

Эффективные диэлектрические и пьезоэлектрические константы поликристаллических сегнетоэлектрических тонких пленок

© Н.А. Перцев^{*,***}, А.Г. Зембильготов^{**,**}, Р. Вазер^{***}

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

** Санкт-Петербургский государственный технический университет, 195251 Санкт-Петербург, Россия

*** Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, RWTH Aachen, D-52056 Aachen, Germany

E-mail: pertsev@domain.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 3 июня 1998 г.)

Усредненные диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие константы поликристаллических тонких пленок титаната бария и титаната свинца теоретически рассчитываются с помощью модернизированного метода эффективной среды, в полной мере учитывающего пьезоэлектрические взаимодействия между кристаллитами. Рассматриваются пленки с кристаллической текстурой *c*- или *a*-типа, порождаемой механическим взаимодействием с подложкой в процессе перехода пленки в сегнетоэлектрическое состояние при охлаждении гетероструктуры. Описываются зависимости эффективных материальных констант текстурированных пленок от величины остаточной макроскопической поляризации пленки. Анализируется влияние двумерного зажатия пленки на толстой подложке на результаты экспериментальных измерений диэлектрических и пьезоэлектрических констант.

В настоящее время материальные системы, включающие в себя сегнетоэлектрические тонкие пленки, выращенные на подложках с металлизированной поверхностью, представляют собой один из важнейших классов гетероструктур [1]. Практические применения таких систем основаны на высокой диэлектрической проницаемости и больших значениях пьезоэлектрических модулей сегнетоэлектрических пленок [2,3]. Экспериментальные исследования физических свойств пленок большей частью проводятся на образцах, имеющих поликристаллическую структуру. В связи с этим возобновился интерес к теоретическим расчетам эффективных диэлектрических постоянных и пьезоэлектрических коэффициентов поликристаллических сегнетоэлектриков.

Эффективные материальные константы поликристалла могут быть корректно вычислены по данным о физических свойствах соответствующего монокристалла с помощью метода эффективной среды. Этот подход был использован в ряде предшествующих работ для расчета констант объемной сегнетоэлектрической керамики [4–9]. Физические свойства сегнетоэлектрической пленки могут, однако, существенно отличаться от свойств объемного поликристалла даже при одинаковом размере зерна. Это обусловлено наличием механического взаимодействия между пленкой и подложкой, вызывающего двумерное "зажатие" сегнетоэлектрического слоя [10]. Во-первых, такое зажатие должно приводить в общем случае к текстурированию поликристаллической пленки в процессе изготовления гетероструктуры. Во-вторых, в зависимости от деформации несоответствия между пленкой и подложкой должны изменяться геометрические параметры сегнетоэластической доменной структуры зерен [11,12] (вплоть до полного подавления эффекта полидоменизации, типичного для объемной тетрагональной керамики [13]). Наконец, в-третьих,

наблюдаемые диэлектрический и пьезоэлектрический отклики поляризованной тонкой пленки модифицируются по сравнению со свободным поликристаллом из-за влияния двумерного зажатия на результаты измерений.

В связи с вышесказанным в настоящей работе проводятся теоретические расчеты эффективных диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих констант поликристаллических тонких пленок двух классических сегнетоэлектриков: BaTiO_3 и PbTiO_3 . Используется наиболее строгая формулировка метода эффективной среды, в полной мере учитывающая пьезоэлектрическое взаимодействие между кристаллитами. Расчеты проводятся в линейном приближении, так что в качестве исходных данных используются экспериментальные значения констант монокристаллов BaTiO_3 и PbTiO_3 (см. раздел 1).

В работе рассматриваются два характерных для пленок типа кристаллической текстуры, индуцируемых внутренними механическими напряжениями: 1) *c*-текстура, в которой при образовании сегнетоэлектрической фазы в процессе охлаждения пленки тетрагональные оси кристаллитов ориентируются как можно ближе к нормали к поверхности подложки; 2) *a*-текстура, где тетрагональные оси кристаллитов имеют минимальное возможное отклонение от плоскости, параллельной границе пленка–подложка. Эти две текстуры типичны для "сжимающей" и "растягивающей" подложек соответственно (см. раздел 2). Исследуются зависимости эффективных констант текстурированных пленок от величины макроскопической остаточной поляризации P_r пленки. При этом предполагается, что изменение P_r происходит за счет 180° переключения поляризации отдельных кристаллитов, первоначально находящихся в монокристаллическом состоянии или имеющих 90° слоистую доменную структуру, стабилизированную вследствие механического зажатия пленки на подложке.

1. Самосогласованный метод эффективной пьезоэлектрической среды

Ограничимся рассмотрением поликристаллических пленок, состоящих из зерен с размерами, много меньшими толщины пленки (fine grained microstructure [1]). В этом случае для расчета свойств поликристалла можно использовать модель материальной системы в виде отдельного кристаллита (включения V), окруженного однородной пьезоэлектрической средой (матрицей). Поскольку нас интересует только поведение системы на мезоскопическом уровне, заданном размером зерна, и на макроскопическом уровне, материальные свойства включения будем считать однородными как в случае монокристаллических зерен, так и в типичном случае слоистой 90° структуры с периодом, много меньшим размера зерна. В линейной теории слабосигнальные отклики кристаллитов на внешние воздействия принимаются не зависящими от внутренних механических и электрических полей, обычно существующих в сегнетоэлектрических поликристаллах. Поэтому свойства отдельного кристаллита можно задать посредством материальных констант, измеренных или рассчитанных для монокристаллического образца. В данной работе в качестве исходных параметров монокристалла (включения) будут использоваться упругие жесткости c_{ijkl}^E при постоянном электрическом поле \mathbf{E} , пьезоэлектрические коэффициенты e_{ikl} и диэлектрические проницаемости ε_{ij}^S при постоянной деформации \mathbf{S} ($i, j, k, l = 1, 2, 3$). В свою очередь константы матрицы c_{ijkl}^{*E} , e_{ijk}^{*} и ε_{ij}^{*S} должны рассматриваться как эффективные макроскопические константы поликристаллического материала, которые определяются в процессе расчетов.

Предположим теперь, что неоднородная система, состоящая из матрицы и включения, подвергается внешнему электромеханическому воздействию, которое создает в ней деформации S_{kl} и электрическое поле E_l , причем вдали от включения V эти поля оказываются однородными и равными S_{kl}^a и E_l^a . Если V имеет форму эллипсоида, то внутри включения деформации S_{kl} и поле E_l сохраняют свойство однородности, хотя и будут отличаться от величин S_{kl}^a и E_l^a [14,15]. Индуцированные внешним воздействием однородные поля S_{kl} и E_l , так же как и механические напряжения T_{ij} и электрическую индукцию D_i внутри включения, можно рассчитать с помощью метода эквивалентного включения, предложенного Эшелби [16] и обобщенного недавно на пьезоэлектрический случай [15]. Как показано далее, это позволит нам в итоге вычислить искомые эффективные константы поликристаллической пленки.

Для нахождения полей внутри эллипсоидальной неоднородности V заменим ее на эквивалентный эллипсоид V^* той же исходной формы и размера, но имеющий материальные константы c_{ijkl}^{*E} , e_{ijk}^{*} и ε_{ij}^{*S} , совпадающие с константами окружающей матрицы. Допустим далее,

что включение V^* испытывает необратимую однородную деформацию S_{kl}^{0*} и приобретает постоянную однородную поляризацию P_i^0 в отсутствие механических напряжений и деполяризующего поля. Поскольку в новой системе материальные константы всюду одинаковы, полные упругие и электрические поля здесь просто равны сумме однородных внешних полей и дополнительных внутренних полей, появление которых обусловлено присутствием поляризационных зарядов $\rho = -\operatorname{div} \mathbf{P}^0$ на поверхности включения и изменением его формы и размера в результате неупругой деформации S_{kl}^{0*} . Внутри эллипсоидального включения V^* эти дополнительные поля однородны и могут быть сравнительно легко вычислены как функции P_i^0 и S_{kl}^{0*} [15,17,18].

Для удобства изложения математических результатов воспользуемся "четырёхмерной" формой записи теории пьезоэлектриков [17–19] и введем следующие обозначения:

$$T_{ij} = \begin{cases} T_{ij}, & J = 1, 2, 3, \\ D_i, & J = 4, \end{cases} \quad S_{Kl} = \begin{cases} S_{kl}, & K = 1, 2, 3, \\ -E_l, & K = 4, \end{cases}$$

$$c_{iJKl} = \begin{cases} c_{ijkl}^E, & J, K = 1, 2, 3, \\ e_{lij}, & J = 1, 2, 3, \quad K = 4, \\ e_{ikl}, & J = 4, \quad K = 1, 2, 3, \\ -\varepsilon_{il}^S, & J, K = 4. \end{cases} \quad (1)$$

Тогда пьезоэлектрические уравнения можно записать в компактном виде как $T_{ij} = c_{iJKl} S_{Kl}$, где по повторяющимся индексам проводится суммирование (по K от 1 до 4). Уравнения, связывающие напряжения T_{ij}^* и индукцию D_i^* внутри эквивалентного включения V^* с деформациями и электрическим полем, представим в аналогичной форме

$$T_{ij}^* = c_{iJKl}^* (S_{Kl}^{*t} - S_{Kl}^0), \quad (2)$$

где S_{kl}^{*t} — полная деформация включения V^* , равная сумме упругой и неупругой составляющих, $S_{4l}^{*t} = -E_l^*$ — взяты с обратным знаком компоненты полного электрического поля \mathbf{E}^* внутри V^* , $S_{kl}^0 = S_{kl}^{0*} + \Delta S_{kl}^0$, $S_{4l}^0 = -E_l^0$. Здесь мы перенормировали неупругую деформацию S_{kl}^{0*} и ввели фиктивное электрическое поле \mathbf{E}^0 внутри эллипсоида таким образом, чтобы удовлетворялась система уравнений

$$c_{ijkl}^{*E} \Delta S_{kl}^0 - e_{lij}^* E_l^0 = 0,$$

$$e_{ikl}^* \Delta S_{kl}^0 + \varepsilon_{il}^{*S} E_l^0 = -P_i^0. \quad (3)$$

Допустимость такого преобразования обусловлена тем, что величины ΔS_{kl}^0 и E_l^0 однозначно определяются системой (3) как линейные функции компонент вектора поляризации \mathbf{P}^0 . Соответственно S_{kl}^0 и E_l^0 могут быть введены вместо S_{kl}^{0*} и P_i^0 в качестве параметров, обеспечивающих эквивалентность V^* и V .

Поля S_{Kl}^{*t} , входящие в уравнение (2), рассчитываются из выражения

$$S_{Kl}^{*t} = S_{Kl}^a + \Sigma_{KlMn}^* S_{Mn}^0, \quad (4)$$

где Σ_{KlMn}^* — электромеханические тензоры Эшелби [17,18] для эллипсоидального пьезоэлектрического

включения, находящегося в матрице с теми же константами c_{iJKl}^* . Величины Σ_{klMn}^* представляют собой набор из четырех тензоров (соответствующих $K = 1, 2, 3$ и 4), которые можно задать следующими интегральными соотношениями:

$$\Sigma_{klMn}^* = \frac{a_1 a_2 a_3}{8\pi} c_{iJMn}^* \int_{\Omega} \frac{z_i [(zz)_{Jk}^{-1} z_l + (zz)_{Jl}^{-1} z_k]}{(a_1^2 z_1^2 + a_2^2 z_2^2 + a_3^2 z_3^2)^{3/2}} d\Omega, \quad (5)$$

$$\Sigma_{4lMn}^* = \frac{a_1 a_2 a_3}{4\pi} c_{iJMn}^* \int_{\Omega} \frac{z_i (zz)_{Jl}^{-1} z_l}{(a_1^2 z_1^2 + a_2^2 z_2^2 + a_3^2 z_3^2)^{3/2}} d\Omega. \quad (6)$$

Здесь интегрирование проводится по поверхности Ω единичной сферы, z_i — компоненты единичного вектора \mathbf{z} , $(zz)_{JK}^{-1}$ — матрица, обратная по отношению к симметричной квадратной матрице $(zz)_{MJ}$ четвертого порядка, элементы которой равны $(zz)_{MJ} = z_i c_{iJMn}^* z_n$, a_1, a_2, a_3 — полуоси эллипсоида. В (5), (6) также подразумевается, что константы среды c_{iJMn}^* определены в системе координат с осями, параллельными главным осям эллипсоида.

Величины S_{Mn}^0 в уравнении (4) должны быть выбраны таким образом, чтобы обеспечить одинаковые полные деформации и электрические поля в эквивалентном включении V^* и пьезоэлектрической неоднородности V : $S_{kl}^{*t} = S_{kl}$. Учитывая, что напряжения и электрическая индукция также должны совпадать в эквивалентном и исходном включениях ($T_{ij}^* = T_{ij}$), получаем соотношение

$$(c_{iJKl} - c_{iJKl}^*) S_{kl}^{*t} = -c_{iJKl}^* S_{kl}^0. \quad (7)$$

Подставляя в (7) формулу (4) для S_{kl}^{*t} , приходим к системе из девяти уравнений

$$\left[c_{iJMn}^* + (c_{iJKl} - c_{iJKl}^*) \Sigma_{klMn}^* \right] \times S_{Mn}^0 = (c_{iJKl}^* - c_{iJKl}) S_{kl}^a, \quad (8)$$

позволяющей найти девять неизвестных параметров S_{Mn}^0 включения V^* , которые обеспечивают его эквивалентность неоднородности V , находящейся во внешнем поле S_{kl}^a .

Напомним теперь, что для получения самосогласованного решения задачи об эффективных константах поликристалла используется метод последовательных приближений (см., например, [8]). При этом на каждой итерации константам матрицы c_{iJKl}^* приписываются вполне определенные значения. Соответственно при заданных внешних полях S_{kl}^a параметры S_{Mn}^0 эквивалентного включения могут быть рассчитаны с помощью системы (8) численно. Это позволяет найти из уравнения (4) величины S_{kl}^{*t} , которые дают нам искомые деформации S_{kl} и электрическое поле E_l внутри исследуемой неоднородности V (кристаллита). Наконец, по найденным значениям S_{kl} и E_l с помощью пьезоэлектрических уравнений нетрудно вычислить напряжения T_{ij} и электрическую индукцию D_i , индуцированные внутри V внешними полями S_{kl}^a и E_l^a .

Ограничимся далее рассмотрением поликристаллов с равноосными зернами, которые можно моделировать сферическими включениями ($a_1 = a_2 = a_3$). В этом случае напряжения T_{ij} и индукция D_i внутри пробного кристаллита становятся функциями только трех эйлеровых углов, задающих ориентацию решетки в кристаллите относительно системы координат матрицы. Выполняя вычисления T_{ij} и D_i в этой системе для различных значений эйлеровых углов и усредняя затем по всем возможным ориентациям решетки в поликристалле (см. раздел 2), можно определить средние напряжения $\langle T_{ij} \rangle$ и среднюю индукцию $\langle D_i \rangle$ в поликристаллическом материале. Определяя далее зависимости этих величин от внешних полей S_{kl}^a и E_l^a , находим в итоге искомые эффективные константы поликристалла как

$$c_{iJKl}^* = \frac{\partial \langle T_{ij} \rangle}{\partial S_{Kl}^a} = \langle c_{iJKl} \rangle + \frac{\partial \langle c_{iJMn} (S_{Mn} - S_{Mn}^a) \rangle}{\partial S_{Kl}^a}. \quad (9)$$

Первый член в правой части формулы (9) представляет собой результат прямого усреднения констант c_{iJKl} и является очевидным первым приближением для констант c_{iJKl}^* . Остальные члены учитывают влияние упругих, электрических и пьезоэлектрических взаимодействий между индивидуальными кристаллитами и окружающей поликристаллической средой. Их вклад уточняется в процессе вычислений с помощью итерационной процедуры. С этой целью эффективные константы (9), полученные на предыдущей итерации, используются в качестве констант матрицы c_{iJKl}^* на следующей итерации, что позволяет вычислить изменения $S_{Mn} - S_{Mn}^a$ внешних полей в пробном кристаллите.

2. Эффективные материальные константы текстурированных пленок BaTiO_3 и PbTiO_3

Метод эффективной пьезоэлектрической среды был применен нами для расчета диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих констант поликристаллических тонких пленок титаната бария (ТБ) и титаната свинца (ТС) при комнатной температуре. В качестве исходных данных были взяты экспериментальные результаты работы [20], в которой на монокристаллах ТБ и ТС проведены измерения упругих податливостей s_{ij}^E при постоянном электрическом поле, пьезоэлектрических модулей d_{ij} и диэлектрических проницаемостей ϵ_{ij}^S при постоянной деформации. (В этом разделе применяются матричные обозначения Фойгта [21] для упругих и пьезоэлектрических констант.) Эти данные непосредственно использовались для расчета свойств пленок с монокристаллическими кристаллитами, причем упругие жесткости c_{ij}^E и пьезоэлектрические коэффициенты e_{ij} , входящие в уравнения (1)–(9), пересчитывались из s_{ij}^E и d_{ij} по известным соотношениям $c_{ij}^E s_{jk}^E = \delta_{ik}$ и $e_{ij} = d_{ik} c_{kj}^E$ (δ_{ik} — символ Кронекера) [21].

Вычисления проводились для ряда модельных распределений кристаллитов по ориентациям кристаллической решетки относительно подложки. Эти распределения описывались с помощью функций $F(\theta, \varphi, \psi)$ трех эйлеровых углов θ , φ и ψ , задающих ориентацию кристаллографических осей в индивидуальном кристаллите относительно системы координат подложки. Для нахождения функций распределения $F(\theta, \varphi, \psi)$, соответствующих кристаллическим текстурам, которые характерны для сегнетоэлектрических пленок, обычно изготавливаемых при температурах выше температуры Кюри [1], использовались следующие соображения.

Предполагалось, что при формировании параэлектрической пленки все ориентации кристаллической решетки в зернах являются равновероятными. В этом случае текстурирование пленки происходит в процессе фазового перехода в сегнетоэлектрическое состояние и порождается внутренними напряжениями, создаваемыми в пленке двумерным зажатием на подложке. Напряженное состояние, существующее в пленке непосредственно перед переходом, зависит главным образом от различия коэффициентов термического расширения параэлектрической пленки и подложки. (Дополнительный вклад могут вносить также напряжения, возникающие в процессе выращивания пленки на поверхности подложки [22].) Если в качестве подложки используется аморфное твердое тело или кристалл кубической, тетрагональной или гексагональной сингонии с поверхностью, перпендикулярной оси симметрии наиболее высокого порядка (ось x_3), то в пленке в среднем будут отличны от нуля только нормальные напряжения T_{11} и T_{22} , равные по величине друг другу. В этой типичной ситуации вид образующейся текстуры зависит только от знака этих напряжений.

В пленке, находящейся под воздействием напряжений сжатия, спонтанная поляризация в отдельном кристаллите должна возникать вдоль той из его псевдокубических осей, которая имеет наименьшую разориентацию относительно нормали к поверхности подложки (c -текстура). Это является энергетически выгодным, так как приводит к уменьшению запасенной в пленке упругой энергии. (В ТБ и ТС решетка растягивается вдоль полярной оси и сжимается в поперечных направлениях [23].) Если эффективная деформация несоответствия в гетероструктуре имеет достаточно большое отрицательное значение, то образующаяся c -текстура будет стабилизироваться при дальнейшем охлаждении пленки [10].

При наличии же в пленке растягивающих напряжений поляризация в каждом кристаллите по указанной выше причине должна возникать вдоль той из псевдокубических осей, которая имеет наименьшее отклонение от ориентации, параллельной поверхности подложки (a -текстура). Ввиду использования линейной теории мы считаем здесь, что кристаллиты в a -текстуре переходят в тетрагональное состояние, характерное для свободных кристаллов ТБ и ТС при комнатной температуре [23]. Соответственно мы игнорируем возможность изменения устойчивой фазы в результате двумерного растяжения пленки [10].

Исходя из вышесказанного можно принять, что в неполяризованной пленке с c -текстурой ориентации полярных осей кристаллитов равномерно распределены в пределах двух телесных углов, заданных неравенствами $0 \leq \theta < \theta^{**} = \arctan \sqrt{2}$ и $\pi - \theta^{**} < \theta \leq \pi$ (φ и ψ — любые), где θ — угол между полярной осью монокристаллитов и нормалью к поверхности подложки. В случае же a -текстуры ориентации полярных осей кристаллитов будут однородно распределены вне указанных телесных углов. Для описания изменений соответствующих функций распределения F_c и F_a в результате поляризации пленки под действием внешнего поля \mathbf{E} воспользуемся следующей простейшей моделью процесса переключения поляризации. Поскольку 90° повороты вектора спонтанной поляризации \mathbf{P}_s в кристаллитах энергетически невыгодны из-за двумерного зажатия пленки, стабилизирующего исходные ориентации тетрагональных осей, будем считать, что переключение происходит только за счет 180° поворотов \mathbf{P}_s . Игнорируя эффекты электростатического взаимодействия между кристаллитами, положим, что переключение поляризации в индивидуальном кристаллите происходит одновременно по всему объему при достижении напряженности внешнего поля $E \cos(\pi - \varphi)$ вдоль его полярной оси некоторого критического значения E^* . Тогда при заданной напряженности $E > E^*$ переориентация \mathbf{P}_s произойдет во всех тех кристаллитах, где исходный угол отклонения θ полярной оси от направления поля \mathbf{E} превышает пороговое значение $\theta^* = \pi - \arccos(E^*/E)$. Описанная модель приводит к следующему выражению для функции распределения F_c кристаллитов по ориентациям в поляризованной пленке с c -текстурой:

$$F_c(\theta^*) = \begin{cases} \frac{1}{4\pi^2(1 - \cos \theta^{**})}, & 0 \leq \theta < \theta^*, \\ \frac{1}{8\pi^2(1 - \cos \theta^{**})}, & \theta^* \leq \theta < \theta^{**}, \\ 0, & \pi - \theta^{**} \leq \theta < \pi - \theta^*, \\ 0, & \theta^{**} \leq \theta < \pi - \theta^{**}, \\ & \pi - \theta^* \leq \theta \leq \pi, \end{cases} \quad (10)$$

где пороговый угол θ^* увеличивается от нуля до $\theta^{**} = \arctan \sqrt{2}$ в ходе процесса поляризации пленки. Для поляризованных же пленок с a -текстурой функция распределения F_a имеет вид

$$F_a(\theta^*) = \begin{cases} 0, & 0 \leq \theta < \theta^{**}, \\ & \pi - \theta^* \leq \theta \leq \pi, \\ \frac{1}{4\pi^2 \cos \theta^{**}}, & \theta^{**} \leq \theta < \theta^*, \\ \frac{1}{8\pi^2 \cos \theta^{**}}, & \theta^* \leq \theta < \pi - \theta^*, \end{cases} \quad (11)$$

где пороговый угол изменяется от θ^{**} до $\pi/2$.

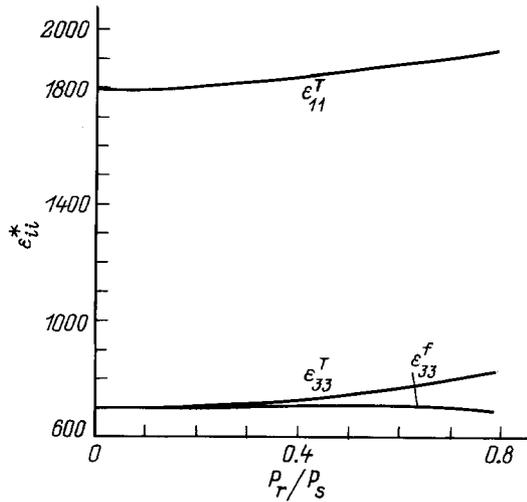


Рис. 1. Зависимости теоретических диэлектрических констант ε_{ii}^{*T} пленки ТБ с c -текстурой от нормализованной остаточной поляризации P_r/P_s . Кривая $\varepsilon_{33}^{*f}(P_r/P_s)$ описывает эффективную проницаемость пленки, проявляющуюся при стандартной процедуре экспериментальных измерений.

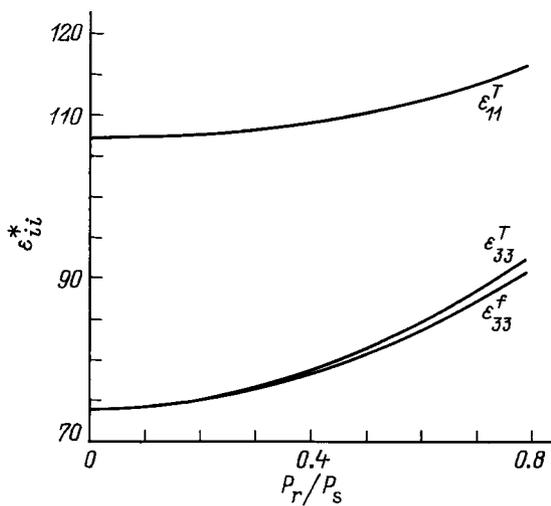


Рис. 2. Теоретические проницаемости ε_{ii}^{*T} пленки ТС с c -текстурой как функции остаточной поляризации пленки. Значения ε_{33}^{*f} соответствуют наблюдаемому диэлектрическому отклику пленки.

Формулы (10), (11) были использованы для расчета эффективных материальных констант текстурированных пленок ТБ и ТС с различной степенью поляризованности. Последняя характеризовалась величиной остаточной макроскопической поляризации P_r пленки, вычисляемой как $P_r = (1 - \cos 2\theta^*)/4(1 - \cos \theta^{**})$ в случае c -текстуры и как $P_r = (\cos 2\theta^{**} - \cos 2\theta^*)/4 \cos \theta^{**}$ для a -текстуры. Результаты расчетов представлены на рис. 1–4 и в табл. 1 и 2, где приводятся только данные для диэлектрических проницаемостей ε_{ij}^{*T} при постоянных напряжениях, пьезоэлектрических модулей d_{ij}^* и упругих податливостей

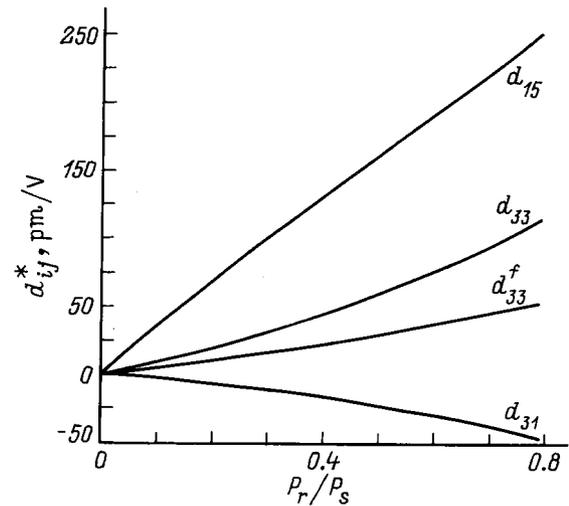


Рис. 3. Зависимости теоретических пьезоэлектрических коэффициентов d_{ij}^* пленки ТБ с c -текстурой от нормализованной остаточной поляризации. Кривая $d_{33}^{*f}(P_r/P_s)$ описывает эффективный пьезоотклик пленки, проявляющийся при стандартной процедуре экспериментальных измерений.

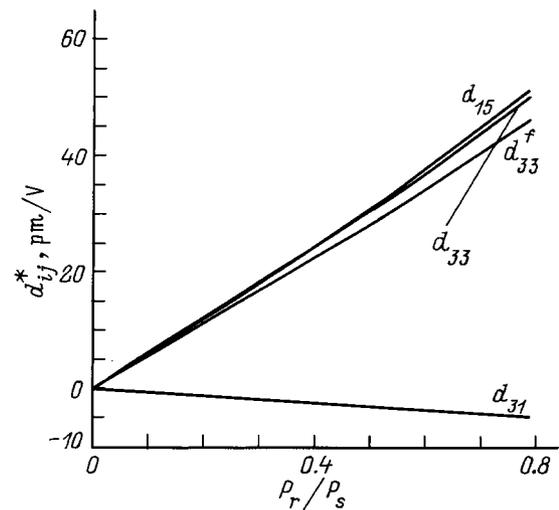


Рис. 4. Теоретические пьезомодули d_{ij}^* пленки ТС с c -текстурой как функции остаточной поляризации пленки. Значения d_{33}^{*f} соответствуют наблюдаемому пьезоэлектрическому отклику пленки.

s_{ij}^{*E} , которые обычно измеряются экспериментально. Эти константы определялись с помощью соотношений [21] $s_{ij}^{*E} c_{jk}^{*E} = \delta_{ik}$, $d_{ij}^* = e_{ik}^* s_{kj}^{*E}$ и $\varepsilon_{ij}^{*T} = \varepsilon_{ij}^{*S} + d_{ik}^* d_{jl}^* c_{kl}^{*E}$ по теоретическим значениям $c_{ij}^{*E}(P_r)$, $e_{ij}^*(P_r)$ и $\varepsilon_{ij}^{*S}(P_r)$, вычисленным согласно уравнению (9). (Численные расчеты, выполняемые по методу последовательных приближений, требуют от 15 до 20 итераций для получения самосогласованных результатов.)

Обсуждая полученные данные, отметим прежде всего, что материальные свойства текстурированных пленок, естественно, являются анизотропными. Степень ани-

Таблица 1. Эффективные диэлектрические проницаемости $\varepsilon_{ii}^*/\varepsilon_0$, пьезоэлектрические коэффициенты d_{ij}^* (в pm/V) и упругие податливости s_{ij}^{*E} (в 10^{-3} GPa $^{-1}$) поликристаллических пленок титаната бария

Пленка	ε_{11}^T	ε_{33}^T	ε_{33}^f	d_{15}	d_{31}	d_{33}	d_{33}^f	s_{11}^E	s_{12}^E	s_{13}^E	s_{33}^E	s_{44}^E	s_{66}^E
<i>c</i> -текстура, $P_r = 0$	1793	701	701	0	0	0	0	5.23	-1.93	-2.19	6.68	17.3	14.3
<i>c</i> -текстура, $P_r = 0.79P_s$	1933	829	694	252	-45.4	114	53.5	5.33	-1.87	-2.33	6.92	19.9	14.4
<i>a</i> -текстура, $P_r = 0$	1089	2032	2032	0	0	0	0	6.29	-2.31	-2.2	5.34	15.2	17.21
<i>a</i> -текстура, $P_r = 0.29P_s$	1082	2080	1995	38.6	-38.6	81.9	38.9	6.31	-2.3	-2.23	5.40	15.3	17.23
Сдвойникованная <i>a</i> -текстура, $P_r = 0$	894	1513	1513	0	0	0	0	6.25	-2.26	-2.11	5.32	16.6	17

Таблица 2. Эффективные диэлектрические проницаемости $\varepsilon_{ii}^*/\varepsilon_0$, пьезоэлектрические коэффициенты d_{ij}^* (в pm/V) и упругие податливости s_{ij}^{*E} (в 10^{-3} GPa $^{-1}$) поликристаллических пленок титаната свинца

Пленка	ε_{11}^T	ε_{33}^T	ε_{33}^f	d_{15}	d_{31}	d_{33}	d_{33}^f	s_{11}^E	s_{12}^E	s_{13}^E	s_{33}^E	s_{44}^E	s_{66}^E
<i>c</i> -текстура, $P_r = 0$	107	74	74	0	0	0	0	4.78	-1.45	-1.34	8.37	16.0	12.46
<i>c</i> -текстура, $P_r = 0.79P_s$	116	93	91	51.3	-4.8	50.2	46.2	4.80	-1.43	-1.40	9.10	16.8	12.45
<i>a</i> -текстура, $P_r = 0$	87	113	113	0	0	0	0	6.77	-1.30	-1.53	4.57	13.5	16.13
<i>a</i> -текстура, $P_r = 0.29P_s$	88	115	115	16.7	-0.56	12.8	12.5	6.78	-1.29	-1.54	4.63	13.6	16.14
Сдвойникованная <i>a</i> -текстура, $P_r = 0$	82	101	101	0	0	0	0	7.14	-0.32	-1.10	4.83	14.6	14.9

зотропии особенно велика в случае диэлектрических свойств пленок ТБ, что обусловлено большой величиной отношения $\varepsilon_{11}/\varepsilon_{33} \approx 16$ у монокристалла ТБ [20]. Анизотропия зависит от типа кристаллической текстуры и сильнее проявляется в пленках с *c*-текстурой. В отличие от пленок ТБ в пленках ТС существует значительная анизотропия упругих свойств, так как отношение $s_{33}^E/s_{11}^E \approx 5$ у монокристалла ТС [20].

В процессе поляризации, как видно из табл. 1 и 2, существенно возрастает диэлектрическая проницаемость ε_{33}^{*T} текстурированных пленок *c*-типа, в то время как в пленках *a*-типа все диэлектрические константы остаются практически неизменными. При этом зависимость $\varepsilon_{33}^{*T}(P_r)$ характеризуется заметной нелинейностью (рис. 1, 2). Пьезоэлектрические модули d_{ij}^* пленок с *c*-текстурой практически линейно возрастают по абсолютной величине с увеличением остаточной поляризации P_r (рис. 3, 4). При этом максимальные значения d_{ij}^* , достигаемые в этих пленках в результате поляризации, оказываются значительно большими, чем в пленках с *a*-текстурой (табл. 1, 2). Более слабое влияние процесса поляризации на диэлектрические и пьезоэлектрические константы текстурированных пленок *a*-типа обусловлено главным образом тем, что 180° переключение обеспечивает в *a*-текстуре значительно меньшую максимальную поляризацию ($P_r/P_s \cong 0.29$), чем в *c*-текстуре ($P_r/P_s \cong 0.8$).

Результаты, полученные для пленок *a*-типа, могут нуждаться, однако, в дополнительной корректировке, поскольку они соответствуют ансамблю монокристаллических кристаллитов, в то время как при ориентации тетрагональной оси зерна вдоль поверхности растягивающей подложки энергетически выгодным становится двойникование кристаллита [11,24,25]. В связи с этим мы также

провели расчеты материальных констант для модельной полидоменной *a*-текстуры, в которой все кристаллиты имеют слоистую 90° доменную структуру. При этом считалось, что поперечные размеры всех 90° доменов одинаковы и малы по сравнению с размером зерна, а доменные стенки неподвижны. В качестве исходных данных использовались теоретические значения эффективных материальных констант поляризованных полидоменных кристаллитов, характеризующих отклик кристаллита как целого на внешние воздействия. Эти константы были вычислены с помощью процедуры усреднения по доменной структуре, описанной в работе [26], исходя из экспериментальных значений материальных констант монокристаллических тетрагональных кристаллов ТБ и ТС [20]. Полученные в результате процедуры усреднения матрицы соответствуют уже кристаллу ромбической, а не тетрагональной сингонии. В этой ситуации текстуру целесообразно описывать путем задания распределения кристаллитов по ориентациям двойниковой оси, перпендикулярной тетрагональным осям в доменах обоих типов, и ориентациям полярной оси зерна, вдоль которой направлен вектор его средней поляризации.

Очевидно, что в процессе формирования доменной структуры в пленке, находящейся на растягивающей подложке, в качестве двойниковой оси индивидуального кристаллита будет выступать та из его псевдокубических осей, которая имеет наименьшую разориентацию относительно нормали к подложке (вдоль двойниковой оси происходит только сжатие решетки при структурном переходе). Поэтому можно принять, что в неполяризованной пленке с полидоменной *a*-текстурой ориентации двойниковых осей кристаллитов будут равномерно распределены в пределах двух телесных углов, заданных неравенствами $0 \leq \theta < \theta^{**} = \arctan \sqrt{2}$ и

$\pi - \theta^{**} < \theta \leq \pi$, где теперь θ — угол между двойниковой осью и нормалью к поверхности подложки. Полярные же оси кристаллитов равномерно распределяются по всем направлениям, совместимым с заданной ориентацией двойниковой оси.

Используя соответствующую функцию распределения, мы рассчитали эффективные константы неполяризованной пленки с полидоменной a -текстурой. Полученные результаты (табл. 1 и 2) показывают, что процесс двойникования кристаллитов практически не сказывается на упругих податливостях s_{ij}^{*E} пленок ТБ и ТС. В то же время этот процесс может приводить к существенному уменьшению поперечной диэлектрической проницаемости ε_{33}^{*T} пленки, как это видно на примере ТБ (табл. 1).

В заключение проанализируем влияние подложки на результаты экспериментальных измерений диэлектрических и пьезоэлектрических констант сегнетоэлектрических пленок. Как известно [10], из-за эффекта двумерного зажатия пленка имеет смешанные граничные условия, так что при диэлектрических измерениях постоянными остаются деформации S_{11}, S_{12}, S_{22} и напряжения T_{13}, T_{23}, T_{33} . Соответственно наблюдаемые диэлектрические проницаемости ε_{ij}^{*f} пленок должны отличаться как от констант ε_{ij}^{*T} при постоянных напряжениях, так и от проницаемостей ε_{ij}^{*S} при фиксированных деформациях. Записывая пьезоэлектрические уравнения, связывающие напряжения и электрическую индукцию в пленке с деформациями и электрическим полем на макроскопическом уровне, и используя граничные условия, нетрудно вывести соотношения между ε_{ij}^{*f} и ε_{ij}^{*S} , например. Диэлектрический отклик вдоль нормали к подложке, который обычно измеряется экспериментально, для гетероструктур с рассматриваемой симметрией макроскопических свойств задается выражением

$$\varepsilon_{33}^{*f} = \varepsilon_{33}^{*S} + \frac{e_{33}^{*2}}{c_{33}^{*E}}. \quad (12)$$

Уравнение (12) было применено нами для расчета зависимости ε_{33}^{*f} от величины остаточной поляризации P_r в текстурированных пленках ТБ и ТС. Результаты вычислений, представленные на рис. 1, 2 и в табл. 1, 2, показывают, что двумерное зажатие, естественно, уменьшает наблюдаемую проницаемость ε_{33}^{*f} пленки по сравнению с проницаемостью ε_{33}^{*T} при постоянных напряжениях. Различие между ε_{33}^{*f} и ε_{33}^{*T} возрастает по мере увеличения пьезоэлектрических констант пленки, причем в пленках ТБ с большой остаточной поляризацией ε_{33}^{*f} оказывается даже меньше, чем в неполяризованной пленке (см. рис. 1, табл. 1).

Наблюдаемый пьезоэлектрический отклик тонкой пленки также должен отличаться от отклика соответствующего объемного образца [27]. При исследовании обратного пьезоэлектрического эффекта это обусловлено изменением внутренних напряжений в пленке в результате приложения электрического поля. Нетрудно показать, что эффективный пьезомодуль d_{33}^{*f} пленки, являвшийся

предметом интенсивных исследований [27,28], в рамках нашего подхода может быть рассчитан как $d_{33}^{*f} = e_{33}^{*f}/c_{33}^{*E}$. Вычисления d_{33}^{*f} показывают, что двумерное зажатие пленки приводит к уменьшению ее пьезомодуля по сравнению с теоретическим значением d_{33}^{*} (см. рис. 3, 4 и табл. 1, 2). При этом в пленках ТБ, например, может наблюдаться более чем двукратное отличие d_{33}^{*f} и d_{33}^{*} .

Работа выполнена при финансовой поддержке Volkswagen-Stiftung (грант № I/71644).

Список литературы

- [1] R. Waser. *Curr. Opin. Sol. Stat. Mater. Sci.* **1**, 706 (1996).
- [2] J.F. Scott, C.A. Paz de Araujo. *Science* **246**, 1400 (1989).
- [3] P. Muralt, M. Kohli, T. Maeder, A. Kholkin, K. Brooks, N. Setter, R. Luthier. *Sens. Actuators A* **48**, 157 (1995).
- [4] M. Marutake. *J. Phys. Soc. Jap.* **11**, 8, 807 (1956).
- [5] В.И. Алешин. *Кристаллография* **32**, 2, 422 (1987).
- [6] В.И. Алешин, Э.М. Пикалев. *ЖТФ* **60**, 3, 129 (1990).
- [7] T. Olson, M. Avellaneda. *J. Appl. Phys.* **71**, 9, 4455 (1992).
- [8] M.L. Dunn. *J. Appl. Phys.* **78**, 3, 1533 (1995).
- [9] C.-W. Nan, D.R. Clarke. *J. Am. Cer. Soc.* **79**, 10, 2563 (1996).
- [10] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, A.K. Tagantsev. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 9, 1988 (1998).
- [11] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov. *J. Appl. Phys.* **78**, 10, 6170 (1995).
- [12] Н.А. Перцев, А.Ю. Емельянов. *ФТТ* **39**, 1, 127 (1997).
- [13] G. Arlt. *J. Mater. Sci.* **25**, 2655 (1990).
- [14] B. Wang. *Int. J. Sol. Struct.* **29**, 3, 293 (1992).
- [15] Y. Benveniste. *J. Appl. Phys.* **72**, 3, 1086 (1992).
- [16] J.D. Eshelby. In: *Progress in Solid Mechanics* / Ed. I.N. Sneddon and R. Hill. North-Holland, Amsterdam (1961). V. 2. P. 89.
- [17] M.L. Dunn. *Int. J. Eng. Sci.* **32**, 1, 119 (1994).
- [18] J.H. Huang, J.S. Yu. *Composit. Eng.* **4**, 11, 1169 (1994).
- [19] D.M. Barnett, J. Lothe. *Phys. Stat. Sol. (b)* **67**, 105 (1975).
- [20] Е.Г. Фесенко, В.Г. Гавриляченко, А.Ф. Семенов. *Доменная структура многоосных сегнетоэлектрических кристаллов*. Ростов н/Д (1990). 192 с.
- [21] Дж. Най. *Физические свойства кристаллов*. М. (1960). 385 с.
- [22] J.S. Speck, A. Siefert, W. Pompe, R. Ramesh. *J. Appl. Phys.* **76**, 1, 477 (1994).
- [23] Ф. Иона, Д. Ширане. *Сегнетоэлектрические кристаллы*. М. (1965). 555 с.
- [24] A.L. Roytburd. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **221**, 255 (1991).
- [25] W. Pompe, X. Gong, Z. Suo, J.S. Speck. *J. Appl. Phys.* **74**, 10, 6012 (1993).
- [26] А.В. Турик. *ФТТ* **12**, 3, 892 (1970).
- [27] K. Lefki, G.J.M. Dormans. *J. Appl. Phys.* **76**, 3, 1764 (1994).
- [28] A.L. Kholkin, E.L. Colla, A.K. Tagantsev, D.V. Taylor, N. Setter. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 18, 2577 (1996).