

Модель размерного эффекта в тонкой сегнетоэлектрической пленке в условиях фазового перехода

© С.П. Зубко

Санкт-Петербургский электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: spzubko@gmail.com

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 15 мая 2010 г.)

Рассмотрены размерные эффекты в тонких пленках сегнетоэлектриков типа смещения. Предложена модель зависимости спонтанной поляризации и температуры фазового перехода от толщины пленки.

Широкое использование тонких сегнетоэлектрических слоев (толщиной менее ста нанометров) в устройствах сегнетоэлектрической памяти (FeRAM) диктует необходимость разработки модельного описания их диэлектрических свойств. При использовании тонких пленок сегнетоэлектриков необходимо учитывать зависимость их свойств от размеров образца.

Зависимость свойств тонкой пленки от ее толщины можно объяснить влиянием двух факторов: корреляционным эффектом (будем называть его размерным эффектом) и механическими напряжениями, существующими в тонкой пленке [1,2].

Сегнетоэлектрическая поляризация не может быть изменена на расстоянии, меньшем, чем корреляционный радиус, что приводит к возникновению размерного эффекта. Пространственное распределение спонтанной поляризации P в сегнетоэлектрическом слое с учетом ее пространственной корреляции является решением уравнения, полученного из разложения свободной энергии в ряд по степеням поляризации Гинзбурга–Девоншира,

$$-2\lambda \frac{d^2 P(x)}{dx^2} + a(T)P(x) + bP(x)^3 = 0, \quad (1)$$

где λ — корреляционный параметр материала (в общем случае λ является тензором четвертого ранга), x — пространственная координата (рис. 1, *a*), $a(T) = \alpha_T(T - T_C)$ и b — коэффициенты разложения Ландау (для BaTiO_3 $T_C = 395 \text{ K}$, $\alpha_T = 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $b = 3.95 \cdot 10^{22} \text{ } \mu\text{m}^2/\text{V}^2$). Знак коэффициента b связан с родом фазового перехода и в силу того, что значение коэффициента и род фазового перехода в тонких пленках BaTiO_3 в последнее время активно обсуждаются [3–6] требует дополнительного анализа). Так же как и в работе [1], мы рассматриваем пленки BaTiO_3 толщиной 50, 100 и 300 nm. Будем полагать, что вектор поляризации параллелен плоскости пленки (рис. 1, *b*), тогда в расчетах можно использовать корреляционный параметр λ_3 [2] (ориентация вектора поляризации относительно плоскости пленки требует дополнительных обсуждений). При такой ориентации вектора поляризации не возникает деполаризующего поля и не происходит разбиения образца на домены. Пространственная корреляция поляризации и соответственно корреляционный радиус определяются жесткостью подрешеток титана и кислорода. Корреляционный

радиус при выбранной ориентации вектора поляризации $\rho_l(T) = \sqrt{\varepsilon(T)\lambda_3}$ существенно меньше, чем для случая, когда вектор поляризации ориентирован нормально относительно плоскости пленки $\rho_l(T) = \sqrt{\varepsilon(T)\lambda_1}$, ввиду того, что жесткость подрешеток по отношению к сжатию и растяжению много больше, чем по отношению к сдвиговым деформациям.

В плоскопараллельной структуре вид распределения поляризации в слое определяется условиями на границе раздела слоя и электродов. Нарушение кристаллической решетки на границе приводит к „блокировке“ поляризации на границе слоя сегнетоэлектрика (поляризация обращается в нуль на границе раздела), что проиллюстрировано на рис. 1, *a*, и соответствует симметричному распределению поляризации в поперечном сечении пленки. Граничные условия, которые соответствуют такой ситуации, имеют вид

$$P(x)|_{x=\pm d/2} = 0. \quad (2)$$

Симметричность распределения позволяет нам анализировать только половину структуры при $x = 0, \dots, d/2$ (заштрихованная область на рис. 1, *a*), что также соответствует структуре, экспериментально исследованной в работе [1].

Поведение поляризации в точке $x = 0$ соответствует реализации так называемых свободных граничных усло-

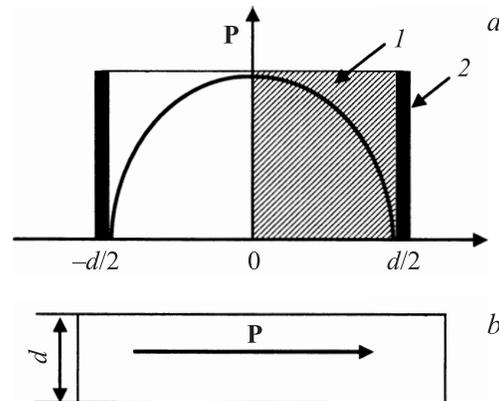


Рис. 1. Распределение поляризации в сегнетоэлектрической структуре. (1 — сегнетоэлектрическая пленка, 2 — электрод) (a) и ориентация вектора поляризации (b).

вий [2]

$$\left. \frac{dP(x)}{dx} \right|_{x=0} = 0. \quad (3)$$

Воспользуемся самым простым представлением решения уравнения (1) в виде разложения

$$P(x) = P_0 + P_2x^2 + P_4x^4 + \dots \quad (4)$$

Подставляя (4) в (1), получим

$$\begin{aligned} -2\lambda_3 P_2 - 12\lambda_3 P_4 x^2 + aP_0 + aP_2 x^2 + aP_4 x^4 \\ + bP_0^3 + 3bP_0^2 P_2 x^2 + 3bP_0^2 P_4 x^4 \\ + 3bP_0 P_2^2 x^4 + \dots = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Для того чтобы исключить члены при P_2 и P_4 из (5), приравняем к нулю коэффициенты при одинаковых степенях x

$$n = 2: \quad -12\lambda_3 P_4 + aP_2 + 3bP_0^2 P_2 = 0. \quad (6)$$

После некоторых простых преобразований получим

$$P_2 = \frac{1}{2\lambda_3} (a + bP_0^2) P_0, \quad (7)$$

$$P_4 = \frac{1}{2\lambda_3} (a + 3bP_0^2) (a + bP_0^2) P_0. \quad (8)$$

Подстановка (7) и (8) в (5) позволяет переписать (4) в виде

$$\begin{aligned} P(x, T) = P_0 + \frac{1}{4\lambda_3} (a(T) + bP_0^2) P_0 x^2 \\ + \frac{1}{24(2\lambda_3)^2} (a(T) + 3bP_0^2) (a(T) + bP_0^2) P_0 x^4. \end{aligned} \quad (9)$$

Поляризация в форме (9) отвечает граничным условиям (2) и (3).

Используя граничные условия (2), запишем

$$\begin{aligned} P_0^4 + \frac{4a(T) + 12q}{3b} P_0^2(T) \\ + \frac{a(T)^2 + 12qa(T) + 24q^2}{3b^2} = 0, \end{aligned} \quad (10)$$

где

$$q = \lambda_3/d^2. \quad (11)$$

Нетривиальным решением (9) является выражение

$$\begin{aligned} P_0(T) = \\ \pm \sqrt{-\frac{2}{3} \frac{a(T)}{b} - 2 \frac{q}{b} - \sqrt{\frac{1}{9} \left(\frac{a(T)}{b} \right)^2 - \frac{4}{3} \frac{qa(T)}{b^2} - 4 \frac{q^2}{b^2}}}. \end{aligned} \quad (12)$$

Для $d \rightarrow \infty$ (объемный образец) уравнение (12) сводится к обычному уравнению для спонтанной поляризации

$$P_0(T) = \pm \sqrt{-\frac{a(T)}{b}}. \quad (13)$$

Таким образом, окончательно выражение для спонтанной поляризации как функции температуры и координаты имеет вид

$$\begin{aligned} P(x, T) = P_0(T) + \frac{1}{2qd^2} (a(T) + bP_0^2(T)) P_0(T) x^2 \\ + \frac{1}{24q^2 d^4} (a(T) + 3bP_0^2(T)) (a(T) + bP_0^2(T)) P_0(T) x^4. \end{aligned} \quad (14)$$

Таким образом, выражение (14) позволяет учесть зависимость спонтанной поляризации как от температуры, так и от толщины пленки. Как показал расчет по формуле (14), температурные зависимости спонтанной поляризации для пленок разной толщины (50, 100 и 300 nm) практически не различаются (они представлены одной кривой на рис. 2). Это обстоятельство является следствием малости корреляционного параметра λ_3 и свидетельствует о том, что при выбранных толщинах пленки размерный эффект не появляется.

Так как температура Кюри является точкой на оси температур, в которой исчезает спонтанная поляризация, можем определить ее из решения уравнения (10). Поляризация „выключается“, если выполняется следующее условие:

$$a(T)^2 + 12qa(T) + 24q^2 = 0. \quad (15)$$

Таким образом, из (15)

$$T_C^* = T_C - \frac{10\lambda_3}{\alpha_T(2d)^2}, \quad (16)$$

где T_C — температура фазового перехода в объемном материале (в расчетах использовались $T_C = 395$ К, $\lambda_3 \cong 10^{-8} \mu\text{m}^2$).

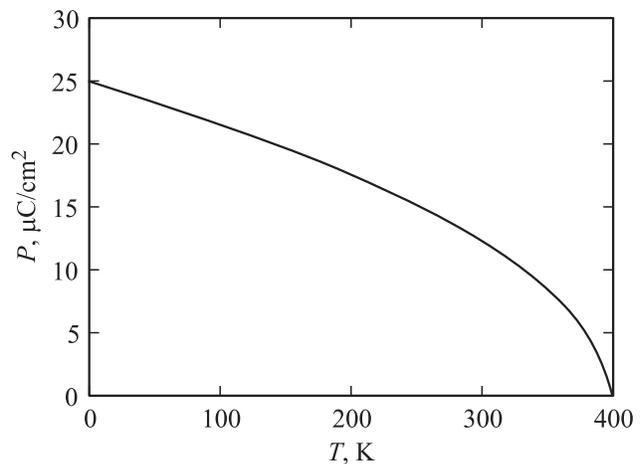


Рис. 2. Температурная зависимость спонтанной поляризации пленки.

Зависимость температуры Кюри от толщины пленки в соответствии с (16) приведена на рис. 3. Зависимость на рис. 3 имеет две области: 1) при малых значениях толщины температура Кюри сильно зависит от толщины (размерный эффект); 2) T_C практически не зависит от толщины и соответствует объемному материалу (отсутствию размерного эффекта). Критическая величина толщины, которая разделяет эти две области, как раз и соответствует корреляционному радиусу. Как видно из рис. 3, размерный эффект возникает при толщинах порядка 40 nm (в случае ориентации вектора поляризации перпендикулярно плоскости пленки корреляционный параметр имеет большее значение и размерный эффект возникает при больших толщинах, порядка 100 nm [2]). Таким образом, размерный эффект приводит к деградации спонтанной поляризации (и соответственно диэлектрической проницаемости) и уменьшению температуры Кюри с уменьшением толщины пленки при толщинах пленки, меньших корреляционного радиуса. Однако мера влияния размерного эффекта определяется ориентацией вектора поляризации относительно плоскости пленки.

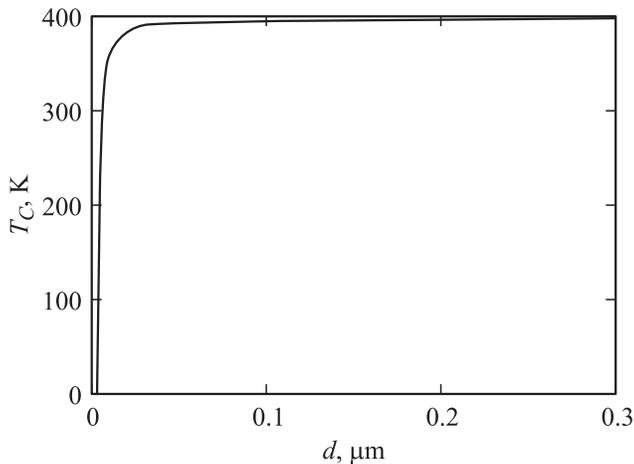


Рис. 3. Температура Кюри в зависимости от толщины пленки.

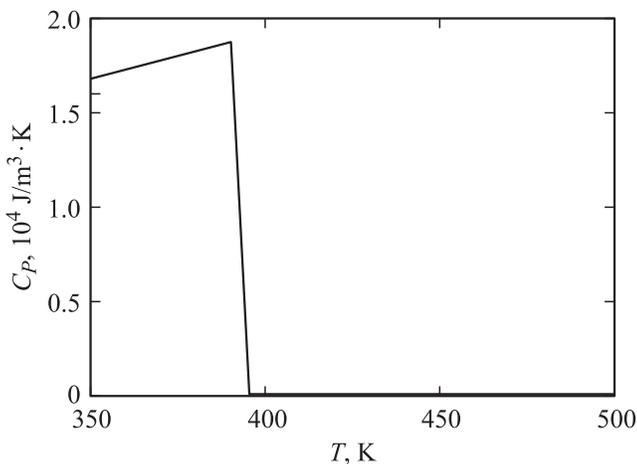


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости пленки.

Для рассматриваемых пленочных структур влияние размерного эффекта, связанного с корреляцией спонтанной поляризации, можно исключить из рассмотрения.

Зная поляризацию, можем найти теплоемкость и энтропию, для чего используем объемную плотность свободной энергии [7]

$$F(x, T) = \frac{1}{\epsilon_0} \left[\frac{1}{2} a(T)P(x, T)^2 + \frac{1}{4} bP(x, T)^4 + 2\lambda_3 (dP(x, T)/dx)^2 \right].$$

Усредним объемную плотность свободной энергии $F(x, T)$ по толщине пленки

$$W(T) = \frac{1}{d} \int_0^d F(x, T) dx.$$

Теплоемкость является второй производной от усредненной плотности свободной энергии $W(T)$

$$C_p(T) = -T \frac{d^2 W(T)}{dT^2}. \tag{17}$$

Соответственно энтропия фазового перехода

$$\Delta S = \int_0^{T_C} C_p(T) dT/T. \tag{18}$$

Для выбранных толщин пленок теплоемкость не зависит от толщины (рис. 4). Однако в работе [1] по результатам обработки экспериментально измеренных температурных зависимостей теплоемкости для пленок BaTiO₃ толщиной 50, 100 и 300 nm установлено, что в них происходит сдвиг температуры фазового перехода, причем с уменьшением толщины пленки температура перехода увеличивается, что является следствием действия в пленке механических напряжений, растягивающих ее. Анализ влияния размерного эффекта на такие структуры, результаты которого приведены выше, подтверждает выводы, сделанные в работе [1].

Теоретические и экспериментальные исследования, представленные в ряде работ [8–10], посвященных исследованию влияния механических напряжений на свойства сегнетоэлектрических тонких пленок, показали, что расогласование постоянных решеток пленки и подложки, приводящее к растяжению пленки, приводит к увеличению температуры Кюри при уменьшении толщины пленки.

Исходя из этих соображений в предположении, что пленки BaTiO₃ растянуты за счет механических напряжений, были скорректированы значения температуры Кюри материала (не зависящей от толщины пленки). Рассчитанные по формулам (14) и (17) температурные зависимости спонтанной поляризации и теплоемкости

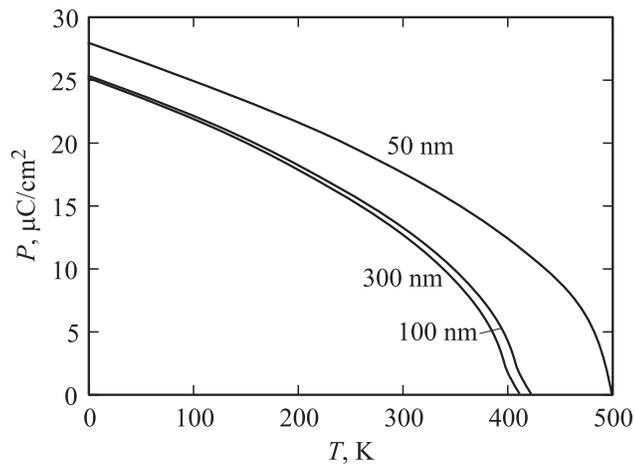


Рис. 5. Температурная зависимость спонтанной поляризации механически напряженной пленки.

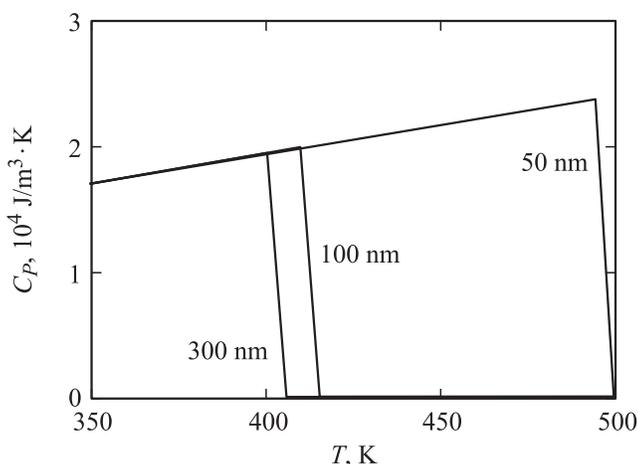


Рис. 6. Температурная зависимость теплоемкости механически напряженной пленки.

для таких пленок со скорректированными с учетом остаточных деформаций значениями температуры Кюри [1] представлены на рис. 5 и 6 соответственно. Значения спонтанной поляризации при $T \rightarrow 0$ приведены в таблице.

В таблице также представлены значения температуры Кюри и результаты расчета энтропии фазового

Величины температуры Кюри, спонтанной поляризации и энтропии фазового перехода в зависимости от толщины пленки BaTiO_3 , рассчитанные по уравнениям (12) и (18) и полученные из данных экспериментальных исследований [1]

$h, \mu\text{m}$	T_c, K	$P(x, 0), \mu\text{C}/\text{cm}^2$		$\Delta S, 10^4 \text{ J}/\text{m}^3 \cdot \text{K}$	
		[1]	(12)	[1]	(18)
0.30	401	24	25	2.00	1.94
0.10	412	23	26	1.90	1.99
0.05	499	27	28	2.40	2.40

перехода по уравнениям (14) и (18). Как видно из данных таблицы, они находятся в хорошем соответствии с экспериментальными результатами, полученными в работе [1].

Таким образом, предложена простая модель зависимости спонтанной поляризации от температуры и толщины пленки. Эта модель должна явиться удобным инструментом для вычисления теплоемкости и давать информацию о фазовом переходе и диэлектрических свойствах тонких сегнетоэлектрических пленок. Однако необходимо учитывать, что при ориентации вектора поляризации вдоль плоскости пленки на спонтанную поляризацию и температуру Кюри при толщинах пленки более 40 nm доминирующее влияние оказывают не корреляционные эффекты, а механические напряжения.

Автор признателен О.Г. Вендику за инициацию интереса к данной проблеме и полезные дискуссии в процессе ее решения, а также Б.А. Струкову за предоставленные материалы.

Список литературы

- [1] С.Т. Давитадзе, Б.А. Струков, Д.В. Высоцкий, В.В. Леманов, С.Г. Шульман, Y. Uesu, S. Asanuma. ФТТ **50**, 2206 (2008).
- [2] О.Г. Вендик, С.П. Зубко. Кристаллография **49**, 1144 (2004).
- [3] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, A.K. Tagantsev. Ferroelectrics **223**, 79 (1999).
- [4] V.B. Shirokov, Yu.I. Yuzyuk, B. Dkhil, V.V. Lemanov. Phys. Rev. B **75**, 224 116 (2007).
- [5] Y.L. Li, L.E. Cross, L.Q. Chen. J. Appl. Phys. **98**, 064 101 (2005).
- [6] Y.L. Wang, A.K. Tagantsev, D. Damjanovic, N. Setter, V.K. Yarmarkin, A.I. Sokolov, I.A. Lukyanchuk. J. Appl. Phys. **101**, 104 115 (2007).
- [7] О.Г. Вендик, Л.Т. Тер-Мартirosян. ФТТ **36**, 3343 (1994).
- [8] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, S. Hoffman, E. Waser, A.K. Tagantsev. J. Appl. Phys. **85**, 1698 (1999).
- [9] N.A. Pertsev, A.K. Tagantsev, N. Setter. Phys. Rev. B **61**, R 825 (2000).
- [10] L.W. Chang, M. McMillen, F.D. Morrison, J.F. Scott, J.M. Gregg. Appl. Phys. Lett. **93**, 132 904 (2008).