

УДК 537.611.44, 538.9, 538.975

К ПОСТРОЕНИЮ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ТОНКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

*Широков В. Б.¹, Калинин В. В.², Юзюк Ю. И.³, Леманов В. В.⁴,
Белянкова Т. И.⁵*

FORMULATION OF THE PHENOMENOLOGICAL THEORY OF THIN FERROELECTRIC FILMS

Shirokov V. B., Kalinchuk V. V., Yuzyuk Yu. I., Lemanov V. V., Belyankova T. I.

The paper offers some aspects of the formulation of the phenomenological theory of thin ferroelectric films with properties different from those of bulk samples. Study is based on the expansion of the thermodynamic potential in the vicinity of the initial state including observance of the highest degrees of an electric field. As an example the phase diagram for solid solution of BST is considered.

Keywords: ferroelectric; thin film; phase diagram; dielectric response

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

Свойства тонких эпитаксиальных пленок сегнетоэлектриков отличаются от свойств объемных образцов. Изменение сегнетоэлектрического состояния в наноразмерных пленках связывают с большими механическими напряжениями на границе пленка-подложка. Эти напряжения возникают вследствие несоответствия параметров решеток пленки и подложки, различия их коэффициентов теплового расширения и возникновения спонтанной деформации при фазовом переходе,

если пленка осаждается при температурах выше температуры фазового перехода. Наличие термоупругих напряжений может привести как к сдвигу температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в пленке, так и к изменению структуры низкосимметричных фаз. Большие деформации пленок могут приводить к образованию специфической доменной структуры и значительному увеличению спонтанной поляризации. Эффекты влияния деформаций на электрические и электромеханические свойства пленок интенсивно изучаются как теоретически, так и экспериментально.

Тонкие пленки BST технологически привлекательны из-за их особых сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических свойств. Свойства пленок существенно отличаются от свойств объемных образцов, поэтому теоретическое изучение является важным шагом на пути понимания их внутренних свойств. Построение феноменологической термодинамической модели тонкой пленки BST фик-

¹Широков Владимир Борисович, д-р физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник Южного научного центра РАН; e-mail: shirokov-vb@rambler.ru

²Калинчук Валерий Владимирович, д-р физ.-мат. наук, заведующий комплексным отделом механики, химии, физики и нанотехнологий Южного научного центра РАН; e-mail: kalin@ssc-ras.ru

³Юзюк Юрий Иванович, канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник Южного федерального университета; e-mail: yuzyuk@sfedu.ru

⁴Леманов Владислав Всеволодович, д-р физ.-мат. наук, заведующий отделом Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе РАН; e-mail: lemanov@rambler.ru

⁵Белянкова Татьяна Ивановна, канд. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник Южного научного центра РАН; e-mail: tbelen@math.sfedu.ru

сированной концентрации требует знания констант термодинамического потенциала. Для вычисления констант требуется большое количество экспериментального материала. Кристаллы стронция (ST) и титаната бария (BT) довольно хорошо изучены, имеется богатый экспериментальный материал, и для них найдены константы феноменологических потенциалов различных моделей (степеней). Знание потенциалов для ST и BT позволило построить феноменологические модели для пленок BT [1, 2] и ST [3]. Составы BST- x с промежуточной концентрацией не столь хорошо изучены. Имеется очень мало моделей для промежуточных концентраций. В частности, Ван и Апрау [4] построили фазовую диаграмму для монокристаллической эпитаксиальной пленки составов $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ и $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ на (001) кубической подложке.

1. Термодинамический потенциал тонкой пленки

Термодинамический потенциал феноменологической теории тонкой пленки построим на основе термодинамического потенциала для объемного образца. Пусть таким потенциалом будет $\Phi(p, \sigma)$ — потенциал Гиббса, где p — поляризация, σ — напряжение. Если внешними, заданными параметрами выступают деформации u (заданы геометрические размеры или зажатие), то следует перейти к потенциалу Гельмгольца $F(p, u) = \Phi(p, \sigma) + \sigma u$, где $\sigma = \sigma(u)$ находят-ся из условия

$$\frac{\partial \Phi(p, \sigma)}{\partial \sigma} + u = 0. \quad (1.1)$$

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

$$\frac{\partial F(p, u)}{\partial u} - \sigma = 0. \quad (1.2)$$

Уравнения (1.1) или (1.2) позволяют найти константы одного потенциала, если известны константы другого.

При отсутствии внешних сил ($\sigma = 0$) и при $p = 0$ деформации u всегда определяются существующим линейным расширением. Как явно видно из уравнения (1.1), это

приводит к тому, что в представлении потенциала Гиббса $\Phi(p, \sigma)$ должно присутствовать слагаемое вида $-\alpha_0 (T - T_a) \sigma$, где α_0 — коэффициент линейного расширения пленки, а T_a — температура, при которой спонтанные деформации отсутствуют или, иначе, это температура начала отсчета линейных размеров тела. В дальнейшем для начальной температуры примем значение $T_a = 0$.

Рассмотрим следующий потенциал Гельмгольца — потенциал феноменологической теории восьмой степени для кубического кристалла:

$$\begin{aligned} F = & \beta_{11}^u (\varphi_1^2 + \varphi_2^2 + \varphi_3^2) + \beta_{11}^u (\varphi_1^4 + \varphi_2^4 + \varphi_3^4) + \\ & + \beta_{12}^u (\varphi_1^2 \varphi_2^2 + \varphi_1^2 \varphi_3^2 + \varphi_2^2 \varphi_3^2) + \alpha_1^u (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) + \\ & + \alpha_{11}^u (p_1^4 + p_2^4 + p_3^4) + \alpha_{12}^u (p_1^2 p_2^2 + p_1^2 p_3^2 + p_2^2 p_3^2) + \\ & + G_6 + G_8 - t_{11}^u (\varphi_1^2 p_1^2 + \varphi_2^2 p_2^2 + \varphi_3^2 p_3^2) - \\ & - t_{12}^u [\varphi_1^2 (p_2^2 + p_3^2) + \varphi_2^2 (p_1^2 + p_3^2) + \varphi_3^2 (p_1^2 + p_2^2)] - \\ & - t_{44}^u (\varphi_2 \varphi_3 p_2 p_3 + \varphi_1 \varphi_3 p_1 p_3 + \varphi_1 \varphi_2 p_1 p_2) - \\ & - g_{11} (u_1 p_1^2 + u_2 p_2^2 + u_3 p_3^2) - \\ & - g_{12} [u_1 (p_2^2 + p_3^2) + u_2 (p_1^2 + p_3^2) + u_3 (p_1^2 + p_2^2)] - \\ & - g_{44} (u_4 p_2 p_3 + u_5 p_1 p_3 + u_6 p_1 p_2) + \\ & + \frac{1}{2} c_{11} (u_1^2 + u_2^2 + u_3^2) + c_{12} (u_1 u_2 + u_1 u_3 + u_2 u_3) + \\ & + \frac{1}{2} c_{44} (u_4^2 + u_5^2 + u_6^2) - \\ & - \alpha_0 T (c_{11} + 2c_{12}) (u_1 + u_2 + u_3), \quad (1.3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G_6 = & \alpha_{111} (p_1^6 + p_2^6 + p_3^6) + \alpha_{112} [p_1^4 (p_2^2 + p_3^2) + \\ & + p_2^4 (p_1^2 + p_3^2) + p_3^4 (p_1^2 + p_2^2)] + \alpha_{123} p_1^2 p_2^2 p_3^2, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G_8 = & \alpha_{1111} (p_1^8 + p_2^8 + p_3^8) + \alpha_{1112} [p_1^6 (p_2^2 + p_3^2) + \\ & + p_2^6 (p_1^2 + p_3^2) + p_3^6 (p_1^2 + p_2^2)] + \\ & + \alpha_{1122} (p_1^4 p_2^4 + p_1^4 p_3^4 + p_2^4 p_3^4) + \\ & + \alpha_{1123} (p_1^4 p_2^2 p_3^2 + p_1^2 p_2^4 p_3^2 + p_1^2 p_2^2 p_3^4). \end{aligned}$$

Здесь последнее слагаемое в потенциале F описывает линейное расширение кубического кристалла. Индексация деформаций u_i соответствует обозначениям Фойгта. Будем рассматривать однородную задачу и по аналогии с работой [1] пренебрежем механическим действием пленки на подложку. Это возможно в том случае, когда силы, действующие со стороны пленки на подложку, малы. Это соответствует случаю не очень больших толщин пленки и не слишком малых упругих модулей подложки по сравнению с упругими

модулями пленки. С другой стороны, пленка не должна быть очень тонкой, поскольку в этом случае начнет сказываться размерный эффект, не учитываемый в рассматриваемой модели. Кроме того, будем полагать, что внешнее поле отсутствует, то есть пленка представляет собой закороченный монокристалл.

Введем деформации пленки в плоскости подложки. Рассмотрим пленку, выращенную на (001) поверхности кубической подложки, которая не меняет своей симметрии во всей области рассматриваемых температур. Симметрия пленки будет состоять из общих элементов симметрии объемного кристалла и симметрии поверхности подложки. В случае кубической симметрии материала пленки последняя понижается до тетрагональной. Подложка на поверхности (001) определяет деформации пленки $u_1 = u_2 = u_s$, $u_6 = 0$. Они определяются симметрией подложки, начальной деформацией, связанной с процессом изготовления пленки, и линейным расширением подложки. Деформации u_3, u_4, u_5 , при отсутствии внешних сил находятся минимизацией (1.3) по этим переменным

$$\begin{aligned} u_3 = & \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}}\alpha_0 T - \frac{2c_{12}}{c_{11}}u_s + \frac{g_{12}}{c_{11}}(p_1^2 + p_2^2) + \\ & + \frac{g_{11}}{c_{11}}p_3^2 + \frac{b_{12}}{c_{11}}(\varphi_1^2 + \varphi_2^2) + \frac{b_{11}}{c_{11}}\varphi_3^2 = \\ = & \frac{s_{11} - s_{12}}{s_{11} + s_{12}}\alpha_0 T - \frac{2s_{12}}{s_{11} + s_{12}}u_s + \\ & + \left(Q_{12} - \frac{s_{12}(Q_{11} + Q_{12})}{s_{11} + s_{12}} \right) (p_1^2 + p_2^2) + \\ & + \left(Q_{11} - \frac{2s_{12}Q_{12}}{s_{11} + s_{12}} \right) p_3^2 + \\ & + \left(R_{12} - \frac{s_{12}(R_{11} + R_{12})}{s_{11} + s_{12}} \right) (\varphi_1^2 + \varphi_2^2) + \\ & + \left(R_{11} - \frac{2s_{12}R_{12}}{s_{11} + s_{12}} \right) \varphi_3^2, \quad (1.4) \end{aligned}$$

$$u_4 = \frac{g_{44}}{c_{44}}p_2p_3 + \frac{b_{44}}{c_{44}}\varphi_2\varphi_3 = Q_{44}p_2p_3 + R_{44}\varphi_2\varphi_3,$$

$$u_5 = \frac{g_{44}}{c_{44}}p_1p_3 + \frac{b_{44}}{c_{44}}\varphi_1\varphi_3 = Q_{44}p_1p_3 + R_{44}\varphi_1\varphi_3.$$

Подставив выражение (1.4) в формулу (1.3), получим следующий потенциал

$$\begin{aligned} G = & b_1(\varphi_1^2 + \varphi_2^2) + b_3\varphi_3^2 + a_1(p_1^2 + p_2^2) + \\ & + a_3p_3^2 + b_{11}(\varphi_1^4 + \varphi_2^4) + b_{33}\varphi_3^4 + b_{12}\varphi_1^2\varphi_2^2 + \\ & + b_{13}(\varphi_1^2 + \varphi_2^2)\varphi_3^2 - f_{11}(\varphi_1^2p_1^2 + \varphi_2^2p_2^2) - f_{33}\varphi_3^2p_3^2 - \\ & - f_{12}(\varphi_1^2p_2^2 + \varphi_2^2p_1^2) - f_{31}\varphi_3^2(p_1^2 + p_2^2) - \\ & - f_{13}(\varphi_1^2 + \varphi_2^2)p_3^2 - f_{66}\varphi_1\varphi_2p_1p_2 - \\ & - f_{44}(\varphi_1\varphi_3p_1p_3 + \varphi_2\varphi_3p_2p_3) + \\ & + a_{11}(p_1^4 + p_2^4) + a_{33}p_3^4 + a_{12}p_1^2p_2^2 + \\ & + a_{13}(p_1^2 + p_2^2)p_3^2 + G_6 + G_8. \quad (1.5) \end{aligned}$$

Связь коэффициентов полученного потенциала (1.5) с константами потенциалов $F(p, u)$ и $\Phi(p, \sigma)$ представляется в виде

$$\begin{aligned} a_1 = & a_1^u - \alpha_0 T g_{12} \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} - \\ & - \left(g_{11} + g_{12} \frac{c_{11} - 2c_{12}}{c_{11}} \right) u_s = \\ = & a_1^\sigma - \frac{Q_{11} + Q_{12}}{s_{11} + s_{12}} (u_s - \alpha_0 T), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_3 = & a_1^u - \alpha_0 T g_{11} \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} - \\ & - 2 \left(g_{12} - g_{11} \frac{c_{12}}{c_{11}} \right) u_s = \\ = & a_1^\sigma - \frac{2Q_{12}}{s_{11} + s_{12}} (u_s - \alpha_0 T), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_{11} = & a_{11}^u - \frac{g_{12}^2}{2c_{11}} = \\ = & a_{11}^\sigma + \frac{(Q_{11}^2 + Q_{12}^2)s_{11} - 2Q_{11}Q_{12}s_{12}}{2(s_{11}^2 - s_{12}^2)}, \end{aligned}$$

$$a_{33} = a_{11}^u - \frac{g_{11}^2}{2c_{11}} = a_{11}^\sigma + \frac{Q_{12}^2}{s_{11} + s_{12}},$$

$$\begin{aligned} a_{12} = & a_{12}^u - \frac{g_{12}^2}{c_{11}} = \\ = & a_{12}^\sigma + \frac{(Q_{11}^2 + Q_{12}^2)s_{12} - 2Q_{11}Q_{12}s_{11}}{(s_{11}^2 - s_{12}^2)} + \frac{Q_{44}^2}{2s_{44}}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_{13} = & a_{12}^u - \frac{g_{11}g_{12}}{c_{11}} - \frac{g_{44}^2}{2c_{44}} = \\ = & a_{12}^\sigma + \frac{Q_{12}(Q_{11} + Q_{12})}{s_{11} + s_{12}} + \frac{Q_{44}^2}{2s_{44}}. \quad (1.6) \end{aligned}$$

$$b_1 = b_1^u - \alpha_0 T b_{12} \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} - \left(b_{11} + b_{12} \frac{c_{11} - 2c_{12}}{c_{11}} \right) u_S = b_1^\sigma - \frac{R_{11} + R_{12}}{s_{11} + s_{12}} (u_S - \alpha_0 T),$$

$$b_3 = b_1^u - \alpha_0 T b_{11} \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} - 2 \left(b_{12} - b_{11} \frac{c_{12}}{c_{11}} \right) u_S = b_1^\sigma - \frac{2R_{12}}{s_{11} + s_{12}} (u_S - \alpha_0 T),$$

$$b_{11} = b_{11}^u - \frac{b_{12}^2}{2c_{11}} = b_{11}^\sigma + \frac{(R_{11}^2 + R_{12}^2)s_{11} - 2R_{11}R_{12}s_{12}}{2(s_{11}^2 - s_{12}^2)},$$

$$b_{33} = b_{11}^u - \frac{b_{11}^2}{2c_{11}} = b_{11}^\sigma + \frac{R_{12}^2}{s_{11} + s_{12}},$$

$$b_{12} = b_{12}^u - \frac{b_{12}^2}{c_{11}} = b_{12}^\sigma + \frac{(R_{11}^2 + R_{12}^2)s_{12} - 2R_{11}R_{12}s_{11}}{(s_{11}^2 - s_{12}^2)} + \frac{R_{44}^2}{2s_{44}},$$

$$b_{13} = b_{12}^u - \frac{b_{11}b_{12}}{c_{11}} - \frac{b_{44}^2}{2c_{44}} = b_{12}^\sigma + \frac{R_{12}(R_{11} + R_{12})}{s_{11} + s_{12}} + \frac{R_{44}^2}{2s_{44}}. \quad (1.7)$$

$$f_{11} = t_{11}^u + \frac{b_{12}g_{12}}{c_{11}} = t_{11}^\sigma - \left((R_{11}Q_{11} + R_{12}Q_{12})s_{11} - (R_{12}Q_{11} + R_{11}Q_{12})s_{12} \right) (s_{11}^2 - s_{12}^2)^{-1},$$

$$f_{33} = t_{11}^u + \frac{b_{11}g_{11}}{c_{11}} = t_{11}^\sigma - \frac{2R_{12}Q_{12}}{s_{11} + s_{12}},$$

$$f_{12} = t_{12}^u + \frac{b_{12}g_{12}}{c_{11}} = t_{12}^\sigma - \left((R_{11}Q_{12} + R_{12}Q_{11})s_{11} - (R_{11}Q_{11} + R_{12}Q_{12})s_{12} \right) (s_{11}^2 - s_{12}^2)^{-1},$$

$$f_{13} = t_{12}^u + \frac{b_{12}g_{11}}{c_{11}} = t_{12}^\sigma - \frac{(R_{11} + R_{12})Q_{12}}{s_{11} + s_{12}},$$

$$f_{31} = t_{12}^u + \frac{b_{11}g_{12}}{c_{11}} = t_{12}^\sigma - \frac{R_{12}(Q_{11} + Q_{12})}{s_{11} + s_{12}},$$

$$f_{44} = t_{44}^u + \frac{b_{44}g_{44}}{c_{44}} = t_{44}^\sigma,$$

$$f_{66} = t_{44}^u = t_{44}^\sigma - \frac{R_{44}Q_{44}}{s_{44}}. \quad (1.8)$$

Так как из представления (1.4) следует, что $u \sim p^2$, то коэффициенты в G_6 и G_8 при подстановке представления (1.4) в формулу (1.3) не меняются.

Выражения (1.7)–(1.8) не отличаются от полученных в [1, 3], за исключением того, что в настоящей работе явно выделено слагаемое, соответствующее линейному расширению пленки, так что упругая деформация пленки в плоскости равна $u_m = u_s - \alpha_0 T$. Деформация u_s состоит из начальной деформации u_0 и деформации пленки из-за линейного расширения подложки. Начальная деформация появляется в результате несоответствия параметров кристаллической решетки свободной пленки и подложки при температуре нанесения. Если при температуре нанесения пленки T_0 параметры решетки c (по нормали к плоскости пленки) и a (в плоскости пленки) не совпадают, то пленка синтезируется в напряженном состоянии с начальной деформацией в плоскости пленки $u_0 = \frac{a-a_0}{a_0}$, где a — параметр решетки пленки при температуре напыления T_0 , a_0 — параметр решетки кубического объемного кристалла. С учетом представления (1.4) для начальной деформации u_0 имеем следующее выражение

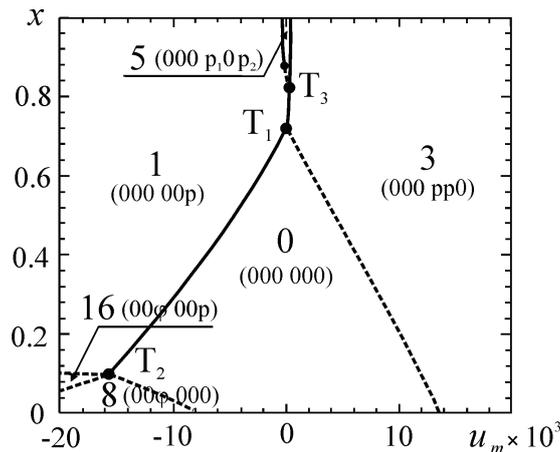
$$u_0 \approx \frac{c_{11}}{c_{11} + 2c_{12}} \frac{a - c}{c} = \frac{s_{11} + s_{12}}{s_{11} - s_{12}} \frac{a - c}{c}, \quad (1.9)$$

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

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

где $b|_T$ — параметр решетки подложки при температуре T , α_S — коэффициент линейного расширения подложки. Тогда деформация пленки в плоскости определяется выражением

$$u_s = \frac{a - a_0}{a_0} = \frac{a_0(1 + \alpha_0 T_0 + u_0) + \Delta - a_0}{a_0} = \alpha_0 T_0 + u_0 + \frac{b_0}{a_0} \alpha_S (T - T_0). \quad (1.10)$$



Фазовая $x - u_m$ диаграмма твердого раствора BST для температуры $T = 300$ К. Штриховые линии — линии переходов второго рода, сплошные — первого. Координаты N-фазных точек T_1 : ($u_m=0, x=0,72$), T_2 : ($u_m=-15,7, x=0,1$) и T_3 : ($u_m=0,26, x=0,081$). Нумерация фаз по таблице

Таким образом, множитель ($u_s - \alpha_0 T$) из представления (1.7)–(1.8), равный упругой деформации пленки в плоскости, имеет вид

$$u_m = u_s - \alpha_0 T = u_0 - \left(\alpha_0 - \frac{b_0}{a_0} \alpha_S\right)(T - T_0). \quad (1.11)$$

Для построения фазовой диаграммы выражение (1.11) необходимо подставить в представление (1.7)–(1.8). Однако при такой операции в это представление будут входить параметры подложки, следовательно, фазовая диаграмма $T - u_0$ будет зависеть от материала подложки. В связи с этим обстоятельством целесообразно, как это обычно делают, строить фазовую диаграмму в координатах $T - u_m$. Тогда соотношение (1.11) для каждой конкретной пленки и определенной подложки будет давать уравнение линии в плоскости $T - u_m$, которая является линией термодинамического пути конкретного интерфейса (пленка-подложка) на фазовой диаграмме. Коэффициент при T мал из-за малости коэффициентов линейных расширений ($\sim 10^{-5}$), поэтому эта линия будет идти с большим наклоном, определяемым уравнением (1.11).

2. Низкосимметричные фазы тонкой пленки

Вынужденная деформация в плоскости с нормалью вдоль тетрагональной оси приводит к понижению симметрии от кубической $R\bar{3}m$ до тетрагональной $R4/mmm$. Понижение симметрии приводит к расщеплению

каждого из трехмерных неприводимых представлений, по которым преобразуются параметры порядка кубической группы объемного образца, на двух и одномерные представления. Симметричный анализ допустимых низкосимметричных фаз гетероструктуры дает 33 фазы, исключая парафазу, из всех 26 низкосимметричных фаз объемного кристалла, возможных с этими двумя параметрами порядка. Полный список низкосимметричных фаз приведен в таблице, где также даны обозначения для фаз из литературы. Отметим, что в [3] фаза 15 ($\varphi\varphi 0$ pp0) считается эквивалентной фазе 17 ($\varphi\varphi 0$ p-p0).

3. Фазовые состояния тонких пленок BST

Все дальнейшие рассуждения строятся на основе исследования потенциала (1.5), (1.7)–(1.8) с константами для твердого раствора BST из [5]. Фазовая $x - u_m$ диаграмма твердого раствора BST для температуры $T = 300$ К приведена на рисунке. На диаграмме присутствуют пять низкосимметричных фаз и три мультифазные точки: две трехфазные T_1 : ($u_m = 0, x = 0,72$), T_3 : ($u_m = 0,26, x = 0,081$) и одна четырехфазная T_2 : ($u_m = -15,7, x = 0,1$). В области малых u_m -деформаций выше точки T_1 расположена фаза 5 ($000 p_1 0 p_2$) с наклонным к плоскости пленки направлением вектора полной поляризации. Слева от точки T_1 расположена фаза 1 (c -фаза по [1]) с поляризацией, направленной по нормали к плоскости. Справа — фаза 3 (000 pp0) (aa -фаза по [6])

Симметрия низкосимметричных фаз и структура параметров порядка $R_{25} \oplus \Gamma_{15}$ при действии одноосного давления на плоскость (001) (вдоль оси четвертого порядка)

Номер фазы	Параметр порядка $\varphi \oplus p$	Группа симметрии	Обозначения согласно [1, 3]	Обозначения согласно [6]
0	(000 000)	$D_{4h}^1 = P4/mmm(N123)$	HT	T^P
1	(000 00p)	$C_{4v}^1 = P4mm(N99)$	FTI, c	T_1^F
2	(000 0p0)	$C_{2v}^1 = Pmm2(N25)$	a	O_1^F
3	(000 pp0)	$C_{2v}^{14} = Amm2(N38)$	FOI, aa	O_2^F
4	(000 p ₁ p ₁ p ₂)	$C_s^3 = Cm(N8)$	r	
5	(000 p ₁ 0p ₂)	$C_s^1 = Pm(N6)$	ac	
6	(000 p ₁ p ₂ 0)	$C_s^1 = Pm(N6)$		
7	(000 p ₁ p ₂ p ₃)	$C_1 = P1(N1)$		
8	(00 φ 000)	$D_{4h}^{18} = I4/mcm(N140)$	ST	T^S
9	(φ 00 000)	$D_{2h}^{23} = Fmmm(N69)$	SO	O_1^S
10	($\varphi\varphi$ 0 000)	$D_{2h}^{28} = Imcm(N74)$		O_2^S
11	($\varphi_1\varphi_1\varphi_2$ 000)	$C_{2h}^6 = C2/c(N15)$		
12	(φ_1 0 φ_2 000)	$C_{2h}^3 = C2/m(N12)$		
13	($\varphi_1\varphi_2$ 0 000)	$C_{2h}^3 = C2/m(N12)$		
14	($\varphi_1\varphi_2\varphi_3$ 000)	$C_i = Pi(N2)$		
15	($\varphi\varphi$ 0 pp0)	$C_{2v}^{22} = Ima2(N46)$	FOIV	O_6^F
16	(00 φ 00p)	$C_{4v}^{10} = I4cm(N108)$	FTII	T_2^F
17	($\varphi\varphi$ 0 p-p0)	$C_{2v}^{20} = Imm2(N44)$	FOIV	
18	(00 φ pp0)	$C_{2v}^{22} = Ima2(N46)$	FOIII	O_5^F
19	(φ 00 p00)	$C_{2v}^{18} = Fmm2(N42)$		
20	(00 φ 0p0)	$C_{2v}^{18} = Fmm2(N42)$		O_4^F
21	(φ 00 0p0)	$C_{2v}^{18} = Fmm2(N42)$	FOII	O_3^F
22	(φ 00 00p)	$C_{2v}^{18} = Fmm2(N42)$		
23	($\varphi\varphi$ 0 00p)	$C_{2v}^{22} = Ima2(N46)$		
24	(00 φ p ₁ p ₂ 0)	$C_s^3 = Cm(N8)$		
25	(0 $\varphi_1\varphi_2$ p00)	$C_2^3 = C2(N5)$		
26	($\varphi - \varphi$ 0 p ₁ p ₁ p ₂)	$C_s^3 = Cm(N8)$		
27	(φ 00 0p ₁ p ₂)	$C_s^3 = Cm(N8)$		
28	($\varphi_1\varphi_2$ 0 00p)	$C_2^3 = C2(N5)$		
29	($\varphi_1\varphi_1\varphi_2$ p-p0)	$C_2^3 = C2(N5)$		
30	($\varphi_1\varphi_1\varphi_2$ p ₁ p ₁ p ₂)	$C_s^4 = C_c(N9)$		
31	(0 $\varphi_1\varphi_2$ 0p ₁ p ₂)	$C_s^3 = Cm(N8)$		
32	($\varphi_1\varphi_2$ 0 p ₁ p ₂ 0)	$C_s^3 = Cm(N8)$		
33	($\varphi_1\varphi_2\varphi_3$ p ₁ p ₂ p ₃)	$C_1 = P1(N1)$		

с направлением поляризации вдоль диагонали плоскости пленки. Эти фазы определены разными знаками u_m -деформации, то есть разными подложками. Область диаграммы с $x > 0,6$ соответствует большинству практически важных устройств, реализованных на BST-пленках.

При малых концентрациях ST появление новых фаз при комнатной температуре, как это следует из рисунка, возможно при больших u_m -деформациях. Справа по-прежнему расположена сегнетоэлектрическая фаза 3 (000 pp0) с поляризацией в плоскости пленки. В левой нижней части диаграммы появляется фаза 8 (00 φ 000) с ротационным параметром порядка φ , соответствующая низкосимметричной фазе чистого объемного ST-образца. Левее точки T_2 здесь расположена фаза 16 (00 φ 00p) со смешанным параметром порядка φ и p , с направлением компонент обоих параметров порядка вдоль нормали к плоскости пленки.

Заключение

Для построения феноменологического потенциала твердого раствора (1.1) использованы потенциалы концевых компонент ($x = 0, 1$). Поэтому пределы применимости предложенного подхода обусловлены прежде всего пределами применимости исходных потенциалов. Метод построения потенциала F основан на макроскопической теории упругости и геометрическом совмещении решеток. Если замещение атомов в твердом растворе будет приводить только к геометрическим искажениям, сопровождающимся не химическими превращениями, а макроскопической упругой деформацией, то есть все основания полагать, что такой твердый раствор можно описать примененным здесь методом. Химически изоморфное замещение Ba на Sr в твердом растворе BST как раз и есть такое замещение.

Использование потенциала твердого раствора для построения феноменологической теории тонких пленок имеет те же пределы применимости, что и в [1]. Для этого, с одной стороны, пленка должна быть достаточно тонкой, чтобы вынужденные деформации в ней были однородными, а с другой не должна быть слишком тонкой, чтобы не сказывались размерные эффекты. Исходя из эксперимента, толщина пленки должна быть больше 70 нм. Так же, как и в [1], развитая здесь модель описывает только однодоменные состояния для закороченной пленки.

Литература

1. *Pertsev N. A., Zembiglotov A. G., Tagantsev A. K.* Effect of Mechanical Boundary Conditions on Phase Diagrams of Epitaxial Ferroelectric Thin Films // *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 80. P. 1988–1991.
2. *Pertsev N. A., Zembiglotov A. G., Tagantsev A. K.* Equilibrium states and phase transitions in epitaxial ferroelectric thin films // *Ferroelectrics.* 1999. Vol. 223. P. 79–90.
3. *Pertsev N. A., Tagantsev A. K., Setter N.* Phase transitions and strain-induced ferroelectricity in SrTiO₃ epitaxial thin films // *Phys. Rev. B.* 2000. Vol. 61. P. 825–829; Erratum: *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 65. P. 219901–219901.
4. *Ban Z.-G., Alpay S. P.* Phase diagrams and dielectric response of epitaxial barium strontium titanate films: A theoretical analysis // *J. of App. Phys.* 2002. Vol. 91. P. 9288–9296.
5. *Shirokov V. B., Yuzyuk Yu. I., Dkhil B., Lemanov V. V.* Phenomenological theory of phase transitions in epitaxial Ba_xSr_{1-x}TiO₃ thin films // *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 79. P. 144118-1–144118-8.
6. *Li Y. L., Choudhury S., Haeni J. H., Biegalski M. D., Vasudevarao A., Sharan A., Ma H. Z., Levy J., Gopalan V., Trolier-McKinstry S., Schlom D. G., Jia Q. X., Chen L. Q.* Phase transitions and domain structures in strained pseudocubic (100) SrTiO₃ thin films // *Physical Review B.* 2006. Vol. 73. Iss. 18. P.184112-1–184112-13.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, тонкие пленки, фазовая диаграмма, диэлектрические свойства

Статья поступила 14 декабря 2010 г.

Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Москва

© Широков В. Б., Калинин В. В., Юзюк Ю. И., Леманов В. В., Белянкова Т. И., 2010