

## Фазовые состояния и свойства пленок титаната бария в планарном электрическом поле

© В.Б. Широков,<sup>1,2</sup> В.В. Калинин,<sup>1</sup> Р.А. Шаховой,<sup>2,3</sup> Ю.И. Юзюк<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Южный научный центр РАН,  
344006 Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> Южный федеральный университет,  
344090 Ростов-на-Дону, Россия

<sup>3</sup> CNRS, SEMHTI UPR 3079, University of Orléans,  
F-45071 Orléans, France  
e-mail: shirokov-vb@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 29 июля 2015 г.)

Исследовано влияние планарного электрического поля на фазовые состояния тонких пленок титаната бария при различных значениях вынужденной деформации. Для области *c*-фазы, где отсутствуют потери на переполяризацию, исследована зависимость от величины поля полного набора материальных постоянных. Материальные постоянные вычислены из уравнений пьезоэффекта, полученных в результате линеаризации нелинейных уравнений состояния феноменологической теории для титаната бария. Показано, что существует экстремальное значение поля, когда коэффициент электромеханической связи достигает максимума.

### Введение

Функциональные элементы на основе поверхностных и объемных акустических волн широко используются в различных устройствах микроэлектроники [1,2], например, таких как мобильные телефоны, микропроцессорные часы, системы дистанционного управления, промышленные контроллеры. В телекоммуникационных системах широко применяются акустические резонаторы для фильтрации радиочастот. Используют в основном пассивные фильтры с резонаторами на основе пьезоэлементов, таких как нитрид алюминия, который обладает низкими потерями и низкими токами утечки. Для выбора необходимой частоты из банка пассивных фильтров используются высокочастотные переключатели, выполненные на основе составных полупроводников или микроэлектромеханических систем. Такие устройства конструктивно сложны и дорогостоящи. Одним из перспективных направлений упрощения подобных систем является разработка акустических элементов, управляемых электрическим полем [2,3].

Поиск и дизайн современных акустических устройств немислим без предварительных расчетов. Как правило, подобные расчеты выполняются с использованием математических пакетов типа COMSOL и основаны на линейных уравнениях пьезоэффекта. Коэффициенты уравнений — материальные постоянные для нелинейной системы, к которой относятся сегнетоэлектрические тонкие пленки, могут значительно меняться [4,5].

Одним из ограничений использования сегнетоэлектрических акустических элементов являются потери. Гистерезисные явления, наблюдаемые в сегнетоэлектриках, означают существование потерь, пропорциональных площади петли. Одно из направлений уменьшения потерь — уход в высокосимметричную фазу, где нет

спонтанной поляризации и поэтому отсутствуют гистерезисные явления [6]. Другой способ уменьшения потерь — использовать конфигурацию, при которой электрическое поле перпендикулярно поляризации. В этом случае изменение поля будет приводить к изменению наклона поляризации без гистерезисных явлений [7]. Этот способ можно реализовать при использовании *c*-доменных пленок с планарными электродами.

В настоящей работе для пленок титаната бария в различных фазовых состояниях, связанных с разной величиной вынужденной деформации, исследовано влияние планарного электрического поля. Для области *c*-фазы определено влияние поля на полный набор материальных констант пленки.

### Фазовые состояния во внешнем поле

Для описания фазовых состояний титаната бария будем использовать следующий потенциал феноменологической теории:

$$\begin{aligned} \Phi = & G - Q_{11}(t_1 p_1^2 + t_2 p_2^2 + t_3 p_3^2) \\ & - Q_{12}(t_1(p_2^2 + p_3^2) + t_2(p_1^2 + p_3^2) + t_s(p_1^2 + p_2^2)) \\ & - Q_{44}(t_4 p_2 p_3 + t_5 p_1 p_3 + t_6 p_1 p_2) - \frac{1}{2} s_{11}(t_1^2 + t_2^2 + t_3^2) \\ & - \frac{1}{2} s_{44}(t_4^2 + t_5^2 + t_6^2) - s_{12}(t_1 t_2 + t_1 t_3 + t_2 t_3), \end{aligned} \quad (1)$$

где

$$\begin{aligned} G = & a_1(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) + a_{11}(p_1^4 + p_2^4 + p_3^4) \\ & + a_{12}(p_1^2 p_2^2 + p_1^2 p_3^2 + p_2^2 p_3^2) + G_6 + G_8, \\ G_6 = & a_{111}(p_1^6 + p_2^6 + p_3^6) + a_{112}[p_1^4(p_2^2 + p_3^2) \\ & + p_2^4(p_1^2 + p_3^2) + p_3^4(p_1^2 + p_2^2)] \\ & + a_{123} p_1^2 p_2^2 p_3^2, \end{aligned}$$

$$G_8 = a_{1111}(p_1^8 + p_2^8 + p_3^8) + a_{1112}[p_1^6(p_2^2 + p_3^2) + p_2^6(p_1^2 + p_3^2) + p_3^6(p_1^2 + p_2^2)] + a_{1122}(p_1^4 p_2^4 + p_1^4 p_3^4 + p_2^4 p_3^4) + a_{1123}(p_1^4 p_2^2 p_3^2 + p_1^2 p_2^4 p_3^2 + p_1^2 p_2^2 p_3^4)$$

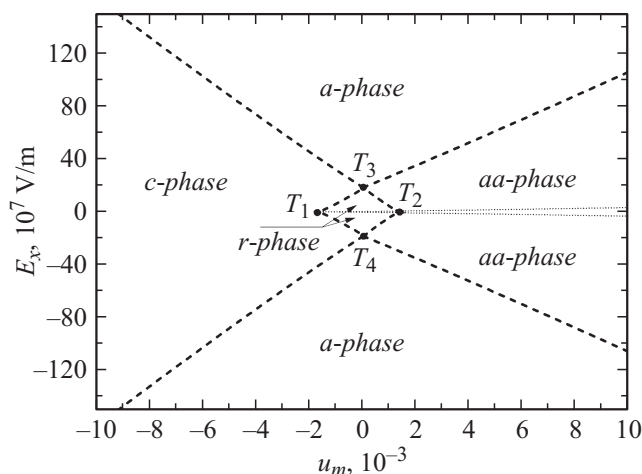
Здесь  $p_i$  — компоненты вектора поляризации,  $t_k$  — компоненты тензора напряжений в обозначениях Фойгта. Для титаната бария коэффициенты для  $G$  будем использовать из [8]. Высокотемпературные податливости  $s_{ik}$  возьмем из [9], электроупругие коэффициенты  $Q_{ik}$  приведены в работах [4,10].

Решением уравнений состояния

$$\begin{cases} E_i = \frac{\partial \Phi}{\partial p_i} \\ u_k = -\frac{\partial \Phi}{\partial t_k} \end{cases}, \quad (2)$$

находятся все возможные равновесные (основные) состояния. Эти уравнения получаются из минимизации потенциала  $\Phi - E_i p_i + u_i t_i$  для однодоменного состояния. Вопросы влияния деполяризующего поля мы не рассматриваем, считая в необходимых случаях присутствие компенсационного заряда. Кроме того, эффекты влияния гетероструктуры [11] здесь также не рассматриваются. Все рассмотрение ведется для комнатной температуры  $T = 300$  К.

Для тонких пленок следует учесть статические механические граничные условия (условия зажатия). Для пленки, расположенной на (001) срезе кубической подложки, будем иметь  $u_1 = u_m, u_2 = u_m, t_3 = 0, t_4 = 0, t_5 = 0$ , где  $u_m$  — вынужденная деформация пленки. Учет этих условий приводит к перенормировке коэффициентов [12] при второй и четвертой степенях потенциала (2).



**Рис. 1.** Фазовая диаграмма вынужденная деформация — планарное поле ( $u_m - E_x$ ) тонкой пленки титаната бария. Штриховые линии — линии фазовых переходов второго рода, точечные ограничивают двухфазную область. Координаты точек  $T_1(-1.8 \cdot 10^{-3}, 0)$ ,  $T_2(1.4 \cdot 10^{-3}, 0)$ ,  $T_3(0, 1.8 \cdot 10^8)$ ,  $T_4(0, -1.8 \cdot 10^8)$ .

Фазовая диаграмма вынужденная деформация — планарное поле ( $u_m - E_x$ ) приведена на рис. 1. На диаграмме представлены следующие состояния:

$a$ -фаза с поляризацией  $(p_x, 0, 0)$ , направленной в плоскости пленки вдоль приложенного поля  $E_x$ .

$c$ -фаза с поляризацией  $(p_x, 0, p_z)$ , направленной при наличии поля  $E_x$  в плоскости  $(xOz)$ . В отсутствие внешнего поля поляризация в этом состоянии направлена по нормали к плоскости пленки.

$aa$ -фаза с поляризацией  $(p_x, p_y, 0)$  в плоскости пленки. В отсутствие внешнего поля в этом состоянии поляризация направлена по диагонали в плоскости  $p_x = p_y$ .

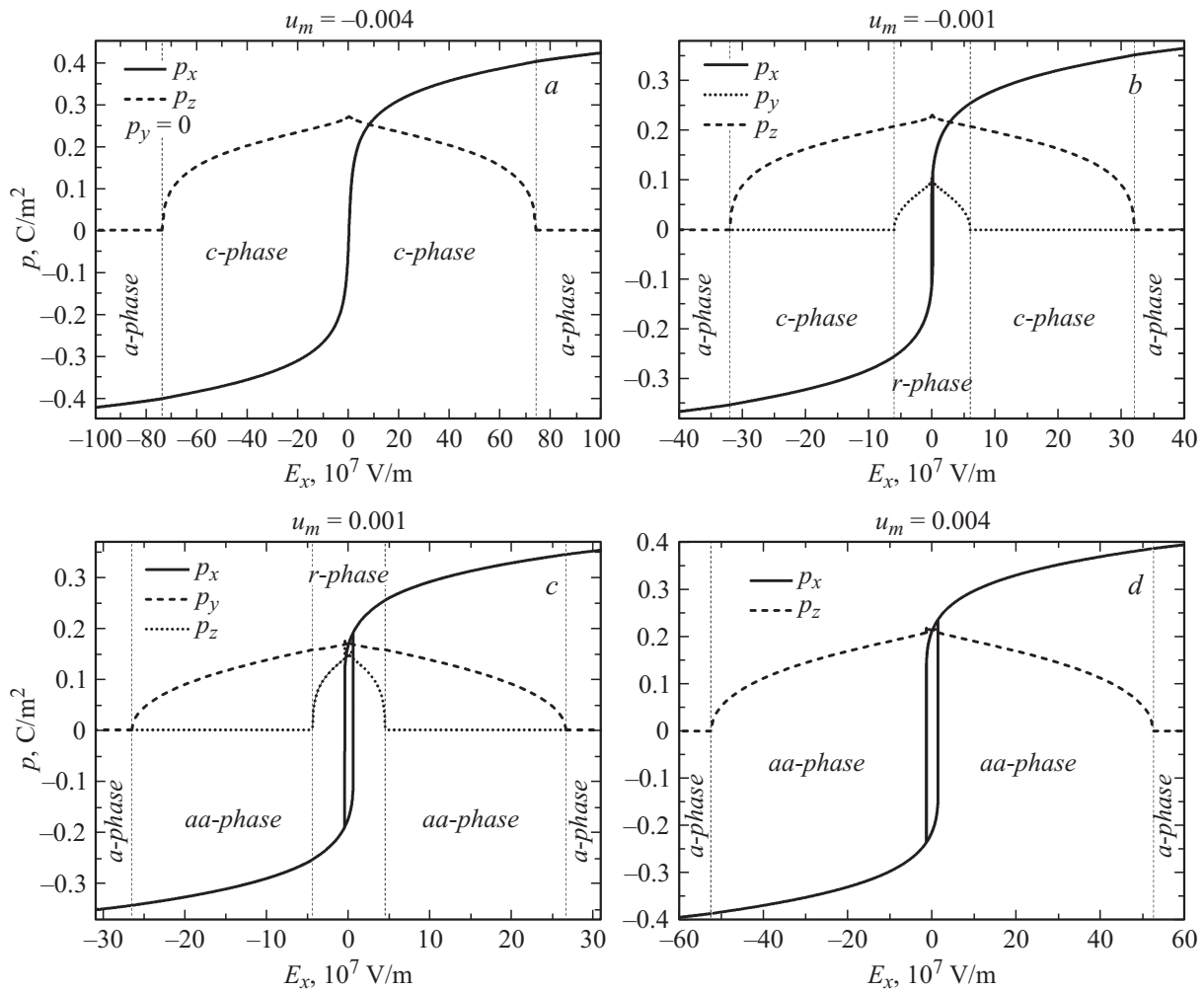
$r$ -фаза с поляризацией  $(p_x, p_y, p_z)$  с тремя различными компонентами поляризации. В отсутствие внешнего поля в этом состоянии  $p_x = p_y$ .

Штриховые линии на рис. 1 обозначают линии фазовых переходов второго рода. На этих границах исчезает одна из компонент поляризации (рис. 2). При  $u_m < -1.8 \cdot 10^{-3}$ , левее точки  $T_1$  на диаграмме рис. 1, при изменении планарного поля  $E_x$  пленка титаната бария может находиться либо в  $a$ -фазе, либо в  $c$ -фазе. Поведение компонент поляризации одинаково для всех значений вынужденной деформации  $u_m < -1.8 \cdot 10^{-3}$  и представлено на рис. 2,  $a$  для  $u_m = -4 \cdot 10^{-3}$ . Границы  $c$ -фазы на рисунке ограничены тонкими штриховыми линиями при значениях планарного поля  $E_x = \pm 7.4 \cdot 10^8$  В/м. По мере увеличения отрицательных деформаций область существования  $c$ -фазы расширяется (рис. 1).

Правее точки  $T_1$  в области малых полей появляется  $r$ -фаза с тремя различными компонентами поляризации. Поведение поляризации в зависимости от величины планарного поля  $E_x$  приведено на рис. 2,  $b$  для  $u_m = -1 \cdot 10^{-3}$ . Вертикальные тонкие штриховые линии на рисунке разграничивают области разных фаз. Область существования  $r$ -фазы ограничена полями  $-6 \cdot 10^7$  В/м  $> E_x < 6 \cdot 10^7$  В/м. В больших полях при  $|E_x| > 3.2 \cdot 10^8$  В/м пленка находится в  $a$ -фазе с поляризацией вдоль приложенного поля. В малых полях наблюдается гистерезис, который слабо представлен на рис. 2,  $b$ , существование которого гарантирует двухфазная область, представленная на рис. 1 в этой области деформаций. Подобное поведение наблюдается при деформациях, изменяющихся в пределах  $-1.8 \cdot 10^{-3} < u_m < 0$ .

При положительных деформациях, меньших  $1.4 \cdot 10^{-3}$ , поведение поляризации представлено на рис. 2,  $c$  для  $u_m = 1 \cdot 10^{-3}$ . Здесь по сравнению с рис. 2,  $b$   $c$ -фаза меняется на  $aa$ -фазу, в остальном поведение поляризации подобно представленному на рис. 2,  $b$ . В малых полях в этой области деформаций также наблюдается гистерезис.

При деформациях  $u_m > 1.4 \cdot 10^{-3}$   $r$ -фаза исчезает. В этой области в малых полях присутствует только  $aa$ -фаза. Поведение поляризации представлено на рис. 2,  $d$  для  $u_m = 4 \cdot 10^{-3}$ . Всюду при  $u_m > -1.8 \cdot 10^{-3}$  в малых полях имеется гистерезис, ширина которого увеличивается по мере увеличения деформации. При



**Рис. 2.** Зависимость компонент поляризации пленки титаната бария от планарного поля  $E_x$  при различных значениях вынужденной деформации. Вертикальные тонкие штриховые линии отделяют области разных фаз.

меньших деформациях гистерезис отсутствует. Поскольку гистерезисные явления сопровождаются потерями, дальнейшее рассмотрение будем проводить в области  $c$ -фазы, где подобные потери отсутствуют.

### Материальные константы для $c$ -фазы

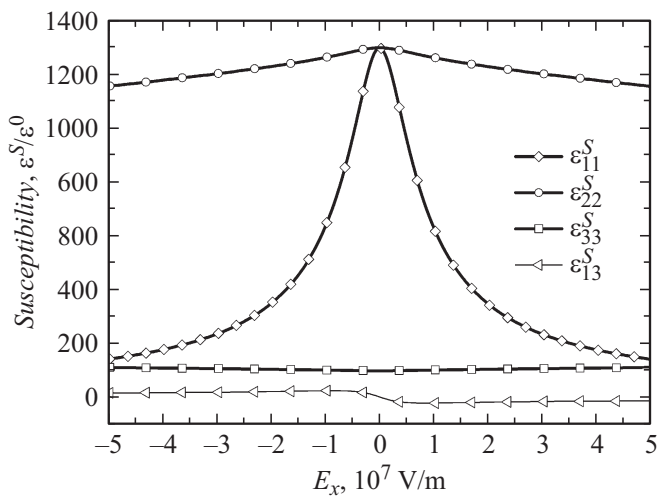
Вблизи основного состояния  $p_i = P_i(E_i, u_m)$ ,  $u_i = U_i(E_i, u_m)$  сделаем замену  $p_i \rightarrow P_i(E_i, u_m) + \delta p_i$ ,  $u_i \rightarrow U_i(E_i, u_m) + \delta u_i$ ,  $t_i \rightarrow T_i(E_i, u_m) + \delta t_i$ ,  $E_i \rightarrow E_i + \delta E_i$ . Тогда для малых отклонений можно записать линеаризованную систему — уравнения пьезоэффекта. Для зажатой пленки будем иметь

$$\begin{cases} \delta p_i = e_{i,k}(E_i, u_m)\delta u_k + \varepsilon_0(\varepsilon_{i,j}^S(E_i, u_m) - 1)\delta E_j \\ \delta t_m = c_{m,k}^E(E_i, u_m)\delta u_k - e_{i,m}(E_i, u_m)\delta E_i. \end{cases} \quad (3)$$

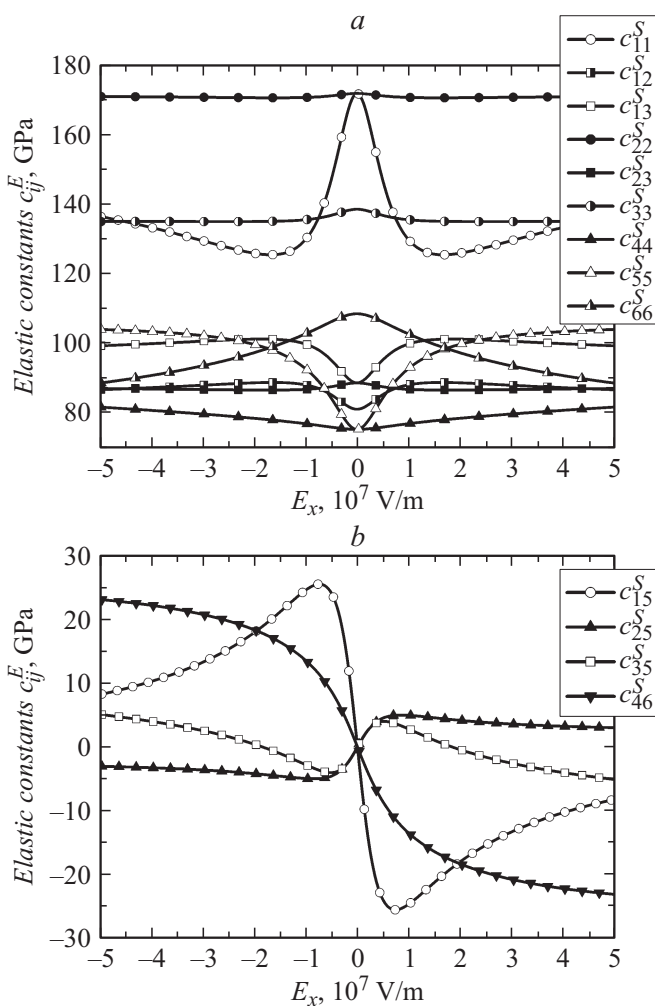
В (3) материальные постоянные теперь зависят от внешних условий, заданных статическим решением  $P_i(E_i, u_m)$ ,  $U_i(E_i, u_m)$  уравнений состояния (2).

Ниже мы рассмотрим свойства пленки в области  $c$ -фазы. При отсутствии внешнего поля симметрия пленки  $P4mm$ . Набор материальных констант будет таким же, как и у объемного титаната бария, имеющего тетрагональную симметрию при комнатной температуре. Под действием электрического поля, направленного вдоль оси  $x$  симметрия пленки становится моноклинной. Появляются дополнительные материальные постоянные, обусловленные изменившейся симметрией: недиагональная компонента диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{13}^S$ , упругие модули  $c_{15}^E, c_{25}^E, c_{35}^E, c_{46}^E$  пьезомодули  $e_{11}, e_{12}, e_{13}, e_{26}, e_{35}$ . Кроме того, становятся различными по величине компоненты диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{13}^S \neq \varepsilon_{22}^S$ , упругие модули  $c_{11}^E \neq c_{22}^E, c_{13}^E \neq c_{21}^E, c_{44}^E \neq c_{55}^E$ , пьезоэлектрические модули  $e_{15} \neq e_{24}, e_{31} \neq e_{32}$ .

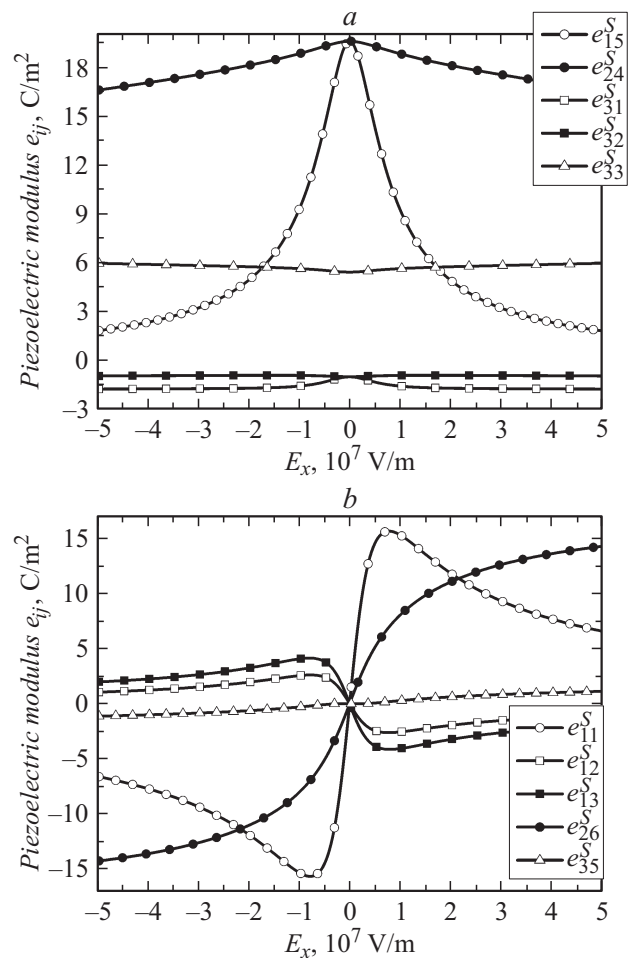
Влияние внешнего поля исследовано при величине вынужденной деформации  $u_m = -4 \cdot 10^{-3}$ . Качественно оно не меняется при других значениях  $u_m$  в области существования  $c$ -фазы. На рис. 3 приведена зависимость от поля всех компонент диэлектрической проницаемости. Тонкой линией показана новая появившаяся недиаго-



**Рис. 3.** Изменение компонент диэлектрической проницаемости в зависимости от поля  $E_x$  при  $u_m = -4 \cdot 10^{-3}$ . Тонкая линия —  $\epsilon_{13}^S$ .



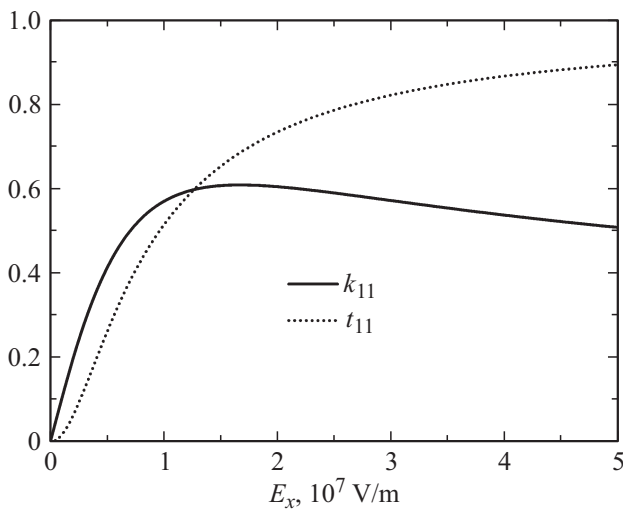
**Рис. 4.** Изменение упругих модулей  $c_{ij}^E$  в зависимости от поля  $E_x$  при  $u_m = -4 \cdot 10^{-3}$ ,  $a$  — упругие модули, существующие без поля,  $b$  — упругие модули, появившиеся в результате приложения поля.



**Рис. 5.** Изменение электроупругих постоянных  $e_{ij}$  в зависимости от поля  $E_x$  при  $u_m = -4 \cdot 10^{-3}$ ,  $a$  — постоянные, существующие без поля,  $b$  — постоянные, появившиеся в результате приложения поля.

нальная компонента  $\epsilon_{13}^S$ . Наибольшее влияние оказывает поле на компоненту  $\epsilon_{11}^S$ , непосредственно связанную с полем  $E_x$ . Влияние поля на упругие модули показано на рис. 4. На рис. 4,  $a$  показаны упругие постоянные пленки, существующие и в отсутствие поля. На рис. 4,  $b$  показаны новые упругие модули, появившиеся в результате приложения поля. Здесь заметному влиянию подвержены упругие постоянные  $c_{11}^E$ ,  $c_{55}^E$ ,  $c_{13}^E$ ,  $c_{66}^E$ ,  $c_{12}^E$ . Наибольшее влияние поле  $E_x$  оказывает на величину  $c_{11}^E$ . При увеличении поля этот упругий модуль уменьшается от значения 171.6 GPa. При величине поля  $E_x = 7.5 \cdot 10^6$  V/m он сравнивается с модулем  $c_{33}^S$  (135.8 GPa), достигает минимума 125.2 GPa при  $E_x = 1.7 \cdot 10^7$  V/m, затем начинает увеличиваться. Из вновь появившихся модулей упругости наибольшему влиянию поля подвержен  $c_{15}^S$ , который достигает экстремального значения 25.5 GPa при величине  $E_x = 7.3 \cdot 10^6$  V/m.

Влияние поля на электроупругие постоянные показано на рис. 5. Здесь из старых постоянных (постоянных без поля, показанных на рис. 5,  $a$ ) замет-



**Рис. 6.** Зависимость коэффициента электромеханической связи  $k_{11}$  и коэффициента управляемости  $t_{11}$  от планарного поля  $E_x$  при деформации  $u_m = -4 \cdot 10^{-3}$ .

но влияние на  $e_{15}^S$ , который меняется от значения 19.5 C/m<sup>2</sup> при отсутствии поля, до значения 1.8 C/m<sup>2</sup> при  $E_x = 5 \cdot 10^7$  V/m. Из вновь появившихся электроупругих постоянных (рис. 5, *b*) существенно меняются  $e_{26}^S$  и  $e_{11}^S$ . Последний достигает экстремального значения 15.6 C/m<sup>2</sup> при величине поля  $E_x = 7.7 \cdot 10^6$  V/m, после чего монотонно уменьшается.

Для оценки эффективности устройства на основе тонкой пленки мы исследовали коэффициент электромеханической связи  $k_{11} = (e_{11}^S) / \sqrt{\epsilon_{11} c_{11}^S}$  и коэффициент управляемости  $t_{11} = (\epsilon_{11}^S(0) - \epsilon_{11}^S(E_x)) / \epsilon_{11}^S(0)$ , приведенные на рис. 6. Коэффициент управления  $t_{11}$  монотонно увеличивается при увеличении поля  $E_x$ . Коэффициент электромеханической связи  $k_{11}$  сначала увеличивается, достигает максимального значения (для деформации  $u_m = -4 \cdot 10^{-3}$  при величине поля  $E_x = 1.7 \cdot 10^7$  V/m), затем начинает уменьшаться.

## Заключение

В настоящей работе показано, как меняются фазовые состояния тонкой пленки титаната бария под действием планарного электрического поля при различных значениях вынужденной деформации. Величина и тип (знак) вынужденной деформации определяются выбором материала подложки и особенностями нанесения пленки. Значение вынужденной деформации для конкретной пленки можно определить из рентгеноструктурного эксперимента по графику зависимости отношения параметров решетки пленки от вынужденной деформации [13,14].

Из результатов следует, что наиболее подходящие пленки титаната бария для электромеханических устройств с планарным полем должны иметь отри-

цательные значения вынужденной деформацией, менее  $-1.8 \cdot 10^{-3}$ . Это соответствует фазовому состоянию с направлением поляризации по нормали к плоскости пленки (*c*-фаза). В этой области деформаций планарное поле не приводит к гистерезису, а значит, потери будут минимальны.

Максимально эффективный режим работы пленки, например для генерации ПАВ, будет находиться при некотором ненулевом значении статического поля  $E_x^{\max}$ , величина которого будет зависеть от величины вынужденной деформации  $u_m$ . Исследование зависимости экстремального значения коэффициента электромеханической связи и величины поля  $E_x^{\max}$  от вынужденной деформации показало, что эффективность пленки увеличивается по мере уменьшения деформации. Значение поля  $E_x^{\max}$  при этом уменьшается. Максимально эффективной оказывается пленка при вынужденной деформации  $u_m = -1.8 \cdot 10^{-3}$  на правой стороне области существования *c*-фазы, где находится граница с *r*-фазой в точке фазового перехода второго рода.

Полученные результаты позволяют оптимизировать режимы работы управляемых полем акустических устройств с использованием пленок титаната бария. Нижняя граница оптимального режима управления начинается с некоторого ненулевого статического поля, определяемого нижней границей динамического возбуждения, и простирается до величины максимального значения коэффициента электромеханической связи. Проведенное исследование изменения коэффициента электромеханической связи под действием электрического поля при различных значениях вынужденной деформации показывает направление оптимизации устройств на основе пленок титаната бария, которые будут наиболее эффективными при разработке устройств с планарным управляющим полем.

## Список литературы

- [1] Tagantsev A.K., Sherman V.O., Astafiev K.F., Venkatesh J., Setter N. // J. Electroceram. 2003. Vol. 11(1–2). P. 5–66.
- [2] Gevorgian S. Ferroelectrics in microwave devices, circuits and systems. Isted. London: Springer, 2009. 396 p.
- [3] York R.A. Tunable dielectrics for RF circuits. in Multifunctional Adaptive Microwave Circuits and Systems / M. Steer, Palmer W.D. eds. Scitech Publishing, 2009. Chap. 4. P. 1–54.
- [4] Широков В., Калинин В., Шаховой Р., Юзюк Ю. // EPL. 2014. Vol. 108. P. 47008(1–4).
- [5] Khassaf H., Khakpash N., Sun F., Sbrockey N.M., Tompa G.S., Kalkur T.S., Alpay S.P. // Appl. Phys. Lett. 2014. Vol. 104. P. 202902(1–5).
- [6] Garten L.M., Lam P., Harris D., Maria J.-P., Trolier-McKinstry S. // J. Appl. Phys. 2014. Vol. 116. P. 044104(1–8).
- [7] Широков В.Б., Бирюков С.В., Мухомтов В.М., Юзюк Ю.И. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 8. С. 115–120.
- [8] Li Y.L., Cross L.E., Chen L.Q. // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 98. P. 064101(1–4).

- [9] *Berlincourt D., Jaffe H.* // *Phys. Rev.* 1958. Vol. 111 P. 143–148.
- [10] *Широков В.Б., Калинин В.В., Шаховой Р.А., Юзюк Ю.И.* // *ФТТ.* 2015. Т. 57. Вып. 8. С. 1509–1514.
- [11] *Широков В.Б., Головки Ю.И., Мухортов В.М., Юзюк Ю.И., Janolin P.E., Dkhil B.* // *ФТТ.* 2015. Т. 57. Вып. 8. С. 1503–1508.
- [12] *Pertsev N.A., Zembilgotov A.G., Tagantsev A.K.* // *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 80. P. 1988–1991.
- [13] *Shirokov V.B., Yuzyuk Yu.I., Dkhil B., Lemanov V.V.* // *Phys. Rev. B.* 2007. Vol. 75. P. 224116(1–6).
- [14] *Широков В.Б., Юзюк Ю.И., Dkhil B., Леманов В.В.* // *ФТТ.* 2008. Т. 50. Вып. 5. С. 889–896.