

Влияние ширины доменных границ на статику 90° доменов в эпитаксиальных сегнетоэлектрических тонких пленках

© А.Ю. Емельянов

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

(Поступила в Редакцию 16 мая 2000 г.)

Теоретически исследуется влияние ширины доменных границ на статику одиночных 90° упругих доменов (двойников) в эпитаксиальных сегнетоэлектрических пленках тетрагональной симметрии, выращенных на кубической подложке. Методом эффективных дислокаций вычисляются неоднородные внутренние напряжения, возникающие в полидоменных эпитаксиальных системах. Далее определяется упругая энергия, запасенная в гетероструктуре. Путем минимизации полной внутренней энергии системы находится равновесный размер домена и строится диаграмма устойчивости одиночных доменов при различных значениях ширины стенок. Показано, что с ростом ширины $2w$ доменных границ область стабильности 90° доменов расширяется и качественно изменяется для сверхтонких пленок, если параметр $2w$ превышает определенное критическое значение $2w_{cr}$. Предсказано увеличение равновесной ширины $2w^*$ доменных стенок в тонких пленках по сравнению с шириной $2w_0$ доменных границ в макроскопическом кристалле.

В последнее время тонкие сегнетоэлектрические пленки стали объектом многочисленных исследований ввиду их широкого применения при конструировании различных устройств, таких как ячейки памяти (DRAM, FeRAM), электрооптические переключатели, пьезоэлектрические преобразователи и пьезоэлектрические детекторы. Физические свойства тонкой пленки существенно зависят от характера ее взаимодействия с подложкой, что необходимо учитывать при использовании пленок в технических целях. Эпитаксиальные тонкие пленки представляют особый интерес, поскольку они характеризуются наиболее ярким проявлением эффектов взаимодействия между пленкой и подложкой. Одним из таких эффектов является возникновение в пленке внутренних напряжений, обусловленное несоответствием параметров решетки пленки и подложки. Уменьшение этих напряжений может происходить за счет образования дислокаций несоответствия в высокотемпературной параэлектрической фазе. Другим механизмом релаксации напряжений служит полидоменизация двойникового типа, которая происходит при переходе из параэлектрического в сегнетоэлектрическое состояние. Полидоменные структуры наблюдались экспериментально в тонких пленках $PbTiO_3$, $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$, $(Pb_{1-x}La_x)TiO_3$, $KNbO_3$ и $YBa_2Cu_3O_7$, выращенных на различных подложках [1–8]. Формирование упругих доменов может приводить к изменению макроскопических свойств пленки, например, ее диэлектрических и пьезоэлектрических откликов [9,10].

Во всех предыдущих теоретических исследованиях доменных структур в сегнетоэлектрических пленках границы между 90° доменами рассматривались как бесконечно тонкие [9–17]. Однако обычно в кристаллах экспериментально наблюдаются сегнетоэластические доменные стенки конечной ширины. В пределах доменной стенки параметр порядка меняется непрерывным образом, и его пространственные вариации могут быть охарактер-

изованы эффективной шириной стенки $2w$, которая в различных кристаллах имеет значения от 1 до 5 nm в направлении нормали к стенкам [18,19]. Кроме того, ширина доменных границ $2w$ может значительно увеличиваться вблизи температуры сегнетоэлектрического перехода T_c [20]. Поскольку распределение внутренних напряжений в пленке и, следовательно, запасенная упругая энергия эпитаксиальной системы должны зависеть от параметра $2w$, то при построении теории доменных структур в сегнетоэлектрических пленках следует учесть влияние конечной ширины стенок.

В данной работе такая теория развивается применительно к одиночным 90° доменам в тонких тетрагональных пленках, выращенных на кубической подложке. Для расчета неоднородных напряжений используется метод эффективных дислокаций [15,16], позволяющий корректно учесть влияние свободной поверхности. Сначала строятся дислокационно-дисклинационные модели механических источников напряжений в гетероструктурах с 90° доменными стенками конечной ширины (раздел 1). На основе этих моделей вычисляются упругая энергия и равновесный размер одиночного 90° домена для различных значений ширины стенок $2w$ (раздел 2). На основе энергетического подхода далее строится диаграмма устойчивости одиночных 90° доменов в тетрагональной пленке при фиксированных величинах параметра $2w$ (раздел 3).

1. Дислокационно-дисклинационные модели $c/a/c$ - и $a/c/a$ -структур с конечной шириной доменных стенок

Рассмотрим тонкие монокристаллы с симметрией перовскита ($BaTiO_3$, $PbTiO_3$), выращенные при температуре $T_g > T_c$ на кубической подложке, считая границу по-

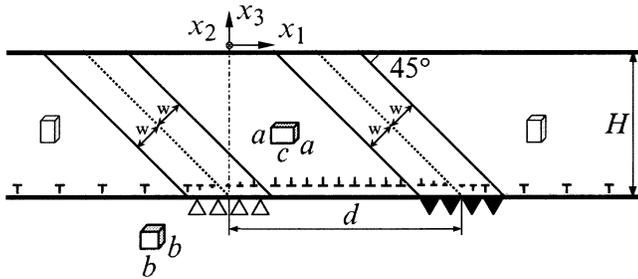


Рис. 1. Дислокационно-дисклинационная модель $c/a/c$ -структуры с конечной шириной $2w$ доменных границ. Положительные и отрицательные клиновые дисклинации обозначаются соответственно черными и белыми треугольниками. Символами \perp изображается плотность ρ_{21}^{Σ} краевых дислокаций. Компонента плотности ρ_{12}^{Σ} дислокаций не показана.

следней параллельной кристаллографической плоскости (001). В параэлектрической кубической фазе ($T > T_c$) кристаллографические оси в пленке параллельны соответствующим осям подложки. В сегнетоэлектрической фазе ($T < T_c$) тетрагональная ось c направлена вдоль одного из ребер исходной кубической решетки. Поэтому здесь возможно образование трех различных вариантов упругих доменов в пленке: c -доменов с тетрагональной осью, перпендикулярной поверхностям пленки, а также a_1 - и a_2 -доменов, в которых ось c ориентирована соответственно вдоль направлений $[100]$ и $[010]$.

Нас будет интересовать $c/a/c$ -структура в тетрагональной пленке (рис. 1), получаемая при включении одиночного a -домена размера d в монодоменную пленку c -типа (c -моновариант). Аналогичным образом при включении c -домена в a -моновариант образуется $a/c/a$ -структура. Предполагается, что две 90° доменные стенки наклонены под 45° относительно плоской границы "пленка-подложка", параллельны друг другу и имеют одинаковую ширину $2w > 0$. Такие доменные структуры играют важную роль в качестве начального этапа процесса полидоменизации эпитаксиальной системы вблизи T_c и уже рассматривались ранее [16] для случая бесконечно тонких стенок.

В линейном приближении мы пренебрегаем отклонением параметров порядка в сегнетоэлектрической пленке от их равновесных значений в свободном объемном кристалле. Поэтому пространственные распределения спонтанных деформаций $S_{ij}^0(\mathbf{r})$ ($i, j = 1, 2, 3$) в эпитаксиальной пленке можно рассчитывать для полидоменного состояния свободной пленки. Для заданного распределения $S_{ij}^0(\mathbf{r})$ упругие деформации $S_{ij}(\mathbf{r})$ и внутренние напряжения в пленке вычисляются с помощью метода эффективных дислокаций следующим образом.

При монодоменном состоянии пленки поле упругих напряжений является однородным в эпитаксиальном слое и отсутствует в подложке [11]. В параэлектрической фазе пленки компоненты $S_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = 1, 2$) упру-

гой деформации в плоскости равны соответствующим деформациям несоответствия $S_{\alpha\beta}^m$, возникающим из-за рассогласования между параметрами решетки пленки и подложки. В выбранной нами кристаллографической системе координат (x_1, x_2, x_3) с осью x_3 , перпендикулярной границе "пленка-подложка" (рис. 1), деформации несоответствия записываются в виде

$$S_{11}^m = S_{22}^m = \frac{b^* - a_0}{a_0}, \quad S_{12}^m = S_{21}^m = 0, \quad (1)$$

где a_0 — параметр решетки свободной пленки при $T > T_c$, а b^* есть эффективный параметр решетки подложки [21], который учитывает релаксацию напряжений, вызванную образованием дислокаций несоответствия на границе между пленкой и подложкой. Ниже температуры перехода T_c возникают спонтанные деформации S_{ij}^0 ($i, j = 1, 2, 3$), поэтому компоненты $S_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = 1, 2$) упругой деформации в плоскости изменяются и при $S_{\alpha\beta}^0 \ll 1$ аппроксимируются разностью $S_{\alpha\beta} \cong S_{\alpha\beta}^m - S_{\alpha\beta}^0$.

В случае полидоменного состояния пленки полные деформации $S_{ij}^t(\mathbf{r})$ можно представить в виде $S_{ij}^t(\mathbf{r}) = S_{ij}(\mathbf{r}) + [S_{ij}^0(\mathbf{r}) - S_{ij}^m] \delta(V_f)$, где $\delta(V_f)$ — дельта-функция Дирака для объема пленки V_f . В этой формуле компоненты S_{i3}^m ($i = 1, 2, 3$) формально полагаются равными упругим деформациям S_{i3} в параэлектрической фазе пленки. С другой стороны, полные деформации $S_{ij}^t(\mathbf{r})$ в эпитаксиальной системе должны удовлетворять условию совместности $\varepsilon_{mki} \varepsilon_{nlj} S_{ij,kl}^t = 0$, где ε_{mki} — антисимметричный тензор Леви-Чивита. Здесь индексы после запятой означают дифференцирование по соответствующим координатам и применяется правило суммирования по повторяющимся индексам. Вводя плотности $\rho_{ni}(\mathbf{r})$ эффективных дислокаций с помощью соотношений $\varepsilon_{mki} \rho_{ni,k} = \varepsilon_{mki} \varepsilon_{nlj} S_{ij,kl}^t$ [15], после вычислений приходим к следующим выражениям для $\rho_{ni}(\mathbf{r})$:

$$\rho_{ni}(\mathbf{r}) = -\varepsilon_{nlj} [S_{ij}^0(\mathbf{r}) - S_{ij}^m] \delta_l(\Sigma) - \varepsilon_{nlj} S_{ij,l}^0(\mathbf{r}) \delta(V_f), \quad (2)$$

где $\delta_l(\Sigma)$ ($l = 1, 2, 3$) — дельта-функция Дирака, сосредоточенная на границе Σ "пленка-подложка" с нормалью, направленной в подложку. Первый член в формуле (2) соответствует источникам внутренних напряжений, сосредоточенным на поверхности Σ . Последнее слагаемое в (2) описывает источники напряжений, возникающие внутри пленки, например при наличии стыков между доменными стенками различной ориентации [16].

Обозначив параметры решетки тетрагональной фазы в свободном кристалле как a и $c > a$, можно записать ненулевые спонтанные деформации в виде $S_{11}^0 = S_{22}^0 = (a - a_0)/a_0$, $S_{33}^0 = (c - a_0)/a_0$ внутри c -домена и $S_{11}^0 = (c - a_0)/a_0$, $S_{33}^0 = S_{22}^0 = (a - a_0)/a_0$ в a -домене. Мы можем преобразовать компоненты S_{ij}^0 тензора спонтанных деформаций к составляющим $S_{i'j'}$ в декартовой системе координат (x'_1, x'_2, x'_3) с осью x'_3 ,

перпендикулярной доменным стенкам. Компоненты $S_{1'1'}^0$, S_{22}^0 и $S_{3'3'}^0$ получаются одинаковыми в c - и a -доменах, составляющая же $S_{1'3'}^0$ различается по знаку в соседних доменах. Поскольку $S_{1'1'}^0$, S_{22}^0 и $S_{3'3'}^0$ не изменяются при переходе через доменные стенки, то в первом приближении можно положить их постоянными и внутри самих стенок. Можно также считать, что сдвиговая компонента $S_{1'3'}^0$ изменяется внутри стенки в соответствии с теоретическими расчетами, выполненными для доменных границ на основе термодинамического подхода [18,22,23]. В таких теориях для собственных сегнетоэластиков вариация параметра порядка Q внутри стенки записывается как $Q \sim \text{th}(x_3'/w)$. Профиль в виде гиперболического тангенса является хорошим приближением и для распределения сдвиговой деформации внутри 90° доменной стенки в собственных сегнетоэлектриках со структурой перовскита [23]: $S_{1'3'}^0 \sim \text{th}(x_3'/w)$. Для упрощения вычислений положим, что деформация $S_{1'3'}^0$ изменяется линейно внутри стенки конечной ширины $2w$. Тогда для $c/a/c$ -структуры $S_{1'3'}^0 = (c-a)x_3'/(2wa_0)$ внутри c/a -стенки, $S_{1'3'}^0 = -(c-a)(x_3' - d/\sqrt{2})/(2wa_0)$ внутри a/c -стенки, $S_{1'3'}^0 = -(c-a)/(2a_0)$ в c -доменах и $S_{1'3'}^0 = (c-a)/(2a_0)$ в a -домене.

В рассматриваемом случае можно считать, что деформации S_{11}^0 и S_{33}^0 не зависят от координаты x_2 , а компонента S_{22}^0 постоянна по всей пленке. Тогда для $c/a/c$ -структуры из формул (2) и (1) получим следующие ненулевые плотности дислокаций на поверхности раздела Σ между пленкой и подложкой:

$$\rho_{12}^\Sigma = -S_a \delta_3(\Sigma), \quad (3a)$$

$$\rho_{21}^\Sigma = \begin{cases} S_a \delta_3(\Sigma), & x_1 < -\sqrt{2}w; \\ \frac{1}{2} \left[S_a + S_c + (S_c - S_a) \frac{x_1}{\sqrt{2}w} \right] \delta_3(\Sigma), & -\sqrt{2}w \leq x_1 \leq \sqrt{2}w; \\ S_c \delta_3(\Sigma), & \sqrt{2}w < x_1 < d - \sqrt{2}w; \\ \frac{1}{2} \left[S_a + S_c + (S_c - S_a) \frac{d - x_1}{\sqrt{2}w} \right] \delta_3(\Sigma), & d - \sqrt{2}w \leq x_1 \leq d + \sqrt{2}w; \\ S_a \delta_3(\Sigma), & x_1 > d + \sqrt{2}w; \end{cases} \quad (3b)$$

d — размер a домена вдоль оси x_1 (рис. 1) и введены деформации несоответствия $S_a \equiv (a - b^*)/a_0$ и $S_c \equiv (c - b^*)/a_0$. Компоненты ρ_{12}^Σ и ρ_{21}^Σ представляют собой два непрерывных распределения краевых дислокаций с векторами Бюргерса, направленными вдоль осей x_2 и x_1 , и линиями — вдоль осей x_1 и x_2 соответственно.

Кроме двух поверхностных компонент ρ_{12}^Σ и ρ_{21}^Σ существует еще ненулевая объемная составляющая $\rho_{2'3'}^V$ плотности дислокаций, которую для $c/a/c$ -конфигурации

можно записать в виде

$$\rho_{2'3'}^V = (S_a - S_c) [\delta(V_{DW}^{c/a}) - \delta(V_{DW}^{a/c})] / 2\sqrt{2}w, \quad (4)$$

где $V_{DW}^{c/a}$ и $V_{DW}^{a/c}$ — области внутри c/a - и a/c -стенок соответственно. Векторы Бюргерса всех краевых дислокаций в (4) перпендикулярны доменным стенкам. Плотность $\rho_{2'3'}^V$ отвечает совокупности ограниченных дислокационных стенок, непрерывно распределенных внутри доменных границ ширины $2w$. По создаваемому полю напряжений распределение дислокаций (4) эквивалентно двум ансамблям прямолинейных клиновых дисклинаций [24], заполняющих непрерывным образом часть границы "пленка-подложка" внутри доменных стенок. Поверхностная плотность ξ дисклинаций равна $\xi = (S_c - S_a)/(2\sqrt{2}w)$, а знаки дисклинаций, находящихся на c/a - и a/c -границах, противоположны.

Полная модель $c/a/c$ -структуры с линейным профилем спонтанной деформации $S_{1'3'}^0$ внутри доменных стенок ширины $2w$ включает в себя однородное (3a) и неоднородное (3b) распределения ρ_{12}^Σ и ρ_{21}^Σ эффективных краевых дислокаций, а также два ансамбля дисклинаций плотности $\xi = (S_c - S_a)/(2\sqrt{2}w)$ в пределах c/a - и a/c -стенок (рис. 1). Все дефекты находятся на границе "пленка-подложка", причем вектор Бюргерса дислокаций ρ_{21}^Σ меняется внутри стенок линейным образом. Для $a/c/a$ -структуры полная модель получается из модели $c/a/c$ -структуры заменами S_a на S_c и S_c на S_a в формуле (3b) для ρ_{21}^Σ и изменением знаков дисклинаций на обратные; компонента же ρ_{12}^Σ не изменяется.

2. Энергия и равновесные геометрические параметры доменных $c/a/c$ - и $a/c/a$ -конфигураций с конечной шириной стенок

С помощью построенных моделей $c/a/c$ - и $a/c/a$ -структур можно вычислить внутренние напряжения T_{ij} в рассматриваемых эпитаксиальных системах как сумму напряжений T_{ij}^ρ и T_{ij}^ξ , создаваемых эффективными дислокациями и дисклинациями. Для упрощения вычислений будем считать систему "пленка-подложка" упруго изотропной и однородной, описывая ее упругие свойства эффективными модулем сдвига G и коэффициентом Пуассона ν .

Напряжения T_{ij}^ρ дислокационных ансамблей (3a), (3b) определяются интегрированием по поверхности раздела между пленкой и подложкой определенных аналитических функций f_{ij}^ρ , полученных Хедом [25]. С помощью этих функций находятся напряжения одиночной прямолинейной краевой дислокации, параллельной свободной поверхности упругого полупространства. В частности, компонента T_{11}^ρ рассчитывается для

$c/a/c$ -конфигурации как

$$T_{11}^{\rho} = \frac{G}{2\pi(1-\nu)} \left\{ (1+\nu)S_a \int_{-L}^L f_{11}^{\rho}(x_1 - x'_1, x_3) dx'_1 \right. \\ + (S_c - S_a) \int_{\sqrt{2}w}^{d-\sqrt{2}w} f_{11}^{\rho}(x_1 - x'_1, x_3) dx'_1 \\ + \frac{1}{2}(S_c - S_a) \int_{-\sqrt{2}w}^{\sqrt{2}w} \left[\left(1 + \frac{x'_1}{\sqrt{2}w}\right) f_{11}^{\rho}(x_1 - x'_1, x_3) \right. \\ \left. + \left(1 - \frac{x'_1}{\sqrt{2}w}\right) f_{11}^{\rho}(x_1 - x'_1 - d, x_3) \right] dx'_1 \right\}, \quad (5)$$

где $f_{11}^{\rho}(x, y)$ — функция, приведенная в [25], $2L$ — размер пленки вдоль оси x_1 . В свою очередь напряжение T_{11}^{ξ} дисклинационного ансамбля в $c/a/c$ -структуре находится путем интегрирования в пределах доменных стенок функции $f_{11}^{\xi}(x, y)$, с помощью которой определяется соответствующая компонента напряжений одиночной прямолинейной клиновидной дисклинации [26],

$$T_{11}^{\xi} = \frac{G(S_a - S_c)}{4\pi\sqrt{2}w(1-\nu)} \int_{-\sqrt{2}w}^{\sqrt{2}w} \left[f_{11}^{\xi}(x_1 - x'_1, x_3) \right. \\ \left. - f_{11}^{\xi}(x_1 - x'_1 - d, x_3) \right] dx'_1. \quad (6)$$

Согласно общей теории дефектов [26], упругая энергия W^{el} представляется суммой энергий W_b и W_{ξ} ансамблей дислокаций и дисклинаций, а также энергии $W_{b\xi}$ взаимодействия между ними. Составляющие W_b и W_{ξ} вычисляются как величины работы, совершаемой собственными напряжениями при смещении берегов разреза в процессе образования дефектов данных типов. Например, энергия дислокаций W_b для $c/a/c$ -структуры записывается в виде

$$W_b = \frac{1}{2} \int_{-H}^0 dx_3 \left\{ S_a \int_{-L}^L \left[T_{11}^{\rho}(x_1, x_3) - T_{22}^{\rho}(x_1, x_3) \right] dx_1 \right. \\ + (S_c - S_a) \int_{\sqrt{2}w}^{d-\sqrt{2}w} T_{11}^{\rho}(x_1, x_3) dx_1 \\ + \frac{1}{2}(S_c - S_a) \int_{-\sqrt{2}w}^{\sqrt{2}w} \left[\left(1 + \frac{x_1}{\sqrt{2}w}\right) T_{11}^{\rho}(x_1, x_3) \right. \\ \left. + \left(1 - \frac{x_1}{\sqrt{2}w}\right) T_{11}^{\rho}(x_1 + d, x_3) \right] dx_1 \right\}, \quad (7)$$

где H — толщина пленки (считается, что $2L \gg H$). Сумма зависящих от L интегралов в (7) равна упругой

энергии W_c c -моноварианта. Далее будем отсчитывать все энергии от этой величины W_c , определяя разность $\Delta W_b = W_b - W_c$. Интегральное выражение для энергии дисклинаций W_{ξ} представляется как

$$W_{\xi} = \frac{G(S_a - S_c)}{4\sqrt{2}w} \int_{-H}^0 dx_3 (x_3 + H) \\ \times \int_{-\sqrt{2}w}^{\sqrt{2}w} \left[T_{11}^{\xi}(x_1, x_3) - T_{11}^{\xi}(x_1 + d, x_3) \right] dx_1. \quad (8)$$

Энергия взаимодействия $W_{b\xi}$ между дислокационным и дисклинационным ансамблями получается из (7) путем замены напряжений дислокаций T_{ii}^{ρ} на удвоенные напряжения $2T_{ii}^{\xi}$ дисклинационной системы. Прямым вычислением можно показать, что $W_{b\xi} \equiv 0$ ввиду симметрии нашей задачи.

Подставив (5) в (7) и (6) в (8), выполним сначала интегрирование по координате x_3 , а оставшиеся двойные интегралы по x_1 и x'_1 преобразуем в однократные. Эта процедура приводит к аналитическим выражениям для энергий ΔW_b и W_{ξ} . Просуммировав дислокационную ΔW_b и дисклинационную W_{ξ} составляющие, получим упругую энергию ΔW^{el} $c/a/c$ -конфигурации, отсчитанную от энергии c -моноварианта, в виде

$$\Delta W^{el} = \frac{G(S_a - S_c)^2 H^4}{16\pi(1-\nu)w^2} \left\{ 2g \left(\frac{d}{2H} \right) + 2g \left(\frac{\sqrt{2}w}{H} \right) \right. \\ \left. - g \left(\frac{d + 2\sqrt{2}w}{2H} \right) - g \left(\frac{d - 2\sqrt{2}w}{2H} \right) \right\} \\ - \frac{2GH^2}{1-\nu} (1+\nu) S_a (S_a - S_c) \frac{d}{H} \quad (9)$$

с безразмерной функцией $g(x)$, определяемой выражением

$$g(x) \equiv \left(8x^2 - \frac{14}{3} \right) \ln(1+x^2) - \frac{2}{3} x^4 \ln \left(1 + \frac{1}{x^2} \right) \\ + \frac{16}{3} x(4-x^2) \operatorname{arctg}(x). \quad (10)$$

В случае малых деформаций $S_a, S_c \ll 1$ отношение $2(1+\nu)S_a/(S_a - S_c)$ в (9) можно заменить параметром S_r/S_r^0 , где $S_r \equiv (b^* - a)/(c - a) \approx S_a/(S_a - S_c)$ — относительная деформация несоответствия [21] с пороговым значением $S_r^0 \equiv 1/(2+2\nu)$. Тогда, за исключением общего множителя, упругая энергия ΔW^{el} становится функцией трех безразмерных параметров: d/H , $2w/H$ и S_r/S_r^0 . Для $a/c/a$ -структуры энергия ΔW^{el} , отсчитанная от энергии a -моноварианта, записывается в аналогичном (9) виде, если заменить параметр S_r/S_r^0 на $2 - S_r/S_r^0$. Отметим, что в случае $2w \rightarrow 0$ энергия ΔW^{el} в (9) асимптотически переходит в выражение для упругой энергии $c/a/c$ -структуры с бесконечно тонкими стенками, полученное ранее [16].

Изменения $\Delta U_{c/a}$ и $\Delta U_{a/c}$ внутренних энергий $U_{c/a}$ и $U_{a/c}$ гетероструктур при образовании $c/a/c$ - и $a/c/a$ -конфигураций представляются суммой упругой энергии ΔW^{el} и собственной энергии W^{self} двух 90° стенок. Мы пренебрегаем здесь изменением энергии деполяризации пленки, поскольку сегнетоэлектрики семейства перовскита характеризуются сравнительно высокой электропроводностью. Поэтому связанные поляризационные заряды практически полностью компенсируются свободными носителями заряда [27].

Собственную энергию стенок можно записать в виде $W^{\text{self}} = 2\sqrt{2}\sigma H$ с одинаковой величиной удельной поверхностной энергии σ для обеих стенок. Изменение $\Delta U_{c/a} = U_{c/a} - U_c$ внутренней энергии при формировании $c/a/c$ -структуры, отсчитанное от величины U_c энергии c -моноварианта, запишется на основе (9) как

$$\Delta U_{c/a} = \sigma \frac{H^2}{H_0} \left\{ \frac{1}{4\pi} \left(\frac{H}{2w} \right)^2 F \left(\frac{d}{H}, \frac{2w}{H} \right) - \frac{S_r}{S_r^0} \frac{d}{H} \right\} + 2\sqrt{2}\sigma H, \quad (11)$$

где функция $F(d/H, 2w/H)$ представляет собой выражение в фигурных скобках в правой части формулы (9), а характеристическая толщина пленки $H_0 \equiv \sigma(1-\nu)/[G(S_a - S_c)^2]$ ($H_0 \sim 1$ nm в пленках BaTiO_3 и PbTiO_3 [9]). Выражение (11) для $\Delta U_{c/a}$ справедливо только при отсутствии перекрытия доменных стенок ($d \geq 2\sqrt{2}w$). При наличии же перекрытия можно в первом приближении положить, что энергия $\Delta U_{c/a}$ изменяется линейно при $d < 2\sqrt{2}w$, принимая значения $\Delta U_{c/a} = 0$ при $d = 0$ и $\Delta U_{c/a} (d = 2\sqrt{2}w)$ из (11) при $d = 2\sqrt{2}w$. Аналогичное приближение применимо и для энергии $\Delta U_{a/c}$ $a/c/a$ -структуры.

Численно решая уравнение $\partial U / \partial d = 0$ с $U = \Delta U_{c/a}$ или $U = \Delta U_{a/c}$, можно определить равновесный размер домена d^* соответственно для $c/a/c$ - или $a/c/a$ -конфигураций. Из (9) следует, что нормированный размер домена d^*/H_0 является функцией нормированной ширины стенок $2w/H_0$, параметра несоответствия S_r/S_r^0 и толщины пленки H/H_0 . Для трех значений ширины стенок $2w/H_0$ на рис. 2 показаны зависимости параметра d^*/H_0 от переменной S_r/S_r^0 при фиксированном значении величины $H/H_0 = 10$. Данные зависимости симметричны относительно линии $S_r/S_r^0 = 1$, и d^*/H_0 монотонно растет по мере приближения параметра S_r к значению S_r^0 . Кривые при $S_r/S_r^0 < 1$ отвечают $c/a/c$ -конфигурациям, а при $S_r/S_r^0 > 1$ — $a/c/a$ -структурам, в случае же $S_r/S_r^0 = 1$ эти конфигурации имеют одинаковое значение внутренней энергии. Характер зависимости $d^*(S_r/S_r^0)$ при фиксированной толщине пленки H/H_0 определяется величиной параметра $2w/H_0$. При этом сравнительно малым значениям ширины стенок ($2w \leq 10H_0$ для $H = 10H_0$) соответствует скачкообразное уменьшение размера домена d^* до нуля от значений $d^* > 2\sqrt{2}w$ (кривые 1 и 2 на рис. 2). В то же время для больших значений ($2w > 10H_0$ при $H = 10H_0$) такие

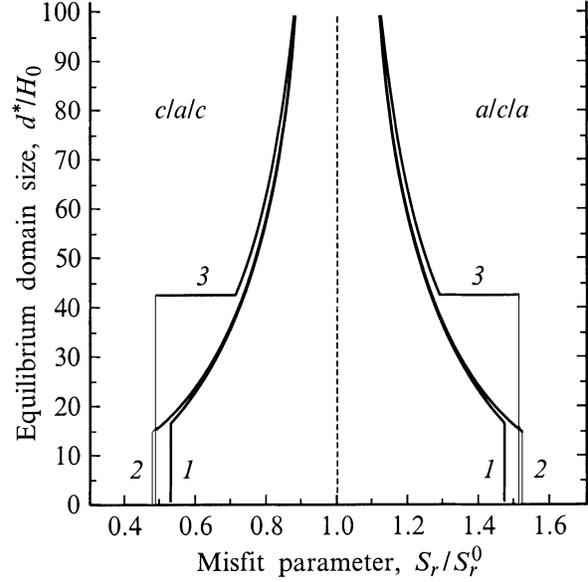


Рис. 2. Зависимость равновесного размера домена d^* (в единицах H_0) от параметра несоответствия $S_r/S_r^0 = 2(1 + \nu) \times (b^* - a)/(c - a)$ при фиксированных значениях нормированной ширины стенок $2w/H_0 \leq 1$ (1), $2w/H_0 = 10$ (2) и $2w/H_0 = 30$ (3). Толщина пленки $H = 10H_0$.

скачки происходят от величины $d^* = 2\sqrt{2}w$ (кривая 3) на горизонтальном плато, размер которого увеличивается с ростом ширины стенок. В любом случае домены с размером $d < 2\sqrt{2}w$ оказываются неустойчивыми, что связано с использованием линейного приближения для энергии ΔU при возникновении перекрытия стенок.

3. Диаграмма устойчивости $c/a/c$ - и $a/c/a$ -структур с заданной шириной стенок

Изменения внутренних энергий ΔU^* при образовании устойчивых полидоменных $c/a/c$ - и $a/c/a$ -конфигураций находятся путем подстановки в (11) оптимальной ширины домена d^* , рассчитанной в предыдущем разделе. Тогда величина $\Delta U^*/\sigma H$ становится функцией трех параметров: нормированных ширины стенок $2w/H_0$, несоответствия S_r/S_r^0 и толщины пленки H/H_0 . Для построения диаграммы стабильности $c/a/c$ - и $a/c/a$ -структур в координатах S_r/S_r^0 и H/H_0 сравним равновесные энергии полидоменных конфигураций с энергиями монодоменных состояний при фиксированных значениях параметра $2w/H_0$. В случае $S_r/S_r^0 < 1$ c -моновариант всегда энергетически выгоднее, чем a -моновариант [12], поэтому здесь достаточно проанализировать энергетику $c/a/c$ -конфигураций. Из (11) и (10) следует, что неравенство $\Delta U_{c/a}^* < 0$, необходимое для устойчивости $c/a/c$ -структуры, удовлетворяется только в пленках с толщиной H больше некоторого критического значения H^* . Решая уравнение $\Delta U_{c/a}^* = 0$, можно найти зависимость

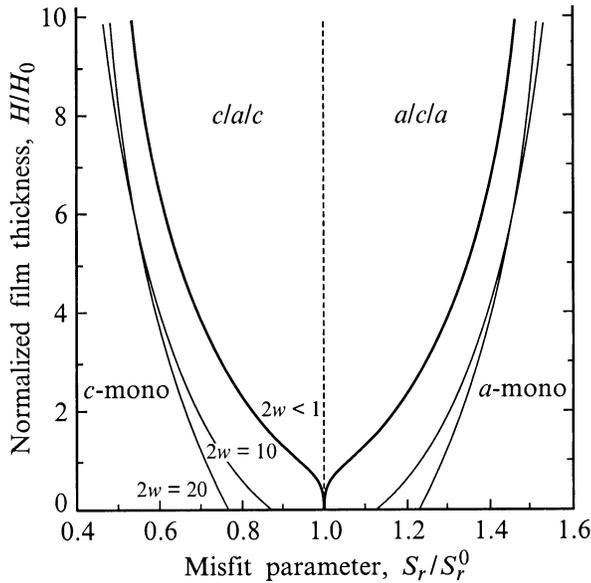


Рис. 3. Диаграмма устойчивости одиночных доменов в тетрагональной пленке, выращенной на кубической подложке. Ширина доменных стенок $2w$ измеряется в единицах H_0 .

нормализованной критической толщины H^*/H_0 от параметра несоответствия S_r/S_r^0 . Эта зависимость описывается на диаграмме устойчивости линией энергетической эквивалентности $c/a/c$ -структуры и c -моноварианта. На рис. 3 построены три таких линии при $S_r/S_r^0 \leq 1$ для трех значений параметра $2w/H_0$.

Подобным же образом можно построить и правую часть диаграммы при $S_r/S_r^0 > 1$, анализируя энергетику $a/c/a$ -конфигураций при различных значениях параметра $2w/H_0$. Для трех значений ширины $2w/H_0$ на рис. 3 приведены при $S_r/S_r^0 \geq 1$ линии энергетической эквивалентности $a/c/a$ -структуры и a -моноварианта. Область стабильности полидоменных состояний расположена между двумя вертикальными линиями $S_r/S_r^0 = 0$; 2 и симметрична относительно прямой $S_r/S_r^0 = 1$. С ростом ширины стенок $2w$ область устойчивости $c/a/c$ - и $a/c/a$ -структур расширяется, причем наиболее существенно для пленок малой толщины $H \leq H_0$. При $2w \geq 20H_0$ наблюдается перекрытие линий эквивалентности для различных значений параметра $2w/H_0$, когда при толщинах $H \leq 2H_0$ оказывается более устойчивой структура с большей шириной стенок $2w$, а при $H \geq 5H_0$ стабильна конфигурация с меньшей шириной $2w$. На рис. 3 представлена ситуация, когда линии, построенные для значений $2w/H_0 = 10$ и $2w/H_0 = 20$, в определенной области практически сливаются, но не пересекаются.

С помощью выражений (9)–(11) можно показать, что в сверхтонких пленках ($H \ll H_0$) равновесный размер домена равен $d^* \cong 2\sqrt{2}w$ в области устойчивости полидоменных состояний, т. е. параметр d^* не зависит от несоответствия S_r/S_r^0 . В свою очередь в очень толстых пленках ($H \gg 10H_0$) величина d^* не зависит от ширины стенок $2w$, поскольку здесь $d^* \cong (3\pi/5)H(S_r/S_r^0)$

для $c/a/c$ -структуры и $d^* \cong (3\pi/5)H(2 - S_r/S_r^0)$ для $a/c/a$ -конфигурации. Используя эти результаты, можно найти из (11) асимптотические выражения для равновесной энергии $\Delta U_{c/a}^*$ $c/a/c$ -структуры в случае больших и малых значений толщины пленки H

$$\Delta U_{c/a}^*/\sigma H = (2/3 - S_r/S_r^0)(2\sqrt{2}w/H_0) + 2\sqrt{2}, H \rightarrow 0, \quad (12a)$$

$$\Delta U_{c/a}^*/\sigma H = -(3\pi/5)(S_r/S_r^0)^2(H/H_0) + 2\sqrt{2}, H \rightarrow \infty. \quad (12b)$$

Как видно из (12a), для пленок с доменными стенками конечной ширины $2w > 0$ неравенство $\Delta U_{c/a}^* < 0$, определяющее область устойчивости $c/a/c$ -структуры, может выполняться даже для сверхтонких пленок с толщиной $H \ll H_0$. Это становится возможным, когда несоответствие S_r/S_r^0 превышает критическое значение S_c^{cr} , которое определяется как $S_c^{cr} = 2/3 + H_0/w$ для $c/a/c$ -структуры. Для $a/c/a$ -конфигурации такая ситуация осуществляется, когда S_r/S_r^0 меньше $S_a^{cr} = 4/3 - H_0/w$. Разумеется, в сверхтонких пленках $c/a/c$ - и $a/c/a$ -структуры могут быть устойчивыми конфигурациями только при выполнении условий $S_c^{cr} \leq 1$ и $S_a^{cr} \geq 1$. Последние неравенства удовлетворяются для пленок с полушириной стенок w , превышающей критическое значение $w_{cr} = 3H_0$. Чем больше величина параметра $w \geq w_{cr}$, тем шире область стабильности полидоменного состояния при $H < H_0$. В случае же $w < w_{cr}$ для сверхтонких пленок устойчивыми конфигурациями являются моноварианты при любых значениях несоответствия, кроме $S_r/S_r^0 = 1$.

Из формулы (12b) следует, что при больших толщинах пленки $H \gg 10H_0$ энергии $\Delta U_{a/c}^*$ и $\Delta U_{c/a}^*$ не зависят от ширины стенок $2w$. Поэтому при достаточно больших значениях параметра H/H_0 кривые, построенные на рис. 3 для различных величин $2w/H_0$ сливаются. Отметим, что на линиях эквивалентности полидоменных состояний и моновариантов (рис. 3) происходит скачкообразное уменьшение размера домена d^* до нуля, как это показано на рис. 2 для зависимостей $d^*(S_r/S_r^0)$. Для пленок с толщиной H , большей определенной величины H_{cr} , такие скачки на линиях эквивалентности происходят от значений $d^* > 2\sqrt{2}w$, в то время как при $H \leq H_{cr}$ равновесный размер на этих линиях падает до нуля от величины $d^* = 2\sqrt{2}w$. Параметр H_{cr}/H_0 монотонно увеличивается с ростом ширины доменных границ $2w/H_0$, причем величина H_{cr}/H_0 принимает сравнительно большие значения для широких стенок ($H_{cr}/H_0 \sim 100$ при $2w/H_0 = 20$).

Выше полагалось, что ширина стенок $2w$ в эпитаксиальной пленке совпадает с равновесной шириной $2w_0$ доменных границ в макроскопическом монокристалле. Однако для определения равновесной ширины стенок $2w^*$ в полидоменной пленке необходимо минимизировать относительно параметра $2w$ полную внутреннюю энергию ΔU (см. формулу (11) раздела 2). В энергию ΔU входят две конкурирующие компоненты: упругая

энергия $W^{el} \equiv W^{el}(w)$ и собственная энергия доменных стенок $\sigma \equiv \sigma(w)$. Анализ выражения (9) показывает, что упругая составляющая $W^{el}(w)$ монотонно убывает с ростом ширины доменных стенок $2w$ при фиксации остальных параметров. Это связано с ослаблением действующих напряжений в эпитаксиальном слое при увеличении ширины стенок. Очевидно также, что минимальное значение собственной энергии $\sigma(w)$ доменных границ достигается при $w = w_0$. Исследование зависимости $\Delta U(w)$ приводит к выводу о том, что равновесная ширина стенок $2w^*$ в полидоменной пленке всегда больше ширины стенок $2w_0$ в свободном кристалле. Можно также предсказать значительный рост параметра $2w^*$ для устойчивых полидоменных состояний в тонких пленках с толщиной $H \leq 5H_0 \sim 5 \text{ nm}$. В то же время для пленок толщины $H \geq 30H_0 \sim 30 \text{ nm}$ можно считать, что ширина стенок $2w^*$ в пленке не отличается от ширины доменных границ $2w_0$ в свободном кристалле для наблюдаемых значений параметра $2w_0 = 1-5 \text{ nm}$.

Таким образом, анализ влияния ширины доменных границ на статику 90° доменов в эпитаксиальных сегнетоэлектрических тонких пленках приводит к следующим результатам.

1) Доменные структуры с 90° стенками конечной ширины всегда являются в тонких пленках ($H < 100 \text{ nm}$) более устойчивыми конфигурациями, чем аналогичные структуры с бесконечно тонкими доменными границами.

2) Полидоменные конфигурации с конечной шириной стенок $2w > 0$ могут существовать в сверхтонких пленках с толщиной $H < 1 \text{ nm}$. Этот вывод корректирует результаты относительно неустойчивости 90° доменов с бесконечно тонкими стенками в таких пленках [13,15,16].

3) Равновесная ширина 90° доменных стенок в пленках с толщиной $H < 10 \text{ nm}$ может существенно превышать ширину стенок в объемном кристалле.

Автор выражает признательность Н.А. Перцеву за плодотворное сотрудничество и полезное обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] B.S. Kwak, A. Erbil, B.J. Wilkens, J.D. Budai, M.F. Chisholm, L.A. Boather. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 25, 3733 (1992).
- [2] Y. Gao, G. Bai, K.L. Merkle, Y. Shi, H.L.M. Chang, Z. Chen, D.J. Lam. *J. Mater. Res.* **8**, 1, 145 (1993).
- [3] R.Ramesh, T. Sands, V.G. Keramidas. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 6, 731 (1993).
- [4] B.S. Kwak, A. Erbil, J. D. Budai, M.F. Chisholm, L.A. Boather, B.J. Wilkens. *Phys. Rev.* **B49**, 21, 14 865 (1994).
- [5] A. Seifert, F.F. Lange, J.S. Speck. *J. Mater. Res.* **10**, 2, 680 (1995).
- [6] Y.M. Kang, J.K. Ku, S. Baik. *J. Appl. Phys.* **78**, 4, 2601 (1995).
- [7] C.M. Foster, Z. Li, M. Buckett, D. Miller, P. M. Baldo, L.E. Rehn, G.R. Bai, D. Guo, H. You, K.L. Merkle. *J. Appl. Phys.* **78**, 4 2607 (1995).
- [8] V. Gopalan, R. Raj. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 10, 1323 (1996).
- [9] N.A. Pertsev, G. Arlt, A.G. Zembilgotov. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 8, 1364 (1996).
- [10] N.A. Pertsev, A.Yu. Emelyanov. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 25, 3646 (1997).
- [11] A.L. Roitburd. *Phys. Stat. Sol.* **A37**, 1, 329 (1976).
- [12] W. Pompe, X. Gong, Z. Suo, J.S. Speck. *J. Appl. Phys.* **74**, 10, 6012 (1993).
- [13] J.S. Speck, A.C. Daykin, A. Seifert, A.E. Romanov, W. Pompe. *J. Appl. Phys.* **78**, 3, 1696 (1995).
- [14] A.E. Romanov, W. Pompe, J.S. Speck. *J. Appl. Phys.* **79**, 8, 4037 (1996).
- [15] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, *J. Appl. Phys.* **78**, 10, 6170 (1995).
- [16] Н.А. Перцев, А.Ю. Емельянов. *ФТТ*. **39**, 1, 127 (1997).
- [17] A.L. Roitburd. *J. Appl. Phys.* **83**, 1, 228 (1998); **83**, 1, 239 (1998).
- [18] E.K.H. Salje. *Phase Transitions in Ferroelastic and Co-elastic Crystals*. Cambridge University Press, Cambridge (1993). 324 p.
- [19] S. Stemmer, S. K. Streiffer, F. Ernst, M. Rühle. *Phil. Mag.* **A71**, 3, 713 (1995).
- [20] J. Chrosch, E.K.H. Salje. *J. Appl. Phys.* **85**, 2, 722 (1999).
- [21] J.S. Speck, W. Pompe. *J. Appl. Phys.* **76**, 1, 466 (1994).
- [22] G.R. Barsch, J.A. Krumhansl. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 11, 1069 (1984).
- [23] W. Cao, L. E. Cross. *Phys. Rev.* **B44**, 1, 5 (1991).
- [24] Р. де Вит. *Континуальная теория дисклинаций*. Мир, М. (1977). 208 с.
- [25] A.K. Head. *Proc. Roy. Soc. (London)* **A66**, 405, 793 (1953).
- [26] В.И. Владимиров, А.Е. Романов. *Дисклинации в кристаллах*. Наука, Л. (1986). 223 с.
- [27] G. Arlt, N.A. Pertsev. *J. Appl. Phys.* **70**, 4, 2283 (1991).