул (8), (9). Наконец, энергии ΔU^* доменов оптимальной ширины d^* можно найти путем подстановки в (10), (11) численных значений d^* , рассчитанных в разделе 2. Поскольку равновесная ширина домена d^*/H зависит только от S_r/S_r^0 , нормированная на σH величина энергии ΔU^* оказывается функцией лишь двух безразмерных параметров системы: относительной деформации несоответствия S_r/S_r^0 и нормализованной толщины пленки H/H_0 .

Для построения диаграммы устойчивости доменов сравним энергии различных оптимальных конфигураций между собой и с энергиями монодоменных пленок. Рассмотрим сначала часть диаграммы при $S_r/S_r^0 < 1$. Поскольку в этой части c -моновариант предпочтительнее a -варианта [14], здесь достаточно

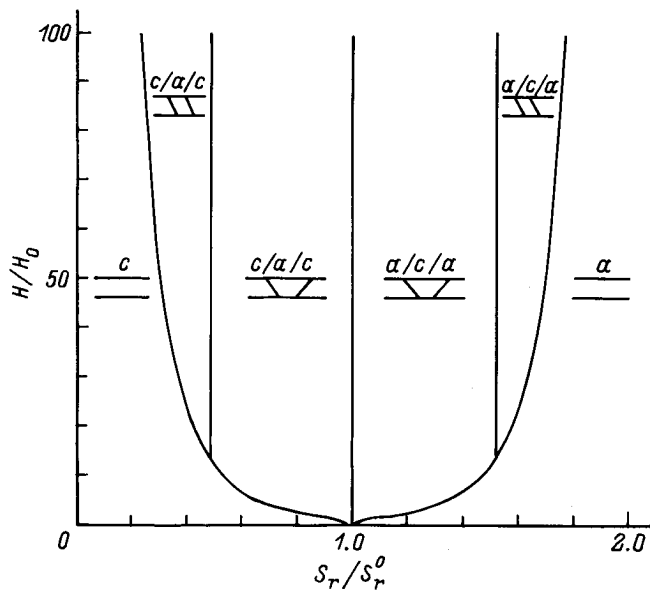


Рис. 4. Диаграмма устойчивости одиночных доменов в тетрагональной пленке, выращенной на кубической подложке. В однородном поле E параметр S_r/S_r^0 заменяется на $S_r/S_r^0 - E/E_0$.

проанализировать энергетику $c/a/c$ -структур. Условие $\Delta U_{c/a}^{tr} < \Delta U_{c/a}^{lm}$ задает область, в которой трапециевидальная конфигурация первого типа (рис. 1, c) энергетически более выгодна, чем пластинчатая структура.² Из формул (10) и (11) следует, что это условие выполняется при S_r/S_r^0 большем некоторого порогового значения S_r^*/S_r^0 , которое определяется из уравнения $F_{tr}(d_{tr}^*/H, S_r/S_r^0) = F_{lm}(d_{lm}^*/H, S_r/S_r^0)$ и оказывается приблизительно равным 0.49. С другой стороны, согласно неравенствам $\Delta U_{c/a}^{tr} < 0$ и $\Delta U_{c/a}^{lm} < 0$, введение a -домена в c -моновариант становится энергетически выгодным только в пленках с толщиной H , превышающей определенное критическое значение H^* . Решение уравнений $\Delta U_{c/a}^{tr} = 0$ и $\Delta U_{c/a}^{lm} = 0$ позволяет найти зависимость нормализованной критической толщины H^*/H_0 от параметра несоответствия S_r/S_r^0 . Эта зависимость описывается линией энергетической эквивалентности на диаграмме устойчивости доменов, которая представлена крайней левой кривой на рис. 4. Как видно из этого рисунка, критическая толщина H^* быстро уменьшается по мере приближения параметра S_r/S_r^0 к единице и обращается в нуль при $S_r = S_r^0$ в согласии с результатами предыдущих расчетов [14,18].

² Анализ формулы (6) показывает, что трапециевидальная $c/a/c$ -структура первого типа всегда предпочтительнее соответствующей конфигурации второго типа (рис. 1, d), хотя последняя и может быть метастабильной (т. е. энергетически более выгодной, чем c -моновариант) при определенных значениях параметров эпитаксиальной системы. Аналогичная ситуация имеет место и в случае трапециевидальных $a/c/a$ -конфигураций (рис. 2, c и d).

Таким образом, диаграмма равновесия при $S_r/S_r^0 < 1$ состоит из трех областей устойчивости, соответствующих c -моноварианту (крайняя левая область) и двум видам доменных $c/a/c$ -структур (см. рис. 4). Важно, что в большей части области устойчивости $c/a/c$ -структур энергетически наиболее выгодной оказывается трапециевидальная, а не пластинчатая конфигурация. Этот результат существенно корректирует имевшиеся ранее представления [14].

Анализируя энергетику различных $a/c/a$ -структур, можно аналогичным образом построить и вторую половину диаграммы устойчивости доменов в эпитаксиальных пленках (при $S_r/S_r^0 > 1$). Расчеты показывают, что итоговая диаграмма оказывается полностью симметричной относительно вертикальной прямой $S_r/S_r^0 = 1$ (рис. 4). Соответственно при фиксированной толщине H/H_0 пленки переход из точки диаграммы с параметром несоответствия S_r/S_r^0 в точку с параметром, равным $2 - S_r/S_r^0$, приводит только к изменению типа домена (a вместо c и c вместо a) при сохранении геометрии доменной конфигурации. Следует, однако, отметить, что структуры, включенные в правую половину диаграммы, могут оказаться только метастабильными, поскольку мы не проводили их сравнения с доменными $a_1/a_2/a_1$ -структурами, характерными для пленок a -типа [24].

Исследуем теперь влияние внешнего электрического поля на диаграмму устойчивости доменов в сегнетоэлектрических пленках. Будем рассматривать типичную ситуацию, когда это поле создается разностью потенциалов между электродами, нанесенными на границу подложки и поверхность пленки в процессе изготовления гетероструктуры [4]. Ограничимся приближением слабого поля, в котором можно пренебречь индуцированной поляризацией по сравнению со спонтанной поляризацией P_s сегнетоэлектрика. (Для PbTiO_3 вдали от температуры Кюри это условие выполняется в широком интервале полей $E \ll 10^9 \text{ V/m}$.) В таком линейном по полю приближении вариация термодинамического потенциала Φ , достигающего минимума в состоянии устойчивого равновесия системы, оказывается зависящей только от среднего значения E напряженности поля в пленке, хотя это поле и становится неоднородным в присутствии 90° доменных стенок. Соответственно для изменения $\Delta\Phi_{c/a}$ этого потенциала при введении a -домена в c -моновариант можно записать

$$\Delta\Phi_{c/a}^{tr} = \Delta U_{c/a}^{tr} + (d \pm H)HEP_s, \quad (12)$$

$$\Delta\Phi_{c/a}^{lm} = \Delta U_{c/a}^{lm} + dHEP_s, \quad (13)$$

где учтено, что вектор поляризации \mathbf{P}_s направлен вдоль тетрагональной оси c и ориентирован по полю \mathbf{E} в c -доменах; знаки плюс и минус в (12) относятся к трапециевидальным конфигурациям первого и второго

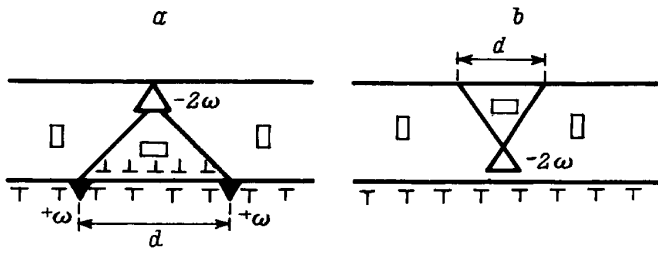


Рис. 5. Модели треугольных $c/a/c$ -конфигураций первого (а) и второго (б) типов.

типов, а энергии $\Delta U_{c/a}$ задаются формулами (10), (11). Выражения для изменений $\Delta \Phi_{a/c}$ термодинамического потенциала при образовании доменных $a/c/a$ структур легко получаются из (12), (13) путем изменения знака перед вторым членом в правой части на противоположный и перехода к энергиям $\Delta U_{a/c}$.

Дифференцируя (12) и (13) по d , можно рассчитать оптимальные размеры d^* трапецидальных и пластинчатых доменов в поле из уравнений вида $\partial \Delta \Phi / \partial d = 0$. Естественно, что равновесная ширина a -домена в $c/a/c$ -структуре уменьшается, а ширина c -домена в $a/c/a$ -структуре растет с увеличением напряженности E . Определяя далее значения $\Delta \Phi^*$, отвечающие различным оптимальным конфигурациям, и проводя их сравнение, нетрудно показать, что во внешнем поле диаграмма устойчивости доменов, показанная на рис. 4, целиком смещается вправо вдоль оси S_r/S_r^0 на величину E/E_0 , где характеристическое поле $E_0 = G(S_a - S_c)^2 / (1 - \nu) P_s$. Следовательно, при наличии поля E роль параметра S_r/S_r^0 эпитаксиальной системы начинает играть разность $S_r/S_r^0 - E/E_0$. В случае $PbTiO_3$ характеристическое поле составляет $E_0 \approx 2 \cdot 10^8$ В/м при комнатной температуре и $E_0 \approx 3 \cdot 10^7$ В/м вблизи температуры Кюри. (Для численных оценок использовались значения $G = 23.3$ ГПа и $\nu = 0.358$ [19], а также экспериментальные данные для $S_a - S_c \approx (c - a)/a$ и P_s , приведенные в работе [26].)

Таким образом, воздействие внешнего электрического поля приводит к расширению области стабильности c -моноварианта и к соответственному сужению этой области для a -моноварианта, в то время как области существования пластинчатых и трапецидальных $c/a/c$ - и $a/c/a$ -конфигураций сохраняют свои размеры. Приложение электрического поля в процессе охлаждения эпитаксиальной системы через температуру Кюри можно в принципе использовать для управления 90° доменной структурой сегнетоэлектрической пленки, поскольку соответствующий выбор подложки и напряженности поля E позволяет попасть в ту или иную область на диаграмме устойчивости доменов.

Нам остается рассмотреть 90° домены треугольной формы, которые можно считать частным слу-

чаем трапецидальной геометрии. Дислокационно-дисклинационные модели треугольных a -доменов, образующихся в пленке c -типа, представлены на рис. 5. В случае треугольного домена, растущего с границы раздела (рис. 5, а), источники напряжений оказываются такими же, как и для трапецидального домена второго типа (рис. 1, d), за исключением возникновения добавочной отрицательной дисклинации удвоенной мощности 2ω на стыке 90° стенок. Вычисляя энергию упругого взаимодействия этой дисклинации с остальными дефектами и используя результаты раздела 2, приходим к следующему выражению для изменения $\Delta U_{c/a}^{tg}$ внутренней энергии эпитаксиальной системы при образовании указанного домена:

$$\Delta U_{c/a}^{tg} = \frac{\sigma}{\pi} \frac{H^2}{H_0} \left[F_{tr} \left(\frac{d}{H}, \frac{S_r}{S_r^0} \right) + \Delta F_{tg} \left(\frac{d}{H}, \frac{S_r}{S_r^0} \right) \right] + \sqrt{2} \sigma d, \quad (14)$$

где F_{tr} представляет собой выражение в фигурных скобках в формуле (6) при знаке минус перед единицей, а функция ΔF_{tg} , которая определяет добавочную энергию, связанную с появлением третьей дисклинации, имеет вид

$$\Delta F_{tg} \left(\frac{d}{H}, \frac{S_r}{S_r^0} \right) = \left(1 - \frac{d}{2H} \right)^2 \left[2 \arctg \left(\frac{d/H}{2 - d/H} \right) - 1 - \pi \frac{S_r}{S_r^0} \right] + \frac{d^2}{8H^2} \ln \left[1 + 4 \left(\frac{2 - d/H}{d/H} \right)^2 \right]. \quad (15)$$

В случае же роста треугольного a -домена со свободной поверхности в пленке образуется только одна дисклинация (рис. 5, б), так что изменение внутренней энергии описывается простой формулой

$$\Delta U_{c/a}^{tg} = \sigma \frac{H^2}{H_0} \left[\left(\frac{1}{\pi} - \frac{S_r}{S_r^0} \right) \frac{d^2}{4H^2} + \sqrt{2} \frac{dH_0}{H^2} \right], \quad (16)$$

где d теперь обозначает ширину домена на свободной поверхности. Наконец, при образовании треугольных c -доменов в пленке a -типа, континуальные модели которых отличаются от изображенных на рис. 5 только противоположными знаками дисклинаций и значениями плотностей дислокаций, энергии $\Delta U_{a/c}^{tg}$ можно получить путем замены параметра S_r/S_r^0 на величину $2 - S_r/S_r^0$ в выражениях (14)–(16). Анализ найденных соотношений показывает, что для треугольных конфигураций не существует устойчивых состояний, поскольку минимум внутренней энергии достигается либо при полном исчезновении домена, либо при его превращении в соответствующий трапецидальный домен. Такая же ситуация имеет место и в пленках, находящихся во внешнем электрическом поле E . Поэтому треугольные конфигурации не проявляются на диаграмме устойчивости доменов, приведенной на рис. 4.

Таким образом, теоретические исследования показывают, что трапецеидальные структуры могут быть энергетически наиболее выгодными на стадии образования одиночных доменов в эпитаксиальных пленках. В процессе же дальнейшей полидоменизации, обычно приводящей к формированию периодических структур, ситуация, по-видимому, изменяется в пользу пластинчатых конфигураций (из-за эффектов коллективного взаимодействия большого числа 90° стенок). Об этом свидетельствуют многочисленные экспериментальные наблюдения слоистых доменных $c/a/c/a$ -структур в сегнетоэлектрических эпитаксиальных пленках [1–8]. Наконец, треугольные одиночные домены могут возникать только на стадии зарождения как временные переходные конфигурации.

Список литературы

- [1] B.S. Kwak, A. Erbil, B.J. Wilkens, J.D. Budai, M.F. Chisholm, L.A. Boather. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 25, 3733 (1992).
- [2] Y. Gao, G. Bai, K.L. Merkle, Y. Shi, H.L.M. Chang, Z. Shen, D.J.J. Lam. *J. Mater. Res.* **8**, 1, 145 (1993).
- [3] A.E.M. De Veirman, J. Timmers, F.J.G. Hakkens, J.F.M. Cillessen, R.M. Wolf. *Philips J. Res.* **47**, 3–5, 185 (1993).
- [4] R. Ramesh, T. Sands, V.G. Keramidas. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 6, 731 (1993).
- [5] B.S. Kwak, A. Erbil, J.D. Budai, M.F. Chisholm, L.A. Boather, B.J. Wilkens. *Phys. Rev.* **B49**, 21, 14865 (1992).
- [6] J.S. Speck, A.C. Daykin, A. Seifert, A.E. Romanov, W. Pompe. *J. Appl. Phys.* **78**, 3, 1696 (1995).
- [7] Y.M. Kang, J.K. Ku, S. Baik. *J. Appl. Phys.* **78**, 4, 2601 (1995).
- [8] C.M. Foster, Z. Li, M. Buckett, D. Miller, P.M. Baldo, L.E. Rehn, G.R. Bai, D. Guo, H. You, K.L. Merkle. *J. Appl. Phys.* **78**, 4, 2607 (1995).
- [9] M.J. Nystrom, B.W. Wessels, J. Chen, T.J. Marks. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 6, 761 (1996).
- [10] A.L. Roytburd. *Phys. Stat. Sol. (a)* **37**, 329 (1976).
- [11] J.S. Speck, W. Pompe. *J. Appl. Phys.* **76**, 1, 466 (1994).
- [12] A.L. Roytburd. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **221**, 255 (1991).
- [13] A.L. Roytburd, Y. Yu. *Ferroelectrics* **144**, 137 (1993).
- [14] W. Pompe, X. Gong, Z. Suo, J.S. Speck. *J. Appl. Phys.* **74**, 10, 6012 (1993).
- [15] S. Little, A. Zangwill. *Phys. Rev.* **B49**, 23, 16659 (1994).
- [16] J.S. Speck, A. Seifert, W. Pompe, R. Ramesh. *J. Appl. Phys.* **76**, 1, 477 (1994).
- [17] A.L. Roytburd, Y. Yu. In: *Twinning in advanced materials* / Ed. M.H. Yoo and M. Wuttig. (1994). P. 217.
- [18] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov. *J. Appl. Phys.* **78**, 10, 6170 (1995).
- [19] N.A. Pertsev, G. Arlt, A.G. Zembilgotov. *Microelectronic. Eng.* **29**, 135 (1995).
- [20] N.A. Pertsev, G. Arlt, A.G. Zembilgotov. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 8, 1364 (1996).
- [21] N.A. Pertsev, G. Arlt. *Ferroelectrics* **123**, 27 (1991).
- [22] Н.А. Перцев, Г. Арльт. *ФТТ* **33**, 10, 3077 (1991).
- [23] A.K. Head. *Proc. Roy. Soc. (London)* **A66**, 405, 793 (1953).
- [24] В.И. Владимиров, А.Е. Романов. *Дисклинации в кристаллах*. Л. (1986). 223 с.
- [25] G. Arlt, N.A. Pertsev. *J. Appl. Phys.* **70**, 4, 2283 (1991).
- [26] M.J. Haun, E. Furman, S.J. Jang, H.A. McKinstry, L.E. Gross. *J. Appl. Phys.* **62**, 8, 3331 (1987).