

Поле деполяризации и свойства тонких сегнетоэлектрических пленок с учетом влияния электродов

© М.Д. Глинчук, В.Я. Зауличный, В.А. Стефанович*

Институт проблем материаловедения,
03142 Киев, Украина

* Институт математики и информатики, Университет Ополе,
45-052 Ополе, Польша

E-mail: zaulychny@ukr.net,
glin@materials.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 16 августа 2004 г.)

В рамках феноменологической теории Гинзбурга–Ландау рассмотрено влияние металлических электродов на свойства тонких сегнетоэлектрических пленок. Вклад электродов, отличающихся длиной экранирования носителей l_s , включен в функционал свободной энергии. Проведены расчеты критической температуры T_{cl} , критической толщины пленки и критической длины экранирования электрода, приводящих к переходу из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу.

Использование прямого вариационного метода для решения уравнения Эйлера–Лагранжа для поляризации P показало возможность расчета свойств пленки на основе минимизации свободной энергии обычного вида, но с коэффициентом при P^2 , который зависит не только от температуры, но и толщины пленки, поверхностных и корреляционных эффектов, а также от характеристик электродов. Расчеты поляризации, диэлектрической восприимчивости, пьезоэлектрического коэффициента, а также поля деполяризации показали, что сегнетоэлектрическая фаза пленки может быть разрушена выбором материала электродов с длиной экранирования, превышающей некоторое критическое значение, т.е. имеет место индуцированный электродами фазовый переход из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу. Полученные количественные критерии показали, что выбор типа электродов для тонких сегнетоэлектрических пленок позволяет управлять фазовым состоянием и свойствами этих пленок.

1. Введение

Влияние электродов на свойства тонких сегнетоэлектрических пленок привлекает пристальное внимание ученых и инженеров. Это связано с существенным влиянием электродов на поле деполяризации, а также с необходимостью выбора оптимальных для применений типов электродов (сверхпроводящих, металлических, полупроводниковых). Поле деполяризации играет существенную роль в физике сегнетоэлектриков, так как оно стремится разрушить спонтанную электрическую поляризацию и тем самым сегнетоэлектрическую фазу. Известно, что такие внутренние факторы, как доменная структура и свободные носители, частично уменьшают поле деполяризации. Кроме того, внешние факторы, в том числе электроды, могут существенно уменьшить поле деполяризации. Например, сверхпроводящие электроды в объемных сегнетоэлектриках приводят к полной компенсации поля деполяризации. В тонких сегнетоэлектрических пленках из-за неоднородности поляризации, связанной с вкладом поверхностных эффектов, происходит лишь частичная компенсация поля деполяризации даже для сверхпроводящих электродов [1]. Учет влияния металлических электродов привел к необходимости включения в свободную энергию вклада электродов, который оказался значительно более сложным для случая несверхпроводящих электродов (см. [2] и ссылки там). В связи с этим до настоящего времени расчеты влия-

ния несверхпроводящих электродов на свойства тонких сегнетоэлектрических пленок не были проведены.

В настоящей работе проведены эти расчеты в модели однодоменного сегнетоэлектрического материала, являющегося идеальным изолятором. Эта модель является достаточно реалистичной, так как с уменьшением толщины пленки она становится однодоменной [3] и у большинства сегнетоэлектриков проводимость очень мала (см., например, [4]). Проведены расчеты поляризации, диэлектрической восприимчивости и пьезокоэффициента на основе феноменологической теории Гинзбурга–Ландау с учетом вклада металлических электродов. Сравнение с результатами расчетов, проведенных ранее для случая сверхпроводящих электродов [5,6], показало, что увеличение экранирования носителей в электродах приводит к уменьшению критической температуры и увеличению критической толщины наведенного размерами фазового перехода из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу.

2. Основные уравнения

Рассмотрим тонкую сегнетоэлектрическую пленку, находящуюся между двумя металлическими электродами (рис. 1). Учитывая, что технологически могут быть получены монодоменные пленки, самополяризованные в направлении нормали к поверхности [7,8], будем рассматривать пленку, поляризованную вдоль оси z (т.е. $P = P_z \neq 0$, $P_x = P_y = 0$).

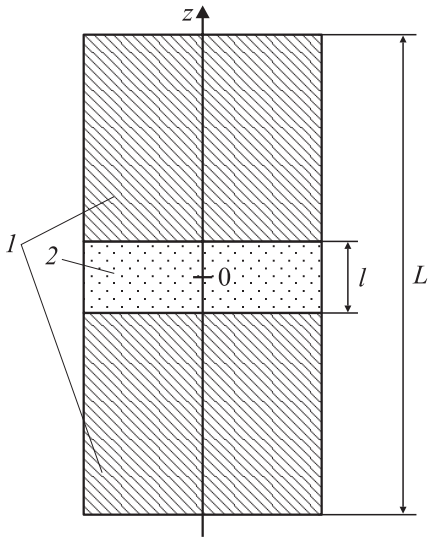


Рис. 1. Геометрия задачи. 1 — электроды, 2 — пленка.

Равновесные значения поляризации могут быть получены в рамках феноменологической теории из условия минимума функционала свободной энергии [9]. Свободную энергию запишем как сумму свободной энергии пленки (включая поле деполяризации) и электродов. Известно, что поле деполяризации направлено противоположно спонтанной поляризации и, таким образом, стремится ее разрушить. В принятой модели однодоменной пленки без носителей тока только электроны в электродах могут уменьшить поле деполяризации. Этот эффект максимален для сверхпроводящих электродов. Для несверхпроводящих металлических электродов имеет место экранирование поля на электродах по закону [10]

$$\frac{d^2 E}{dz^2} = \frac{1}{l_s^2} E, \quad (1a)$$

где длина экранирования l_s записывается в виде

$$l_s^2 = \frac{\varepsilon_e}{4e^2} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{\hbar^2}{m^*} \frac{1}{n_0^{1/3}}. \quad (1b)$$

Здесь e , m^* , n_0 — заряд, эффективная масса и плотность носителей соответственно, ε_e — диэлектрическая постоянная материала электродов.

Видно, что в связи с широким интервалом значений ε_e , m^* , n_0 величина l_s может изменяться от $l_s = 0$ (сверхпроводник) до единиц и даже нескольких десятков ангстрем. Можно ожидать, что с увеличением l_s вклад электродов в уменьшение поля деполяризации будет уменьшаться. Не исключено, что сегнетофаза будет разрушена уже в не очень тонких пленках, если взяты электроды с достаточно большой длиной экранирования.

Для количественного рассмотрения влияния электродов на свойства и критические параметры индуцированного толщиной пленки фазового перехода из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу запишем

плотность свободной энергии для фазовых переходов второго рода в виде [2]

$$\begin{aligned} \frac{F}{S} = & \frac{1}{l} \int_{-l/2}^{l/2} dz \left\{ \frac{1}{2} AP^2 + \frac{1}{4} BP^4 + \frac{1}{2} C \left(\frac{dP}{dz} \right)^2 \right. \\ & \left. + \frac{V_0}{(2\alpha l_s + l)} P \right\} + 2\pi \left(1 - \frac{l}{(2\alpha l_s + l)} \right) \bar{P}^2 \\ & + \frac{l_s \beta}{2\varepsilon_e (2\alpha l_s + l) 2l} \{ 2\pi l^2 \bar{P}^2 - V_0 l \bar{P} + V_0^2 \} \\ & + \frac{1}{2} C \delta^{-1} \left[P^2 \left(-\frac{1}{2} \right) + P^2 \left(\frac{l}{2} \right) \right]; \end{aligned}$$

$$\alpha = \frac{\cosh\left(\frac{L-l}{2l_s}\right) - 1}{\sinh\left(\frac{L-l}{2l_s}\right)}, \quad \beta = \frac{\sinh\left(\frac{L-l}{2l_s}\right) - \frac{L-l}{l_s}}{\sinh^2\left(\frac{L-l}{2l_s}\right)},$$

$$\bar{P} = \frac{1}{l} \int_{-l/2}^{l/2} P dz, \quad A = A_0(T - T_c). \quad (2)$$

Здесь параметры $\alpha \approx \beta \approx 1$ (так как $L - l \gg l_s$), V_0 — электрическое напряжение, приложенное к электродам, T_c и A_0 — температура сегнетоэлектрического перехода для объемного образца и обратная константа Кюри–Вейсса соответственно, δ — экстраполяционная длина.

Вариация функционала (2) приводит к уравнению Эйлера–Лагранжа для поляризации и к граничным условиям следующего вида:

$$AP + BP^3 - C \frac{d^2 P}{dz^2} = E_{\text{ext}} + E_d, \quad (3a)$$

$$\left. \frac{dP}{dz} \right|_{z=\pm l/2} = \mp \frac{P(\pm l/2)}{\delta}, \quad (3b)$$

$$E_{\text{ext}} = -\frac{V_0 a}{l}, \quad E_d = -4\pi(P - a\bar{P}), \quad (3c)$$

$$a = l \left(\frac{1}{2\alpha l_s + l} - \frac{l_s \beta}{2\varepsilon_e (2\alpha l_s + l)^2} \right). \quad (3d)$$

Видно, что поле деполяризации $E_d \rightarrow -4\pi(P - \bar{P})$, так как $a \rightarrow 1$ при $l_s \rightarrow 0$, что соответствует пределу сверхпроводящих электродов, рассмотренному в [1]. В общем случае $a < 1$ и уменьшается с ростом l_s , так что величина E_d увеличивается по сравнению со случаем сверхпроводящих электродов. Учитывая, что $l_s \ll l$, с хорошей степенью точности можно записать a в виде

$$a \approx 1 - \frac{l_s}{l} \left(2\alpha + \frac{\beta}{2\varepsilon_e} \right). \quad (3e)$$

3. Влияние электродов на критические параметры индуцированного толщиной фазового перехода

Уравнение (3а) для $P(z)$ — неоднородное нелинейное интегродифференциальное уравнение, точное аналитическое решение которого в общем случае до настоящего времени никем не получено. Однако в параэлектрической фазе, где нет спонтанной поляризации, а наведенная внешним полем обычно достаточно мала, можно пренебречь нелинейным членом BP^3 в уравнении (3а). Отметим, что такое приближение справедливо только при $T \neq T_c$, так как $A = A_0(T - T_c) = 0$ при $T = T_c$. Решение линейного уравнения, удовлетворяющее граничным условиям (3б), записывается в виде

$$P^{PE}(\xi) = \frac{(1 - \varphi(\xi))}{A_0(T - T_c) + 4\pi(1 - a + a\Phi)} E_{ext}, \quad (4a)$$

$$\varphi(\xi) = \left(\frac{(w + 1 + e^{-h}(w - 1))}{(w + 1)^2 - e^{-2h}(w - 1)^2} \right) (e^{\xi-h} + e^{-\xi}), \quad (4b)$$

$$\begin{aligned} \Phi = \langle \varphi \rangle &= \frac{1}{l} \int_{-l/2}^{l/2} \varphi(z) dz \\ &= 2 \frac{(1 + w - (1 - w)e^{-h})}{((1 + w)^2 - (1 - w)^2 e^{-2h})} \frac{(1 - e^{-h})}{h}, \end{aligned} \quad (4c)$$

где введены безразмерные параметры

$$\begin{aligned} w = \frac{\delta}{l_d}, \quad \xi = \left(z + \frac{l}{2} \right) \frac{1}{l_d}, \quad \text{где } l_d = \sqrt{\frac{C}{4\pi}}, \quad (4d) \\ h = \frac{l}{l_d}, \quad z \in \left[-\frac{l}{2}; \frac{l}{2} \right], \quad \xi \in [0; h]. \end{aligned}$$

Среднее значение поляризации может быть записано на основе (4а)–(4с) в виде

$$\bar{P}^{PE}(\xi) = \frac{(1 - \Phi)}{A_0(T - T_c) + 4\pi(1 - a + a\Phi)} E_{ext}. \quad (5)$$

Производная $\chi = \frac{dP}{dE} \Big|_{E=0}$ — линейная диэлектрическая восприимчивость пленки — представляется в виде (5), в котором следует опустить E_{ext} .

Видно, что, поскольку числитель и второй член в знаменателе всегда положительные, $\chi > 0$ при $T > T_c$ либо при $T < T_c$, причем в последнем случае необходимо, чтобы второй член в знаменателе был больше первого. Диэлектрическая восприимчивость стремится к бесконечности, когда знаменатель в (5) стремится к нулю, что можно получить при $T \rightarrow T_{cl}$ ($l = \text{const}$) либо $l \rightarrow l_c$ ($T = \text{const}$). Величины T_c и l_c определяют критическую температуру и толщину наведенного размерами фазового перехода из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу. Для получения явного вида зависимостей $T_{cl}(h, w, l_s)$ и $l_c(T, w, l_s)$ упростим знаменатель в (5), учитывая что $h = \frac{l}{l_d} \gg 1$ (поскольку l_d обычно не превышает нескольких нанометров). Учитывая, что (4с) преобразуется к виду $\Phi \simeq \frac{2}{1+w} \cdot \frac{1}{h}$, и записывая (3е)

через безразмерные величины — длину экранирования $h_s = \frac{l_s}{l_d}$, критическую толщину $h_c = \frac{l_c}{l_d}$ и критическую температуру $\tau_c = \frac{T_{cl}}{T_c}$, получим

$$\begin{aligned} \tau_c = 1 - \frac{4\pi}{A_0 T_c} \left[\frac{2}{h(1+w)} + \frac{h_s}{h} \left(2\alpha + \frac{\beta}{2\varepsilon_e} \right) \left(1 - \frac{2}{h(1+w)} \right) \right], \end{aligned} \quad (6)$$

при

$$\begin{aligned} h_s \ll h_c, \quad h_c = \frac{K}{A_0(T_c - T)}, \\ K = 4\pi \left[\frac{2}{1+w} + \left(2\alpha + \frac{\beta}{2\varepsilon_e} \right) \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

Видно, что критическая температура $\tau_c < 1$ и линейно уменьшается с ростом длины экранирования h_s , тогда как критическая толщина линейно растет с ростом h_s .

На рис. 2 и 3 представлена зависимость критической температуры от толщины и длины экранирова-

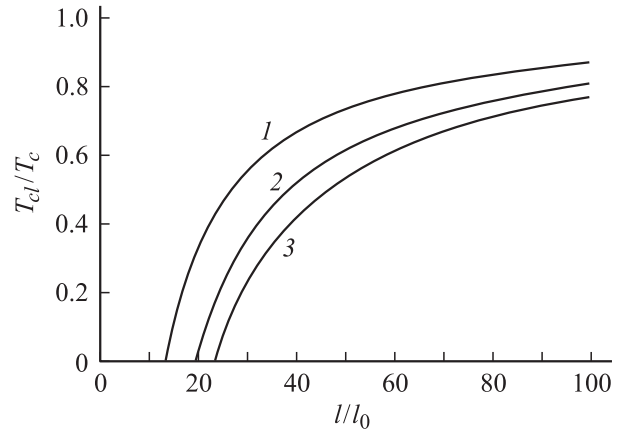


Рис. 2. Зависимость критической температуры от толщины пленки для разных длин экранирования l_s/l_0 : 0 (1), 0.03 (2), 0.05 (3).

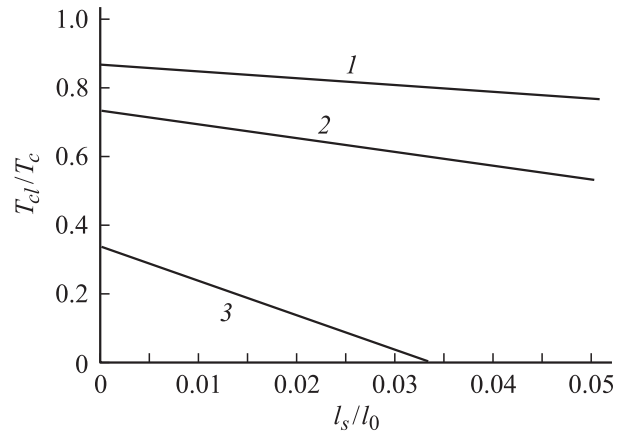


Рис. 3. Зависимость критической температуры от длины пленки экранирования для разных толщин пленок l/l_0 : 100 (1), 50 (2), 40 (3).

ния. Для удобства введен параметр $l_0 = l_d \sqrt{\frac{4\pi}{A_0 T_c}}$, так что для обычных значений $A_0 \sim 4 \cdot 10^{-5}$, $T_c \sim 10^2 - 10^3$, $\frac{l_0}{l_d} \sim \sqrt{\pi(10^3 - 10^2)}$, т.е. $l_0 \gg l_d$. Укажем, что здесь и далее на рисунках для иллюстрации взяты параметры ВаТiО₃ [6]: $w = \frac{d}{l_d} = 0.5$ и $\frac{4\pi}{A_0 T_c} = 100$. Таким образом, величина $l_0 = 10l_d$ может быть порядка нескольких десятков нанометров. На рисунках введены безразмерные переменные, где величина $P_{s0} = \sqrt{\frac{A_0 T_c}{B}} = \sqrt{\frac{K}{B h_c}}$ соответствует значению поляризации в объемном образце при $T = 0$, а на рис. 4–8 температура $\tau = \frac{T}{T_c} = 0.6$. Из рис. 2 видно, что критическая толщина, которая соответствует $T_{cl} = 0$, растет с увеличением длины экранирования. Как видно из рис. 3, T_{cl} линейно уменьшается с увеличением h_s , причем происходит это существенно быстрее с утончением пленки (ср. кривые 1 и 3 на рис. 3). Поскольку кривая 1 на рис. 2 соответствует пленке со сверхпроводящими электродами, видно, что несверхпроводящие электроды понижают температуру перехода и существенно увеличивают критическую толщину. Укажем, что рис. 2 можно рассматривать как фазовую диаграмму,

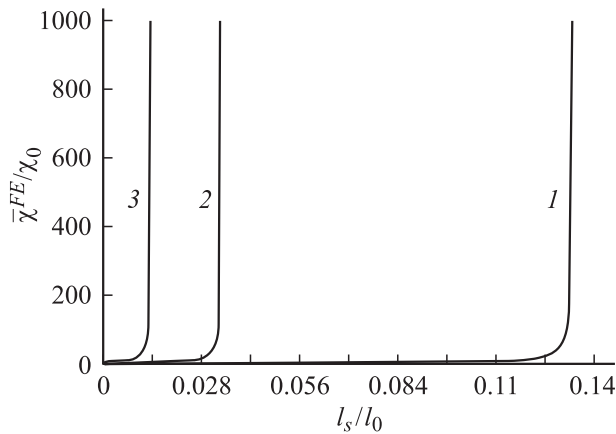


Рис. 4. Зависимость средней диэлектрической восприимчивости от длины экранирования для разных толщин пленок l/l_0 : 100 (1), 50 (2), 40 (3).

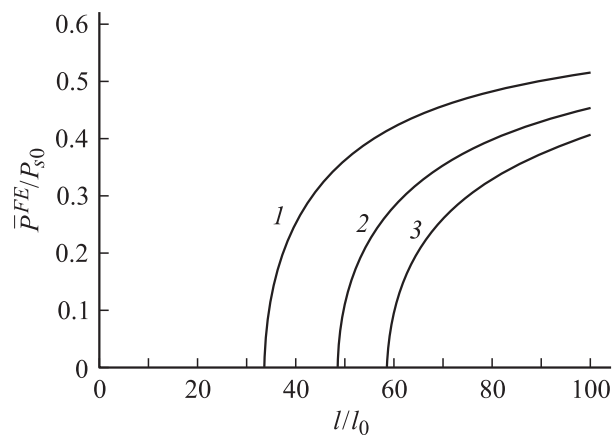


Рис. 5. Зависимость средней поляризации от толщины пленки для разных длин экранирования l_s/l_0 : 0 (1), 0.03 (2), 0.05 (3).

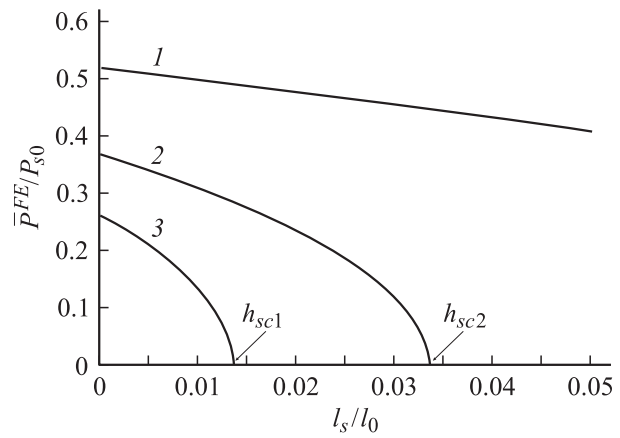


Рис. 6. Зависимость средней поляризации от длины экранирования для разных толщин пленок l/l_0 : 100 (1), 50 (2), 40 (3).

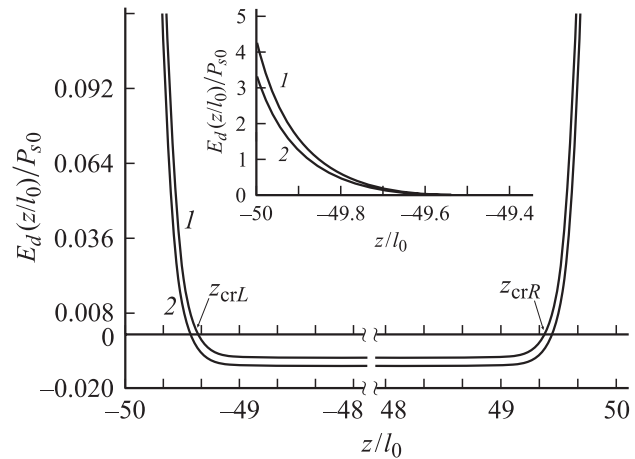


Рис. 7. Профиль поля деполаризации для $l/l_0 = 100$, $l_s/l_0 = 0$ (1), 0.05 (2). На вставке изображено поведение поля деполаризации вблизи левой поверхности пленки.

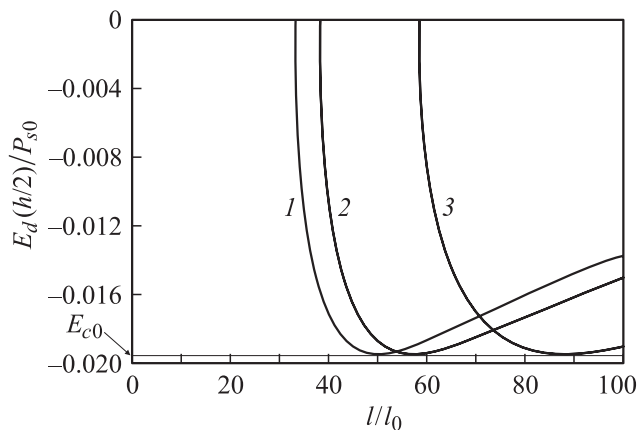


Рис. 8. Зависимость поля деполаризации от толщины пленки для разных значений l_s/l_0 : 0 (1), 0.01 (2), 0.05 (3).

учитывающую влияние разных металлических электродов, а именно $T > T_{cl}$, $l < l_c$ — параэлектрическая фаза (PE), $T < T_{cl}$, $l > l_c$ — сегнетоэлектрическая фаза (FE), причем величины T_{cl} и l_c зависят от типа электродов.

4. Свободная энергия пленок с различными электродами

В сегнетоэлектрической фазе ($T < T_{cl}$, $l > l_c$) нельзя пренебрегать нелинейными членами в уравнении (3а). Чтобы учесть эти члены, используем прямой вариационный метод. Будем искать решение уравнения (3а) в виде

$$P^{FE}(\xi) = P(1 - \varphi(\xi)), \quad (8a)$$

$$\varphi(\xi) = \begin{cases} \frac{1}{w+q} e^{-\xi}, & 0 \leq \xi \ll \frac{h}{2} \\ 0, & \xi \sim \frac{h}{2} \\ \frac{1}{w+q} e^{\xi-h}, & 0 \leq h - \xi \ll \frac{h}{2} \end{cases}. \quad (8b)$$

Здесь P — вариационный параметр, а функция $\varphi(\xi)$ записана в виде (8b) на основе (4b) при учете неравенства $h \gg 1$. Подстановка выражений (8а), (8b) в функционал свободной энергии (2а) приводит после интегрирования к следующему виду свободной энергии:

$$F = \frac{A}{2} (1 - A_1) \left(1 + \frac{4\pi}{A} (1 - a(1 - A_1)) \right) P^2 + \frac{1}{4} B(1 - B_1) P^4 - P E_{ext} (1 - A_1),$$

$$A_1 = \frac{1}{l} \int_{-l/2}^{l/2} \varphi(z) dz = \frac{2}{(1+w)h},$$

$$B_1 = \frac{1}{6h} \left[\frac{48}{1+w} - \frac{36}{(1+w)^2} + \frac{16}{(1+w)^3} - \frac{3}{(1+w)^4} \right]. \quad (9a)$$

Поскольку среднее значение поляризации записывается в виде $\bar{P}^{FE} = P(1 - A_1)$, свободную энергию (9) можно переписать в виде

$$F = \frac{A}{2(1 - A_1)} \left(1 + \frac{4\pi}{A} (1 - a(1 - A_1)) \right) \bar{P}^2 + \frac{B(1 - B_1)}{4(1 - A_1)^4} \bar{P}^4 - \bar{P} E_{ext}. \quad (10a)$$

Легко видеть, что выражения (9а), (10а) являются полиномами, которые удобно представить в общепринятом для сегнетоэлектрических материалов виде

$$F = \frac{a_0}{2} P^2 + \frac{b_0}{4} P^4 - E' P, \quad E' = E_{ext}(1 - A_1), \quad a_0 = A(1 - A_1) \left(1 + \frac{4\pi}{A} (1 - a(1 - A_1)) \right), \quad b_0 = B(1 - B_1); \quad (9b)$$

$$F = \frac{a_1}{2} \bar{P}^2 + \frac{b_1}{4} \bar{P}^4 - E_{ext} \bar{P}, \quad a_1 = \frac{A}{(1 - A_1)} \left(1 + \frac{4\pi}{A} (1 - a(1 - A_1)) \right), \quad b_1 = \frac{B(1 - B_1)}{(1 - A_1)^4}. \quad (10b)$$

Необходимо отметить, что, поскольку аналитический вид пробной функции для поляризации в сегнетоэлектрической фазе выбирался в виде решения для параэлектрической фазы, свободные энергии (9) и (10) описывают как параэлектрическую, так и сегнетоэлектрическую фазы.

Коэффициенты a_0 в (9b) и a_1 в (10b) можно переписать через критическую температуру либо критическую толщину, а именно

$$a_0 = A_0(T - T_{cl})(1 - A_1), \quad a_1 = \frac{A_0(T - T_{cl})}{(1 - A_1)} \quad (11a)$$

либо

$$a_0 = K(1 - A_1) \frac{1}{h} \left[1 - \frac{h}{h_c} \right], \quad a_1 = \frac{K}{(1 - A_1)h} \left[1 - \frac{h}{h_c} \right]. \quad (11b)$$

Принимая во внимание, что при $h \gg 1$, $A_1 \ll 1$, $B_1 \ll 1$, находим

$$a_0 = a_1 = A_0(T - T_{cl}), \quad b_0 = b_1 = B, \quad E' = E_{ext} \quad (12a)$$

либо

$$a_0 = a_1 = K \frac{1}{h} \left(1 - \frac{h}{h_c} \right), \quad b_0 = b_1 = B, \quad E' = E_{ext}. \quad (12b)$$

Укажем, что коэффициенты (12а) необходимо использовать для изучения температурных зависимостей свойств пленок фиксированной толщины, тогда как (12b) — для изучения размерных (толщинных) зависимостей свойств при фиксированной температуре. Видно, что полиномы (12а), (12b) совпадают с обычным видом свободной энергии для объемных образцов, но с перенормированными коэффициентами при квадратичном члене, тогда как коэффициент при члене четвертой степени совпадает с объемным. Укажем, что, поскольку T_{cl} в выражении (12а) зависит от толщины пленки, экстраполяционной и корреляционной длины, а также характеристик электродов (см. выражение (6)), коэффициент a_0 зависит от всех этих параметров. Это в свою очередь означает, что все физические свойства пленок, которые могут быть получены, как обычно,

минимизацией свободных энергий (9b) либо (10b), будут зависеть от характеристик электродов и материала пленки. Укажем, что минимизация свободной энергии (9b) позволит найти с учетом выражений (8) распределение физических свойств вдоль пленки фиксированной толщины (профили физических свойств), тогда как минимизация свободной энергии (10b) — средние значения этих свойств. Перейдем к их рассмотрению.

5. Особенности физических свойств пленки

Начнем с рассмотрения температурных и толщинных зависимостей средних значений спонтанной поляризации, диэлектрической восприимчивости и пьезоэлектрического коэффициента $\bar{\Pi} = \frac{d\bar{P}}{dT}$. Из выражений (10b), (12a) и (12b) получаем для сегнетофазы ($T < T_{cl}$, $h > h_c$)

$$\bar{P} = \sqrt{\frac{A_0(T_{cl} - T)}{B}}, \quad \bar{\chi} = \frac{1}{2A_0(T_{cl} - T)},$$

$$\bar{\Pi} = \frac{\sqrt{A_0}}{2\sqrt{B(T_{cl} - T)}}; \quad (13a)$$

$$\bar{P} = \sqrt{\frac{K(1 - \frac{h_c}{h})}{Bh_c}}, \quad \bar{\chi} = \frac{1}{\frac{2K}{h_c}(1 - \frac{h_c}{h})},$$

$$\bar{\Pi} = \frac{1}{2} \frac{A_0}{\sqrt{\frac{KB}{h_c}(1 - \frac{h_c}{h})}}. \quad (13b)$$

Для парафазы ($T > T_{cl}$, $h < h_c$) $\bar{P} = 0$, $\bar{\Pi} = 0$, а диэлектрическая восприимчивость имеет вид

$$\bar{\chi} = \frac{1}{A_0(T - T_{cl})}, \quad (14a)$$

$$\bar{\chi} = \frac{1}{\frac{K}{h_c}(\frac{h_c}{h} - 1)}. \quad (14b)$$

Формулы (13a), (14a) и (13b), (14b) описывают соответственно температурные и толщинные зависимости средних значений поляризации, восприимчивости и пьезоэлектрического коэффициента сегнетоэлектрических тонких пленок. Из выражений (9b), (12a) и (10b), (12b), а также (8a) следует, что амплитуды указанных свойств описываются формулами (13), (14), которые после умножения на $(1 - \varphi(\xi))$ дадут профили этих свойств. На рис. 4 представлены зависимости диэлектрической восприимчивости от длины экранирования носителей материала электродов l_s для пленок разной толщины. Из рис. 4 видно, что для каждой толщины есть некоторое критическое значение l_s , при котором диэлектрическая восприимчивость расходит, так что происходит переход из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу. Из сравнения кривых 1–3 следует,

что величина этой критической длины экранирования увеличивается с утолщением пленки. Это связано с тем, что с ростом толщины пленки увеличивается поляризация (рис. 5), для разрушения которой нужно достаточно большое поле деполяризации, увеличивающееся с ростом l_s . Таким образом, можно говорить о фазовом переходе, индуцированном электродами, при фиксированной толщине пленки и фиксированной температуре (рис. 6). Критическая длина экранирования h_{sc} может быть получена из условия $\bar{P}^{FE} = 0$, что приводит к $T = T_{cl}$ (см. (13a)), где T — некоторая фиксированная температура. Используя выражение (6), находим

$$h_{sc} = \frac{1}{(2\alpha + \frac{\beta}{2\epsilon_e})} \left[\frac{(T_c - T)}{4\pi} A_0 h - \frac{2}{1+w} \right]. \quad (15a)$$

Из (15a) следует, что $h_{sc} \sim h$ в согласии с результатами численных расчетов, представленных на рис. 4. Видно также, что, поскольку критическая длина экранирования должна быть положительной, она существует только для пленок, толщина которых удовлетворяет условию

$$h > h_0 = \frac{8\pi}{(1+w)(T_c - T)A_0}. \quad (15b)$$

Эта толщина $h_0 \rightarrow \infty$ при $T \rightarrow T_c$, а ее минимальное значение h_{0min} соответствует $T = 0$. Оценки показывают, что h_{0min} может составлять несколько десятков или сотен нанометров.

Сравнивая величину h_0 при произвольной температуре T с критической толщиной h_c , определяемой выражением (7), находим, что $h_0 < h_c$; таким образом, при $h = h_0$ пленка уже находится с параэлектрической фазе. Поэтому для сохранения сегнетофазы в пленке среди значений $h > h_0$ следует выбирать толщины пленок $h > h_c$ и применять электроды с длиной экранирования $h_s < h_{sc}$, которые не смогут индуцировать фазовый переход из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу. Отметим, что, как видно из рис. 5 и 6, поляризация максимальна для сверхпроводящих электродов ($h_s = 0$), поэтому сегнетоэлектрическая фаза в пленках с такими электродами является более стабильной, чем с иными.

6. Влияние электродов на поле деполяризации

Выражение для поля деполяризации (3c) после подстановки $P^{FE} = P[1 - \varphi(\xi)]$ и $\bar{P}^{FE} = P[1 - A_1]$ имеет вид

$$E_d = -4\pi P[1 - \varphi(\xi) - a + aA_1]. \quad (16)$$

Принимая во внимание, что $h \gg 1$, получаем $A_1 = \frac{2}{(1+w)h} \ll 1$. Учитывая также, что $a \approx 1$ (см. (3e)), видим, что вблизи поверхности $E_d(\xi) \approx 4\pi P\varphi(\xi)$. Из этого выражения видно, что $E_d(\xi) > 0$ вблизи поверхности, но из точной формулы (16) следует, что при удалении от поверхности поле деполяризации меняет

знак. Таким образом, существуют точки, в которых $E_d = 0$. Значения координат этих точек легко получается из формулы (16)

$$\begin{aligned}\xi_{crL} &= \ln \left(\frac{h}{h(1-a)(1+w) + 2a} \right) \\ &\simeq \ln \left(\frac{h}{h_s \left(2\alpha + \frac{\beta}{2\epsilon_e} \right) (1+w) + 2} \right), \\ \xi_{crR} &= h - \ln \left(\frac{h}{h(1-a)(1+w) + 2a} \right) \\ &\simeq h - \ln \left(\frac{h}{h_s \left(2\alpha + \frac{\beta}{2\epsilon_e} \right) (1+w) + 2} \right).\end{aligned}\quad (17)$$

Таким образом, имеем следующее поведение поля деполяризации вдоль пленки толщиной h :

$$\begin{aligned}0 < \xi < \xi_{crL}, & \quad E_d(\xi) > 0, \\ \xi = \xi_{crL}, & \quad E_d(\xi) = 0, \\ \xi_{crL} < \xi < \xi_{crR}, & \quad E_d(\xi) < 0, \\ \xi = \xi_{crR}, & \quad E_d(\xi) = 0, \\ \xi_{crR} < \xi < h, & \quad E_d(\xi) > 0.\end{aligned}\quad (18)$$

Рис. 7 наглядно иллюстрирует это поведение поля деполяризации. Из сравнения кривых 1, 2 следует, что сверхпроводящие электроды повышают поляризацию вблизи поверхности сильнее, чем несверхпроводящие, тогда как понижение поляризации в области $z_{crL} < z < z_{crR}$ для сверхпроводящих электродов меньше, чем для несверхпроводящих электродов. В обоих случаях профиль поляризации становится более плоским, так что поляризация в пленке становится более однородной, а среднее значение поляризации оказывается меньше для несверхпроводящих электродов (рис. 5, 6). Проанализируем более детально поведение E_d в широкой области, где $E_d < 0$, так что оно стремится разрушить сегнетоэлектричество, как это обычно имеет место в объемных материалах. Учитывая наличие широкого плато в этой области, рассмотрим поведение поля деполяризации в центре пленки, поскольку $E_d(z_{crL} < z < z_{crR}) \approx E_d(\frac{h}{2})$.

Примем во внимание, что, хотя величина A_1 мала, но так как $a \approx 1$, она играет существенную роль, особенно в области центра пленки, где $\varphi(\xi = \frac{h}{2}) \simeq 0$. Таким образом, как следует из (16), поле деполяризации в центре пленки записывается в виде

$$E_d\left(\frac{h}{2}\right) = -\frac{K}{h} \sqrt{\frac{K}{B} \left(\frac{1}{h_c} - \frac{1}{h} \right)} \quad (19a)$$

или

$$E_d\left(\frac{h}{2}\right) = -A_0(T_c - T_{cl}) \sqrt{\frac{A_0}{B} (T_{cl} - T)}. \quad (19b)$$

Выражение (19a) определяет зависимость поля деполяризации от толщины, а (19b) — зависимость от температуры. Из выражений (6) и (7) видно, что величины $(T_c - T_{cl})$ и K растут с увеличением длины экранирования h_s , так что поле деполяризации в центре пленки растет пропорционально длине экранирования.

Как видно из уравнений (19a) и (19b), поле деполяризации $E_d(\frac{h}{2})$ стремится к нулю при $T \rightarrow T_{cl}$, $h \rightarrow h_c$, что соответствует фазовым переходам, или при $h \rightarrow \infty$, что имеет место в объемном образце. Абсолютная величина поля деполяризации в центре пленки достигает максимума $E_{d\max} = E_{c0} = -\frac{2}{3\sqrt{3}} \frac{K}{h_c} \sqrt{\frac{K}{h_c B}}$

при ее толщине $h = h_{\max} = \frac{3}{2} h_c$. Само поле при такой толщине равно по значению коэрцитивному полю объемного образца. Действительно, с учетом выражения (7), связывающего K и h_c , легко получаем известную формулу для температурной зависимости этого поля: $E_{d\max} = E_{c0} = -\frac{2}{3\sqrt{3}} A_0(T_c - T) \sqrt{\frac{A_0(T_c - T)}{B}}$.

Поведение $E_d(\frac{h}{2})$ в зависимости от толщины пленки представлено на рис. 8. Видно, что с ростом длины экранирования положение максимума абсолютной величины $E_d(\frac{h}{2})$ сдвигается линейно с ростом h_s в сторону больших h (см. формулу (7)). Нетрудно заметить, что электроды с большим значением h_s слабее подавляют поле деполяризации (ср. кривые 1 и 2, 3).

На рис. 9 представлена температурная зависимость поля деполяризации в центре пленки для разных значений длины экранирования h_s . Видно, что с ростом h_s скорость изменения $E_d(\frac{h}{2})$ увеличивается, и $E_d(\frac{h}{2}) \rightarrow 0$ при $T \rightarrow T_{cl}$ (см. (17)). Разные скорости изменения поля деполяризации и увеличение температуры индуцированного фазового перехода с уменьшением h_s ($T_{cl1} > T_{cl2} > T_{cl3}$) (см. формулу (6)) привели к изображенному на рис. 9 пересечению кривых в области низких температур. Следует обратить внимание на то, что только вдали от всех температур T_{cli} , $i = 1, 2, 3$ поле деполяризации

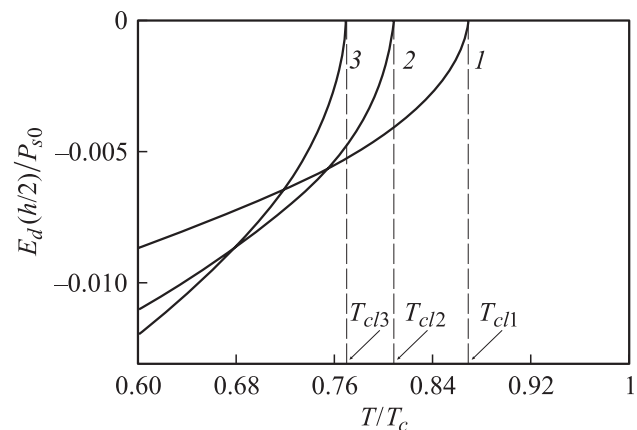


Рис. 9. Зависимость поля деполяризации от температуры для разных значений l_s/l_0 : 0 (1), 0.03 (2), 0.05 (3) при толщине пленки $l/l_0 = 100$.

$|E_d(h_s = 0)| < |E_d(h_s = 0.03)| < |E_d(h_s = 0.05)|$. В то же время имеются области температур вблизи T_{cli} , $i = 1, 2, 3$, в которых поле деполяризации для сверхпроводящих электродов больше, чем для несверхпроводящих электродов. Такое же необычное поведение имеет место вблизи критических толщин, где $E_d(h_s = 0)$ может быть больше, чем $E_d(h_s \neq 0)$ (рис. 8). Эти особенности, вероятно, связаны с тем, что $E_d \rightarrow 0$ при $T \rightarrow T_{cl}$ либо $h \rightarrow h_c$ независимо от типа электродов. Таким образом, есть области температур (при фиксированной толщине) либо толщин (при фиксированной температуре), в которых сверхпроводящие электроды не являются предпочтительными. Их рис. 9 видно, что это могут быть области порядка $(0.1-0.2)T_c$ ниже T_{cl} для несверхпроводящего электрода.

7. Заключение

Укажем, что в отличие от объемных сегнетоэлектриков, у которых поле деполяризации существенно уменьшается благодаря доменной структуре, в тонких сегнетоэлектрических пленках доменная структура исчезает, так что только поля, обусловленные носителями на электродах, могут уменьшить поле деполяризации и тем самым сохранить сегнетоэлектрическую фазу. Из проведенного рассмотрения видно, что, хотя сверхпроводящие электроды приводят к максимальному уширению вредного эффекта воздействия поля деполяризации на спонтанную поляризацию сегнетоэлектрика, разница между сверхпроводящими и металлическими электродами уменьшается с ростом толщины пленки (рис. 5). В частности, если взять для BaTiO_3 $l_0 = 2 \text{ nm}$ [6], то при $l > 70l_0$ поляризация образца со сверхпроводящими электродами будет всего примерно на 20% больше, чем для случая несверхпроводящих металлических электродов.

Кроме рассмотренных здесь металлических электродов используются и полупроводниковые электроды. Для количественного рассмотрения таких электродов необходим учет изгиба зон и эффектов, связанных с пространственным зарядом [11]. Качественно можно ожидать, что, поскольку длина экранирования у полупроводников обычно больше, чем у нормальных металлов, поле деполяризации в сегнетоэлектрической пленке с полупроводниковыми электродами будет больше, что приведет к уменьшению спонтанной поляризации и увеличению критической толщины фазового перехода из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу. В общем случае можно сказать, что при помощи выбора типа электродов для тонких сегнетоэлектрических пленок можно управлять фазовым состоянием и свойствами этих пленок.

Список литературы

- [1] R. Kretchmer, K. Binder. Phys. Rev. B **20**, 1065 (1979).
- [2] D.R. Tilley. Ferroelectric thin films / Eds. C. Paz de Araujo, J.F. Scott, G.W. Taylor. Gordon and Breach, Amsterdam (1996). P. 11.

- [3] A.M. Bratkovsky, A.P. Levanyuk. Phys. Rev. Lett. **84**, 3177 (2000).
- [4] G. Suchanek, T.H. Sander, R. Kohler, G. Gerlach. Integrated Ferroelectrics **27**, 127 (1999).
- [5] M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, V.A. Stephanovich. Physica B **322**, 356 (2002).
- [6] M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, V.A. Stephanovich, R. Farhi. J. Appl. Phys. **93**, 1150 (2003).
- [7] G.E. Pike, W.L. Warren, D. Dimos, B.A. Tuttle, R. Rames, J. Lee, V.G. Keramidas, J.T. Evans. Appl. Phys. Lett. **66**, 484 (1995).
- [8] R. Bruchaus, D. Pitzer, R. Primig, M. Schreiter, W. Wersing. Integrated Ferroelectrics **25**, 1 (1999).
- [9] В.М. Фридкин. Сегнетоэлектрики-полупроводники. Наука, М. (1978).
- [10] С. Киттель. Введение в физику твердого тела. Мир, М. (1987).
- [11] I.P. Batra, P. Wurfel, B.D. Silverman. Phys. Rev. Lett. **30**, 384 (1973).