

06,07,13

Физические свойства тонких пленок $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$

© В.Б. Широков^{1,2}, В.В. Калинин¹, Р.А. Шаховой³, Ю.И. Юзюк²

¹ Южный научный центр РАН,
Ростов-на-Дону, Россия

² Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

³ CNRS, CEMHTI UPR 3079, University of Orléans,
Orléans, France

E-mail: shirokov-vb@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 18 апреля 2016 г.)

На основе нелинейного термодинамического потенциала феноменологической теории исследовано поведение материальных постоянных сегнетоэлектрических тонких пленок $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ в зависимости от величины вынужденной деформации при комнатной температуре. Некоторые постоянные при изменении деформации вблизи границы фаз претерпевают существенные изменения. Полученные результаты позволяют сделать оценку материальных постоянных конкретной пленки и наметить направление поиска для получения пленок с необходимыми свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-19-01676).

1. Введение

В настоящее время сегнетоэлектрические пленки широко используются во многих областях радиоэлектроники в виде акустоэлектронных устройств (резонаторы, фильтры, фазовращатели). Акустоэлектронные устройства также нашли широкое применение в микросистемной технике в качестве основы для микросенсоров различного назначения. Создание практических устройств на основе сегнетоэлектриков [1–3] приводит к необходимости выполнения численных расчетов для нахождения оптимальных режимов работы.

Физические свойства пленок в существенной степени зависят от механических деформаций, возникающих на границе пленка–подложка. Эти деформации возникают вследствие различных причин, основными из которых являются следующие: несоответствие параметров кристаллических решеток пленки и подложки при температуре синтеза; различие коэффициентов теплового расширения пленки и подложки; возникновение спонтанной деформации при фазовом переходе, если пленка осаждается при температурах выше температуры фазового перехода. Отметим также значительную роль режимов синтеза пленки в формировании вынужденной деформации [4]. Вынужденные деформации могут приводить как к сдвигу температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в пленке, так и к структурным изменениям, по сравнению с объемным материалом.

При проектировании акустоэлектронных устройств различного назначения оптимизация рабочих параметров сегнетоэлектрических структур проводится в рамках линейных уравнений пьезоэффекта [5,6], описывающих линейную связь между переменными состояния и внешними параметрами. Большие вынужденные деформации,

возникающие в тонких пленках, приводят к изменению значений материальных постоянных в этих уравнениях. Моделирование электромеханических свойств сегнетоэлектрических тонких пленок на основе нелинейных термодинамических моделей [7–9] позволяет исследовать изменения материальных постоянных.

В настоящей работе на основе нелинейной термодинамической модели для сегнетоэлектрической пленки $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ (BST08), расположенной на срезе (001) кубической подложки, исследовано поведение полного набора материальных постоянных в зависимости от величины вынужденной деформации (misfit strain).

2. Вычисление материальных постоянных

Запишем термодинамический потенциал сегнетоэлектрика в виде

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

где $G(p_1, p_2, p_3)$ — потенциал Ландау феноменологической теории фазовых переходов, p_i — компоненты вектора поляризации, t_k — тензоры напряжений в обозначениях Фойгта. Для твердых растворов титаната бария-стронция $G(p_1, p_2, p_3)$ — потенциал восьмой

степени [10,11] по компонентам поляризации, инвариантный относительно кубической группы симметрии высокосимметричной фазы.

Решения уравнений состояния

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

определяют все возможные равновесные (основные) состояния. Материальные постоянные находятся путем линеаризации уравнений состояния (2) вблизи основного состояния при фиксированных внешних условиях. Из (2) линеаризацией естественно получаются следующие уравнения

$$\begin{cases} E_i = -g_{i,k}t_k + \beta_{i,j}^T p_j, \\ u_l = s_{m,k}^D t_k + g_{i,m} p_i. \end{cases} \quad (3)$$

Если заменить в линейных уравнениях пьезоэффекта

$$\begin{cases} E_i = -g_{i,k}t_k + \beta_{i,j}^T D_j, \\ u_m = s_{m,k}^D t_k + g_{i,m} D_i \end{cases} \quad (4)$$

индукцию согласно $D = \epsilon_0 E + p$ и привести уравнения (4) к виду (3), то перенормировка констант будет порядка одного процента при характерном для сегнетоэлектриков значении диэлектрической проницаемости $\epsilon/\epsilon_0 \sim 100$. Поэтому в дальнейшем будем использовать уравнения (3) в качестве определяющих уравнений для материальных постоянных пьезоэффекта.

Объемный материал состава $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ при комнатной температуре находится в сегнетоэлектрической фазе тетрагональной симметрии с поляризацией $p = 0.23 \text{ C/m}^2$, направленной вдоль тетрагональной оси. Коэффициенты потенциала (1) и материальные постоянные (3) для объемного BST08 можно найти в [12].

3. Физические свойства тонких пленок BST08

Термодинамический потенциал для $G(p_1, p_2, p_3)$ твердого раствора BST08 возьмем из работы [11] с коэффициентами из [12]. Для тонких пленок термодинамический потенциал получается решением механической задачи при условиях зажатия [13]. Будем рассматривать пленку на срезе (001) кубической подложки. В этом случае деформация в плоскости определяется условиями $u_1 = u_m, u_2 = u_m, u_6 = 0$ и при отсутствии внешних сил $t_3 = 0, t_4 = 0, t_5 = 0$. При упругом потенциале (1) перенормироваться будут только коэффициенты второй и четвертой степени. Соответствующие выражения связи для коэффициентов приведены в [13]. Коэффициенты термодинамического потенциала для пленки BST08 на подложке ориентации (001) приведены в [14]

Для пленки BST08 при комнатной температуре ($T = 300 \text{ K}$) возможно два основных состояния [11] — две низкосимметричные фазы: *c*-фаза с симметрией $R4mm$ и направлением спонтанной поляризации по нормали к плоскости пленки ($p_x = 0, p_y = 0, p_z \neq 0$) и *aa*-фаза симметрии $Amm2$ с поляризацией, расположенной вдоль диагонали в плоскости пленки ($p_x = p_y \neq 0, p_z = 0$). Область существования *c*-фазы простирается со стороны отрицательных значений вынужденной деформации вплоть до $u_m = 0.3 \cdot 10^{-3}$. Со стороны положительных деформаций расположена *aa*-фаза, область существования которой доходит до деформаций $u_m = -0.05 \cdot 10^{-3}$. Энергии этих фаз сравниваются при $u_m = 0.25 \cdot 10^{-3}$. Это значение определяет границу между фазами — точку перехода первого рода. В двухфазной области существует еще одно решение, соответствующее *ac*-фазе с наклонной поляризацией $p_x \neq 0, p_y = 0, p_z \neq 0, p_x \neq p_z$. Однако энергия этой фазы в области ее существования выше энергии как *c*-фазы, так и *aa*-фазы. При комнатной температуре данная фаза метастабильна, поэтому ее мы рассматривать не будем. Эта фаза появляется устойчиво при более высоких температурах [11].

Вычисление материальных постоянных из (3) выполняется вблизи основного состояния пленки, которое зависит от величины u_m — вынужденной деформации. Поведение компонент поляризации для пленки BST08 в разных фазах при изменении вынужденной деформации показано на рис. 1. Для практического определения величины вынужденной деформации удобно пользоваться зависимостью тетрагонального искажения от деформации, также приведенной на этом рисунке [15].

Набор материальных постоянных в уравнениях (3) различен в разных фазах. Он определяется симметрией основного состояния. При вычислении материальных постоянных будем использовать единую исходную систему

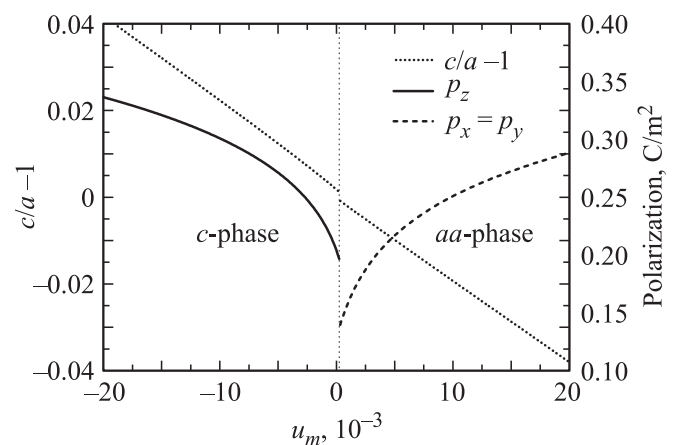


Рис. 1. Зависимость значений компонент спонтанной поляризации и величины тетрагонального искажения от величины вынужденной деформации u_m пленки BST08 при температуре $T = 300 \text{ K}$. Вертикальная линия при $u_m = 0.25 \cdot 10^{-3}$ обозначает границу фаз.

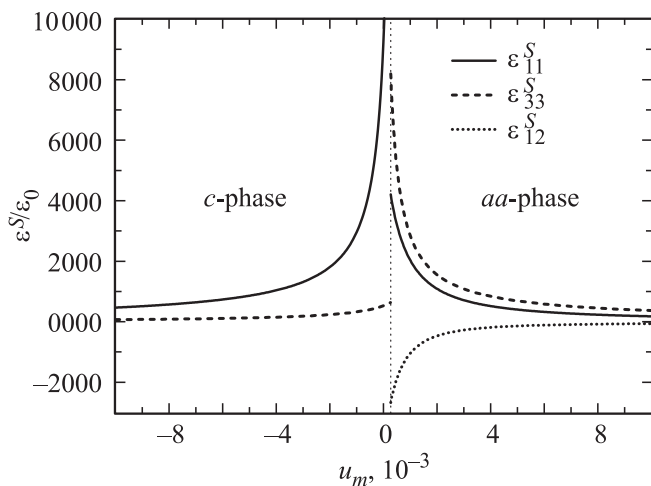


Рис. 2. Зависимость значений компонент диэлектрической проницаемости ϵ^S от вынужденной деформации u_m пленки BST08 при температуре $T = 300$ К. Вертикальная линия при $u_m = 0.25 \cdot 10^{-3}$ обозначает границу фаз.

координат с осями, расположенными вдоль кубических направлений высокосимметричной фазы. Для эпитаксиальной пленки эти оси совпадают с соответствующими осями подложки. Рассмотрим материальные постоянные в уравнениях пьезоэффекта следующего вида:

$$\begin{cases} p_i = e_{i,k}u_k + \epsilon_{i,j}^S E_j, \\ t_m = c_{m,k}^E u_k - e_{i,m} E_i, \end{cases} \quad (5)$$

которые получаются решением линейных уравнений (3) относительно соответствующих переменных.

В c -фазе набор материальных постоянных в (5) такой же, как и у объемного твердого раствора BST08: $\epsilon_{11}^S = \epsilon_{22}^S, \epsilon_{33}^S, e_{31} = e_{32}, e_{33}, e_{15} = e_{24}, c_{11}^E = c_{22}^E, c_{33}^E, c_{12}^E, c_{13}^E = c_{23}^E, c_{44}^E = c_{55}^E, c_{66}^E$. В aa -фазе материальные постоянные для выбранной системы координат следующие: $\epsilon_{11}^S = \epsilon_{22}^S, \epsilon_{12}^S, \epsilon_{33}^S, e_{11} = e_{22}, e_{12} = e_{21}, e_{13} = e_{23}, e_{16} = e_{26}, e_{34} = e_{35}$, а упругие постоянные $c_{k,m}^E$ имеют набор индексов $11 = 22, 12 = 13, 13 = 23, 16 = 26, 33 = 36, 44 = 55, 45 = 56$. Эти индексы соответствуют ненулевым постоянным (5), которые имеют различную величину. Знак равенства означает равные упругие модули с соответствующими индексами, что определяется симметрией aa -фазы в выбранной системе координат.

Поведение значений компонент диэлектрической проницаемости $\epsilon_{i,j}^S$ в зависимости от величины вынужденной деформации пленки BST08 при температуре $T = 300$ К показано на рис. 2. Фазовый переход c – aa сопровождается скачкообразным увеличением ϵ_{11}^S , что соответствует появлению планарных компонент поляризации. Аномалия ϵ_{33}^S при переходе c – aa связана с исчезновением нормальной компоненты поляризации. На фазовой границе $u_m = 0.25 \cdot 10^{-3}$ со стороны c -фазы

экстремальные компоненты диэлектрической проницаемости имеют значения $\epsilon_{11}^S = 25110, \epsilon_{33}^S = 647$. Со стороны aa -фазы $\epsilon_{11}^S = 4205, \epsilon_{33}^S = 8173$. Недиагональная компонента диэлектрической проницаемости равна $\epsilon_{12}^S = -2648$.

Поведение пьезомодулей в зависимости от величины вынужденной деформации представлено на рис. 3. Здесь все особенности связаны с фазовым переходом. По мере увеличения вынужденной деформации со стороны отрицательных значений аномально увеличивается пьезомодуль e_{15} , достигая значения $e_{15} = 131$ C/m² при $u_m = 0.25 \cdot 10^{-3}$ на границе фаз. Другие пьезомодули в c -фазе на этой границе равны $e_{31} = -3$ C/m², $e_{33} = 20$ C/m². В aa -фазе при уменьшении положительных деформаций наибольшее изменение претерпевают пьезомодули e_{11} и e_{12} , аномально увеличивающие свои значения по мере приближения к фазовой границе. При величине деформации на границе фаз $u_m = 0.25 \cdot 10^{-3}$ эти пьезомодули равны $e_{11} = 97$ C/m² и $e_{12} = -70$ C/m². Остальные пьезомодули в aa -фазе на границе фаз равны $e_{13} = -5.1$ C/m², $e_{16} = 5.7$ C/m², $e_{34} = 28$ C/m².

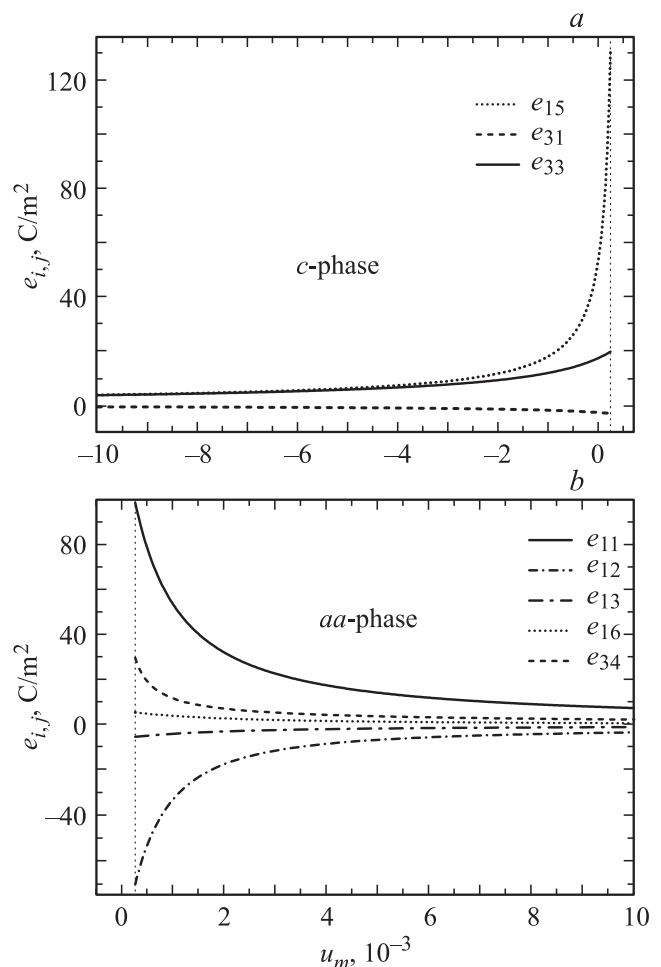


Рис. 3. Поведение пьезомодулей $e_{i,j}$ пленки BST08 в зависимости от величины вынужденной деформации u_m при температуре $T = 300$ К. a — в c -фазе, b — в aa -фазе. Вертикальная линия при $u_m = 0.25 \cdot 10^{-3}$ обозначает границу фаз.

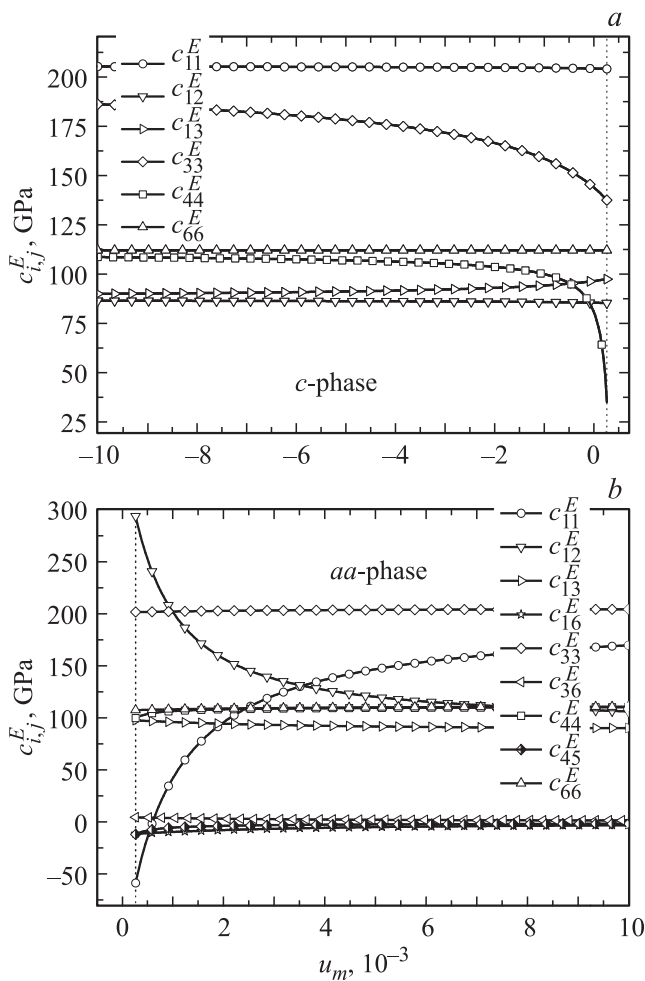


Рис. 4. Поведение упругих модулей $c_{i,j}^E$ в зависимости от величины вынужденной деформации u_m пленки BST08 при температуре $T = 300$ К. *a* — в *c*-фазе, *b* — в *aa*-фазе. Вертикальная линия при $u_m = 0.25 \cdot 10^{-3}$ обозначает границу фаз.

Поведение упругих модулей $c_{i,j}^E$ в зависимости от величины вынужденной деформации показано на рис. 4. По мере уменьшения вынужденной деформации со стороны отрицательных значений в *c*-фазе существенно изменяются упругие модули c_{33}^E и c_{44}^E . В точке фазового перехода при $u_m = 0.25 \cdot 10^{-3}$ они имеют значения $c_{33}^E = 137$ ГПа и $c_{44}^E = 35$ ГПа, в то время как при $u_m = -10 \cdot 10^{-3}$ они имели значения $c_{33}^E = 186$ ГПа и $c_{44}^E = 109$ ГПа. Со стороны *aa*-фазы при изменении вынужденной деформации значительно меняются упругие модули c_{11}^E и c_{12}^E . Так, модуль c_{11}^E меняется от значения 170 ГПа при $u_m = 10 \cdot 10^{-3}$ до величины -59 ГПа в точке фазового перехода, для модуля c_{12}^E эти величины равны 106 и 294 ГПа соответственно. На фазовой границе упругие модули испытывают следующие скачки (в единицах ГПа): $\Delta c_{11}^E = -263$, $\Delta c_{12}^E = 208$, $\Delta c_{13}^E = 0$, $\Delta c_{16}^E = -12$, $\Delta c_{33}^E = 64$, $\Delta c_{36}^E = 6$, $\Delta c_{44}^E = 64$, $\Delta c_{45}^E = -12$, $\Delta c_{66}^E = -5$.

4. Основные результаты и выводы

Получен полный набор материальных постоянных уравнений пьезоэффекта для тонких пленок BST08, нанесенных эпитаксиально на срез (001) кубической подложки. Материальные постоянные меняют свои значения при изменении величины вынужденной деформации пленки. Вблизи границы между *c*- и *aa*-фазами наблюдается нелинейное поведение свойств пленки. По результатам рентгенодифракционного измерения, используя зависимость тетрагонального искажения от вынужденной деформации (рис. 1), можно практически определить материальные постоянные конкретной пленки.

Приведенные результаты показывают значительное изменение упругих свойств тонких пленок по сравнению с объемным материалом. Особенно велико изменение вблизи фазовых границ, там, где вынужденная деформация пленки близка к критическому значению. Для пленки BST08 имеется область малых положительных деформаций, где изменения происходят наиболее существенно. Полученные результаты показывают, что, регулируя величину вынужденной деформации, можно управлять свойствами пленок. Этого можно достичь подбором материала подложки и технологии напыления. Оценить величину вынужденной деформации можно по выражению для термодинамического пути для отдельной подложки [16], который определяется различием коэффициентов теплового расширения пленки и подложки, а также начальной деформацией u_0 , связанной с особенностями технологии нанесения. Например, для подложек MgO, SrTiO₃ и Si при температуре $T = 300$ К следует, что деформация равна $u_m = u_0 - 2.3 \cdot 10^{-3}$, $u_m = u_0 + 0.6 \cdot 10^{-3}$ и $u_m = u_0 + 3.5 \cdot 10^{-3}$ соответственно. При вычислении этих значений температура нанесения предполагалась равной 750°C. Из приведенных значений следует, что подложка из SrTiO₃ будет соответствовать области деформаций с наибольшими изменениями материальных постоянных пленки.

Список литературы

- [1] J.F. Scott. Science **315**, 954 (2007).
- [2] M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott. Rev. Mod. Phys. **77**, 1083 (2005).
- [3] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N.Y. Park, G.B. Stephenson, I. Stolitchnov, A.K. TagansteV, D.V. Taylor, T. Yamada, S. Streiffer. J. Appl. Phys. **100**, 051606 (2006).
- [4] В.М. Мухортов, Ю.И. Головки, С.В. Бирюков, А. Анохин, Ю.И. Юзюк. ЖТФ **86**, 1, 93 (2016).
- [5] Фильтры на поверхностных акустических волнах: расчет, технология, применение / Под ред. Г. Мэттьюза. Радио и связь, М. (1981). 472 с.
- [6] И. Зеленка. Пьезоэлектрические резонаторы на объемных и поверхностных акустических волнах: Материалы, технология, конструкция, применение. Мир, М. (1990). 584 с.
- [7] H. Khassaf, N. Khakpash, F. Sun, N.M. Sbrockey, G.S. Tompa, T.S. Kalkur, S.P. Alpay. Appl. Phys. Lett. **104**, 202902 (2014).

- [8] В.Б. Широков, В.В. Калинин, Р.А. Шаховой, Ю.И. Юзюк. ФТТ **57**, 1509 (2015).
- [9] V. Shirokov, V. Kalinchuk, R. Shakhovoy, Yu. Yuzyuk. Eur. Phys. Lett. **111**, 16002 (2015).
- [10] V.B. Shirokov, V.I. Torgashev, A.A. Bakirov, V.V. Lemanov. Phys. Rev. B **73**, 104116 (2006).
- [11] V.B. Shirokov, Yu.I. Yuzyuk, V. Dkhil, V.V. Lemanov. Phys. Rev. B **79**, 144118 (2009);
- [12] В.Б. Широков, Ю.И. Юзюк, В.В. Калинин, В.В. Леманов. ФТТ **55**, 709 (2013).
- [13] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, A.K. Tagantsev. Phys. Rev. Lett. **80**, 1988. (1998).
- [14] В.Б. Широков, С.В. Бирюков, В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк. ЖТФ **81**, 8, 115 (2011).
- [15] В.Б. Широков, Ю.И. Юзюк. Сегнетоэлектричество и фазовые переходы в титанате бария-стронция: феноменологический подход. Изд-во ЮНЦ РАН, Ростов н/Д (2015). 160 с.
- [16] В.Б. Широков, Ю.И. Юзюк, В. Dkhil, В.В. Леманов. ФТТ **50**, 889 (2008).