

УДК 539.3 + 538.95

УПРАВЛЕНИЕ СВОЙСТВАМИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЛЕНКИ $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$

В. Б. Широков^{*,**}, П. Е. Тимошенко^{**}, В. В. Калинин^{*}

* Южный научный центр РАН, 344006 Ростов-на-Дону, Россия

** Южный федеральный университет, 344006 Ростов-на-Дону, Россия

E-mails: shirokov.ssc@gmail.com, p.e.timoshenko@gmail.com, kalin@ssc-ras.ru

Предложен один из способов управления свойствами тонких сегнетоэлектрических пленок, находящихся в условиях вынужденной деформации, обусловленной несоответствием размеров кристаллических решеток материалов пленки и подложки, а также различием коэффициентов их теплового расширения. Управление осуществляется за счет дополнительной механической деформации подложки. В рамках феноменологической теории с использованием потенциала Ландау исследована модель монокристаллической пленки $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$. Показано, что при дополнительной одноосной деформации подложки в пленке $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ материальные постоянные пленки изменяются. Аномальное изменение происходит при значениях деформации, близких к значениям, при которых происходит изменение фазового состояния пленки. Исследован процесс генерации поверхностных акустических волн. Результаты моделирования свидетельствуют о возможности управления возбуждением поверхностных акустических волн в гетероструктуре пленка — кремниевая подложка.

Ключевые слова: сегнетоэлектрическая пленка, феноменологическая модель, термоупругая деформация, начальная деформация, начальные напряжения, поверхностные акустические волны, коэффициент электромеханической связи.

DOI: 10.15372/PMTF20210508

Введение. Сегнетоэлектрические материалы, обладающие уникальными нелинейными свойствами, находят широкое применение в различных устройствах современной электроники [1]. Активное развитие микроэлектроники определяет ускоренный переход к использованию этих материалов в виде тонких пленок [2–4]. Нанесение пленки нелинейного материала на подложку приводит к изменению физических свойств пленки вследствие различия параметров кристаллических решеток материалов пленки и подложки и значений их термоупругих деформаций. Это позволяет управлять свойствами пленки, меняя температуру нанесения тонкой пленки и подбирая материал подложки или ее ориентацию. Данное направление, называемое деформационной инженерией, быстро развивается [5–8]. Для управления свойствами тонких пленок необходимо иметь представление о связи между физическими свойствами пленки и ее деформацией. Такая связь может быть определена при анализе фазовых диаграмм, полученных в рамках термодинамической теории,

Работа выполнена в рамках государственного задания Южного научного центра РАН (код проекта 01201354242) и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 19-01-00719).

© Широков В. Б., Тимошенко П. Е., Калинин В. В., 2021

развитой для сегнетоэлектрических пленок. В то же время деформационное управление свойствами возможно не только путем нанесения пленки на поверхность. Появление дополнительных деформаций в пленке может обеспечиваться за счет механического воздействия на подложку. С использованием фазовой диаграммы можно найти величину воздействия, при которой происходит существенное изменение физических свойств вплоть до изменения фазового состояния сегнетоэлектрической пленки. Термодинамическая теория, разработанная для пленок твердого раствора $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ с различным составом, позволила вычислить для них термодинамические потенциалы [9] и построить фазовые диаграммы. В результате были определены материальные постоянные для линейных уравнений пьезоэффекта [10–12], которые широко используются при разработке различных устройств, а также зависимость этих постоянных от величины вынужденной деформации и фазового состояния пленки [13, 14].

В данной работе развита термодинамическая модель для пленки $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (концентрация бария в растворе $x = 0,863$), нанесенной на (001)-срез кубической подложки и подвергнутой одноосной деформации. При фиксированной деформации несовместности вычислены материальные постоянные при различных значениях одноосной деформации. С помощью конечно-элементного пакета COMSOL Multiphysics исследована возможность управления поверхностной акустической волной, возбуждаемой пленкой на кремниевой подложке.

1. Термодинамический потенциал пленки при дополнительной одноосной деформации. Сегнетоэлектрическая пленка, нанесенная на (001)-срез кубической подложки, испытывает деформацию u_m , которая в силу симметрии одинакова вдоль осей x и y . Эта деформация определяется начальной деформацией, возникающей за счет охлаждения осажденной при высокой температуре пленки вследствие различия коэффициентов теплового расширения пленки и подложки. Влиянием пленки на подложку можно пренебречь. Термодинамический потенциал сегнетоэлектрической пленки, испытывающей деформацию u_m , получается из потенциала для объемного образца после удовлетворения граничных условий в задаче теории упругости [12].

Пусть подложка под действием сил, ориентированных вдоль оси x , дополнительно испытывает деформацию $u_1 = u_x$. При условии, что на нее не действуют другие силы, для деформации в плоскости подложки имеем связь $u_2 = u_y = -\sigma u_x$, где σ — коэффициент Пуассона, равный $\sigma = -s_{12}/s_{11} = c_{12}/(c_{11} + c_{12})$ для ориентации (001) подложки; c_{ij} — модули упругости; s_{ij} — податливости подложки. Поскольку смещения на границе пленки и подложки одинаковы, при решении задачи теории упругости деформации u_x, u_y должны быть добавлены к деформации u_m . (В данной работе используются обозначения Фойгта [13].)

Выражение для потенциала сегнетоэлектрика с выделенной упругой частью имеет вид

$$\begin{aligned} \Phi = G - Q_{11}(t_1 p_1^2 + t_2 p_2^2 + t_3 p_3^2) - Q_{44}(t_4 p_2 p_3 + t_5 p_1 p_3 + t_6 p_1 p_2) - \\ - Q_{12}(t_1(p_2^2 + p_3^2) + t_2(p_1^2 + p_3^2) + t_3(p_1^2 + p_2^2)) - \\ - \frac{1}{2} s_{11}(t_1^2 + t_2^2 + t_3^2) - \frac{1}{2} s_{44}(t_4^2 + t_5^2 + t_6^2) - s_{12}(t_1 t_2 + t_1 t_3 + t_2 t_3) + \sum_{i=1}^6 u_i t_i, \quad (1) \end{aligned}$$

где $G = G(p_1, p_2, p_3)$ — потенциал Ландау; p_k — компоненты вектора поляризации; u_k , t_k — тензоры деформаций и напряжений; Q_{mn} — электрострикционные константы; s_{kn} — компоненты тензора податливости. Решив задачу теории упругости $\partial\Phi/\partial t_i = 0$ при условиях $u_1 = u_m + u_x$, $u_2 = u_m - \sigma u_x$, $u_6 = 0$, $t_3 = 0$, $t_4 = 0$, $t_5 = 0$, можно получить потенциал для сегнетоэлектрической пленки в виде [14]

$$\Phi = G + a_1^* p_1^2 + a_2^* p_2^2 + a_3^* p_3^2 + a_{11}^* (p_1^4 + p_2^4) + a_{33}^* p_3^4 + a_{12}^* p_1^2 p_2^2 + a_{13}^* (p_1^2 p_3^2 + p_2^2 p_3^2), \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned}
 a_1^* &= -\frac{Q_{11} + Q_{12}}{s_{11} + s_{12}} u_m - \left(\frac{Q_{11} + Q_{12}}{s_{11} + s_{12}} \frac{1 - \sigma}{2} + \frac{Q_{11} - Q_{12}}{s_{11} - s_{12}} \frac{1 + \sigma}{2} \right) u_x, \\
 a_2^* &= -\frac{Q_{11} + Q_{12}}{s_{11} + s_{12}} u_m - \left(\frac{Q_{11} + Q_{12}}{s_{11} + s_{12}} \frac{1 - \sigma}{2} - \frac{Q_{11} - Q_{12}}{s_{11} - s_{12}} \frac{1 + \sigma}{2} \right) u_x, \\
 a_3^* &= -\frac{2Q_{12}}{s_{11} + s_{12}} u_m - \frac{Q_{12}(1-\sigma)}{s_{11} + s_{12}} u_x, \\
 a_{11}^* &= \frac{(Q_{11}^2 + Q_{12}^2)s_{11} - 2Q_{11}Q_{12}s_{12}}{2(s_{11}^2 - s_{12}^2)}, & a_{33}^* &= \frac{Q_{12}^2}{s_{11} + s_{12}}, \\
 a_{12}^* &= \frac{(Q_{11}^2 + Q_{12}^2)s_{12} - 2Q_{11}Q_{12}s_{11}}{s_{11}^2 - s_{12}^2} + \frac{Q_{44}^2}{2s_{44}}, & a_{13}^* &= \frac{Q_{12}(Q_{11} + Q_{12})}{s_{11} + s_{12}}.
 \end{aligned} \tag{3}$$

2. Фазовая диаграмма твердого раствора $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$. Необходимо выбрать оптимальный состав твердого раствора $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, обеспечивающий максимальный пьезоэффект, который в свою очередь во многом определяется фазовым состоянием пленки. Расчеты, проведенные для объемных образцов титаната бария, показали, что наибольшее значение коэффициента электромеханической связи достигается при совпадении направления вектора спонтанной поляризации с направлением распространения волны. В случае тонких пленок при выборе направления распространения волны вдоль оси x это соответствует a -фазе, в которой вектор поляризации ориентирован вдоль оси x .

Исследованы возможные типы решений уравнений состояния потенциала (2) для пленок $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ с различной концентрацией бария в растворе, расположенных на подложке из кремния, при различных значениях u_x . Влияние подложки можно учесть, подставив в соотношения (3) значение $\sigma = 0,28$ для кремния при выбранной ориентации кристалла. Особый интерес представляет случай, когда точка $u_x = 0$ выходит на границу a -фазы. Анализ фазовых диаграмм для различных состояний пленки при комнатной температуре показал, что такая ситуация для тонких пленок $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ возникает при значении концентрации $x = 0,863$. На рис. 1 приведена фазовая диаграмма в плоскости (u_m, u_x) , полученная в результате минимизации потенциала (2) для этого значения концентрации при

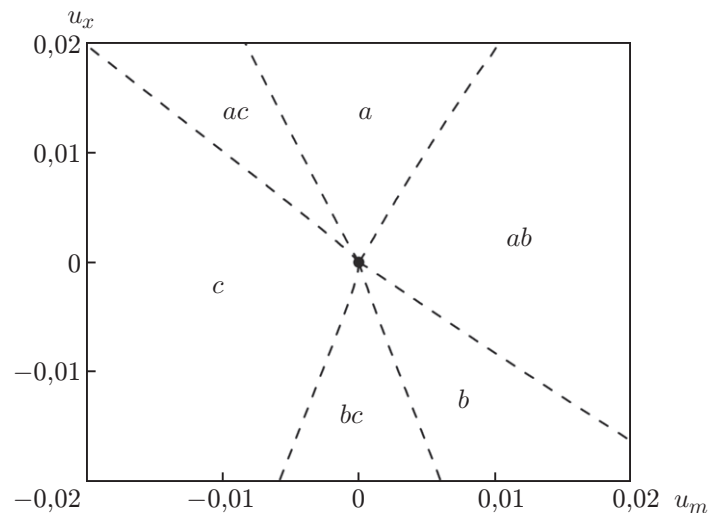


Рис. 1. Фазовая диаграмма состояний сегнетоэлектрической пленки $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ при $x = 0,863$

температуре, равной 300 К, и $\sigma = 0,28$. Буквами a, b, c обозначены ненулевые компоненты вектора поляризации вдоль координатных осей x, y, z соответственно. Две буквы соответствуют плоскости, в которой лежит вектор поляризации. Все фазы разделены линиями переходов второго рода. При выбранном значении концентрации и комнатной температуре возможны два фазовых состояния пленки в зависимости от значения вынужденной деформации u_m : c -фаза с направлением поляризации по нормали к плоскости пленки $(0, 0, p)$ при сжимающих деформациях $u_m < 0$ и aa -фаза с направлением поляризации по диагонали квадрата в плоскости пленки $(p, p, 0)$ при растягивающих деформациях $u_m > 0$. На фазовой диаграмме (см. рис. 1) эти состояния соответствуют отсутствию деформации ($u_x = 0$). В результате дополнительной деформации вдоль оси x возникает поляризация с различными компонентами $p_x \neq p_y$, поэтому aa -фаза превращается в ab -фазу с вектором поляризации $(p_x, p_y, 0)$. При растяжении ($u_x > 0$) ab -фаза переходит в a -фазу с вектором поляризации $(p, 0, 0)$ путем фазового перехода второго рода. При сжатии ($u_x < 0$) ab -фаза переходит в b -фазу также путем фазового перехода второго рода с вектором поляризации $(0, p, 0)$. При одноосной деформации в c -фазе помимо нормальной компоненты p_z появляются p_x - или p_y -компоненты вектора поляризации. При дальнейшем растяжении происходит фазовый переход второго рода в ac -фазу с вектором поляризации $(p_x, 0, p_z)$, при сжатии вдоль оси x — фазовый переход второго рода в bc -фазу с вектором поляризации $(0, p_y, p_z)$.

3. Уравнение пьезоэффекта при одноосной деформации пленки. Описанные выше основные состояния пленки можно получить при решении уравнений состояния

$$E_i = \frac{\partial \Phi}{\partial p_i}, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial t_k} = 0. \quad (4)$$

Линеаризуем уравнения вблизи основного состояния (см. (4)). При этом получают линейные уравнения пьезоэффекта, позволяющие определить поведение материальных постоянных в различных фазах [11]. Далее используются уравнения пьезоэффекта в виде

$$D_i = e_{i,k} u_k + \varepsilon_{i,j}^S E_j, \quad t_m = c_{m,k}^E u_k - e_{i,m} E_i. \quad (5)$$

В уравнении (5) содержится индукция D , которая связана с поляризацией соотношением $D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 E + \varepsilon_0 \chi E = \varepsilon_0 (1 + \chi) E = \varepsilon_0 \varepsilon E$, в силу того что для сегнетоэлектриков восприимчивость $\chi \gg 1$. Далее исследуется изменение материальных постоянных при различных значениях дополнительной деформации u_x и фиксированном значении вынужденной деформации $u_m = 0$. На прямой $u_m = 0$ фазовой диаграммы имеют место два состояния пленки $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$: bc -фаза при $u_x < 0$ и a -фаза при $u_x > 0$. Изменение компонент вектора поляризации под действием одноосной деформации вдоль оси x показано на рис. 2. Видно, что компоненты вектора поляризации обращаются в нуль при фазовых переходах второго рода.

На рис. 3 представлена зависимость компонент тензора диэлектрической проницаемости от одноосной деформации вдоль оси x . Диагональные компоненты тензора диэлектрической проницаемости неограниченно возрастают по мере приближения к границе фазового перехода, что характерно для фазовых переходов второго рода.

В точках, соответствующих фазовым переходам второго рода, происходит вырождение матрицы вторых производных потенциала (1). Это означает, что в этих точках в результате линеаризации уравнений (4) получают вырожденные уравнения, не позволяющие определить полный набор материальных постоянных. В данном случае такой точкой является $u_x = 0$. Уравнения (4) при $u_x = 0$ не определены, в частности, обратная восприимчивость обращается в нуль. Это означает, что при $u_x = 0$ восприимчивость обращается в бесконечность. Далее точка $u_x = 0$ из рассмотрения исключается, поскольку используемый метод вычисления материальных постоянных с помощью вторых производных для этих точек некорректен. С учетом большого времени релаксации при $u_x = 0$ для

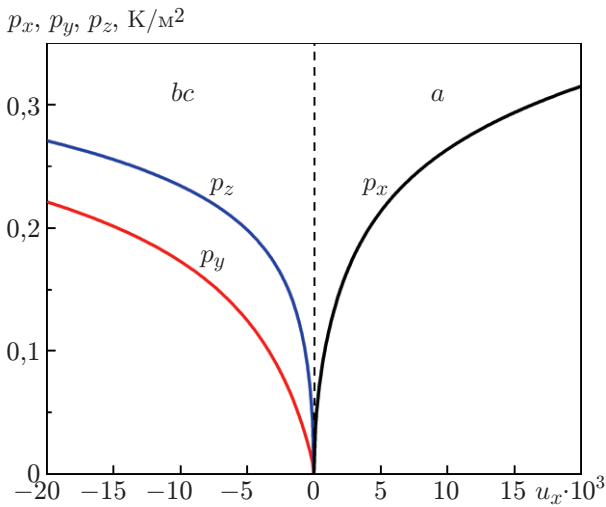


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости компонент вектора поляризации пленки $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ от величины деформации вдоль оси x (штриховая вертикальная линия — фазовая граница перехода второго рода)

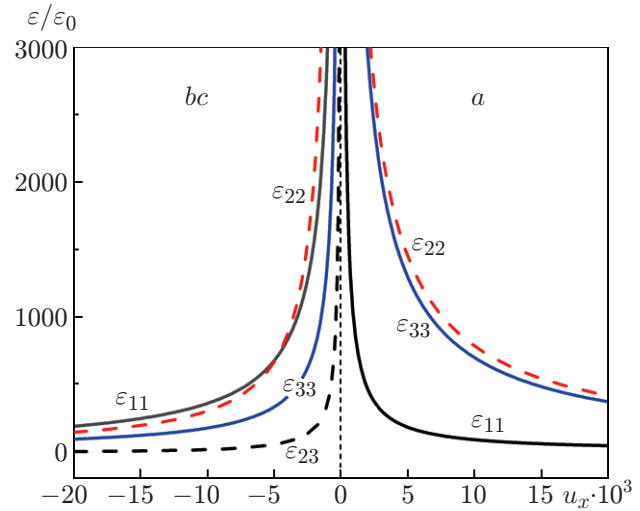


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости компонент тензора диэлектрической проницаемости пленки $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ от величины одноосной деформации вдоль оси x (штриховая вертикальная линия — граница переходов второго рода)

вычисления постоянных уравнений пьезоэффекта следует использовать осреднение по времени или статистическое осреднение по флуктуациям поляризации. На рис. 4 приведены зависимости пьезоэлектрических модулей e_{km} от величины деформации u_x . При $u_x < 0$ пленка находится в bc -фазе и характеризуется наличием 10 пьезоэлектрических модулей: e_{15} , e_{16} , e_{21} , e_{22} , e_{23} , e_{24} , e_{31} , e_{32} , e_{33} , e_{34} . При $u_x > 0$ пленка находится в a -фазе, которая характеризуется наличием пяти пьезоэлектрических модулей: e_{11} , e_{12} , e_{13} , e_{26} , e_{35} . Следует отметить, что в bc -фазе модули e_{31} и e_{32} близки по значению, в a -фазе совпадают модули e_{12} и e_{13} . Из рис. 4 следует, что большинство пьезомодулей существенно зависят от дополнительной деформации. В отличие от пьезоконстант модули упругости в меньшей степени подвержены влиянию дополнительной деформации. При $u_x > 0$ в a -фазе из девяти модулей существенно меняются лишь модули c_{11} и $c_{12} = c_{13}$, причем вблизи фазового перехода. Более значительные изменения модулей упругости наблюдаются в bc -фазе. Из 13 модулей наибольшим изменениям подвержены c_{33} , c_{44} и c_{22} , в меньшей степени изменяются c_{24} , c_{12} и c_{55} . На остальные модули дополнительная деформация практически не влияет. Таким образом, дополнительная начальная деформация может оказывать существенное влияние на электрические характеристики приборов и устройств, выполненных из тонкой сегнетоэлектрической пленки.

4. Возбуждение поверхностных акустических волн в a -фазе. Рассмотрим гетероструктуру, представляющую собой пленку $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ толщиной $d = 300$ нм, нанесенную на монокристаллическую подложку из кремния толщиной $h = 15$ мкм. Оси четвертого порядка подложки направлены вдоль осей x и y . На поверхности пленки расположена периодическая система электродов шириной $a = 2$ мкм, ширина межэлектродного промежутка составляет $b = 2$ мкм. Представленная на рис. 5 гетероструктура имеет период, равный $4(a + b) = 16$ мкм. Эффективность работы этой конструкции определяется параметрами S_{11} и S_{21} . Параметр S_{11} характеризует степень отражения сигнала от системы

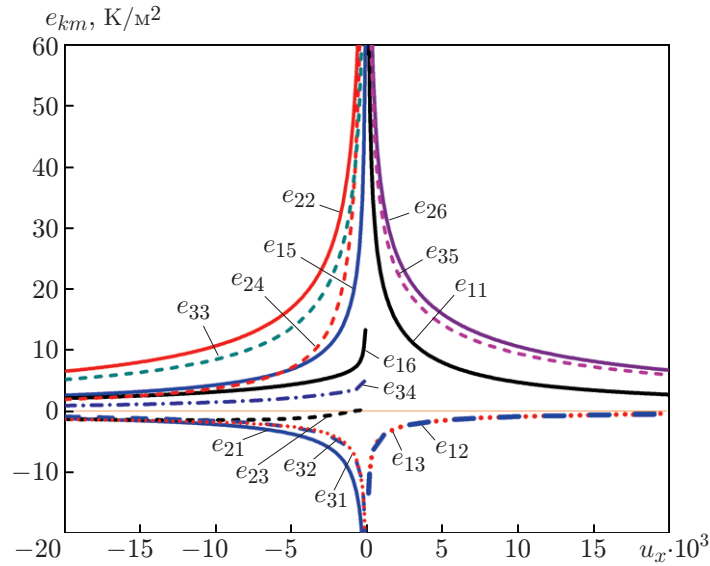


Рис. 4. Зависимости пьезоэлектрических модулей e_{km} пленки $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ от величины одноосной деформации вдоль оси x

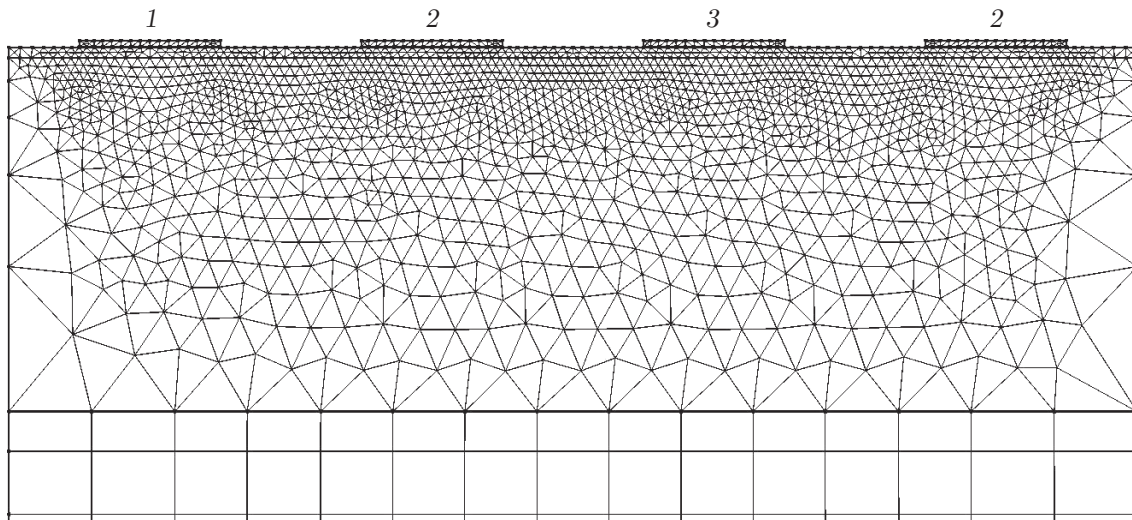


Рис. 5. Расчетная область с периодической системой электродов: 1 — положительный электрод, 2 — заземленные электроды, 3 — отрицательный электрод

электродов, S_{21} — степень приема сигнала системой электродов. Для расчетов использовалась стандартная система уравнений электроупругости, включающая уравнения Ламе и уравнения Максвелла в магнитоэластическом приближении [15], которые содержат полученные в работе материальные константы. Численный анализ проведен в пакете COMSOL Multiphysics для первых двух мод поверхностной акустической волны, которые можно возбудить в такой структуре. Распределение смещений представлено на рис. 6.

На рис. 7 приведены зависимости параметров S_{11} , S_{21} , характеризующих электрические свойства периодической системы электродов, от частоты $\omega = 284 \div 289$ МГц. Видно, что при изменении деформации частота резонанса меняется не более чем на 3 МГц.

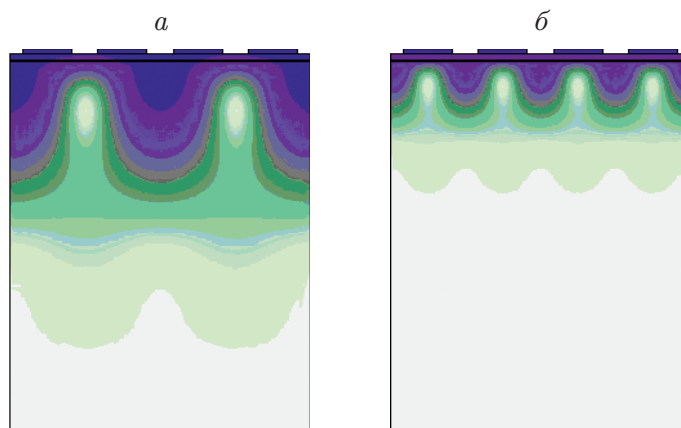


Рис. 6. Распределение смещений в случае поверхностных акустических волн с частотой $\omega = 285$ МГц (*а*) и $\omega = 522$ МГц (*б*)

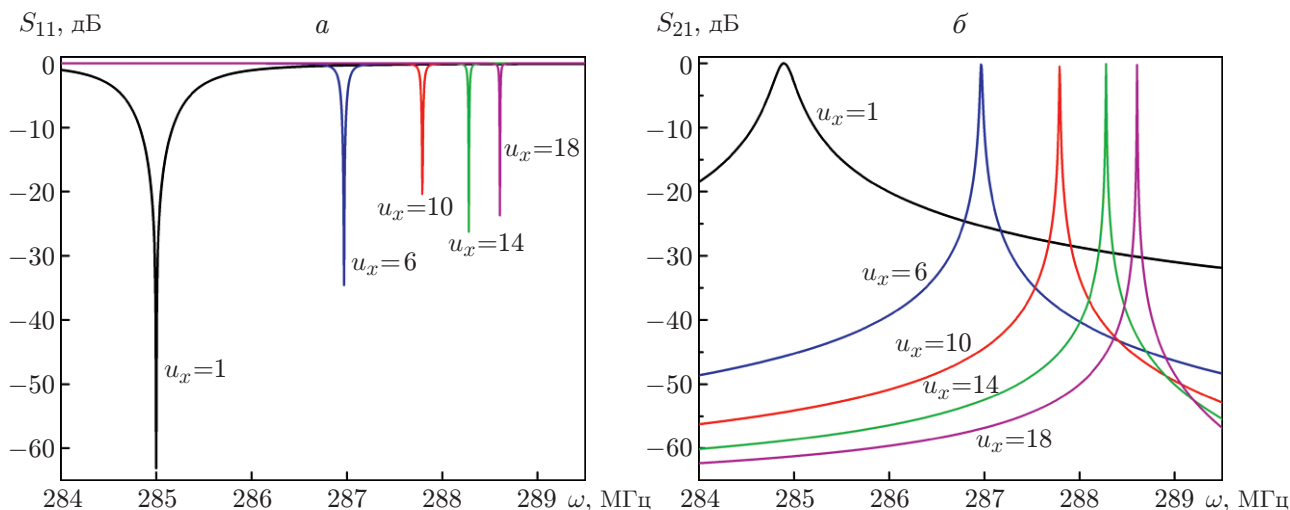


Рис. 7. Зависимости параметров S_{11} (*а*) и S_{21} (*б*) от частоты $\omega = 284 \div 289$ МГц при различных значениях величины одноосной деформации в *а*-фазе

На рис. 8 представлены зависимости параметров S_{11} , S_{21} , характеризующих резонансные свойства периодической системы электродов, от частоты $\omega = 520 \div 545$ МГц. Видно, что при одноосном растяжении частота резонанса меняется более чем на 10 МГц.

Заключение. Исследовано поведение сегнетоэлектрической пленки $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (концентрация бария в растворе $x = 0,863$), расположенной на подложке из кремния, при одноосном растяжении (сжатии). С использованием фазовой диаграммы состояний пленки при комнатной температуре рассмотрены возможные типы решений уравнений состояния для пленок $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$. Показано, что одноосная деформация вдоль оси x приводит к изменению материальных постоянных пленки. Наиболее существенные изменения происходят вблизи граничных значений деформации, характеризующих изменение фазового состояния пленки. Проведено численное моделирование процесса возникновения поверхностных акустических волн в окрестностях частот $\omega = 285$ МГц и $\omega = 522$ МГц. В окрестности частоты первого резонанса при одноосном растяжении частота поверхностной акустической волны изменялась не более чем на 3 МГц. Более значительное изменение частоты на 10 МГц имело место в окрестности частоты второго резонанса. Полученные

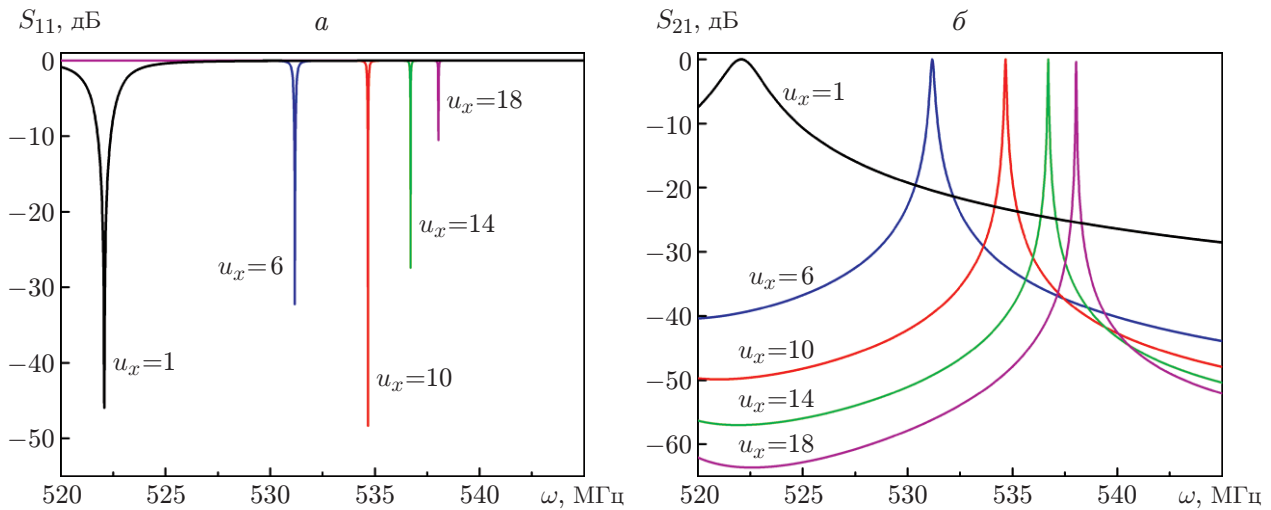


Рис. 8. Зависимости параметров S_{11} (а) и S_{21} (б) от частоты $\omega = 520 \div 545$ МГц при различных значениях величины одноосной деформации в a -фазе

результаты могут быть использованы при разработке датчиков, контролирующих изменение частоты поверхностной акустической волны, а также сенсоров, регистрирующих по изменению частоты амплитуду или скорость колебаний балки, на поверхности которой расположен резонатор поверхностных акустических волн.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Gevorgian S.** Ferroelectrics in microwave devices, circuits and systems. Physics, modelling, fabrication and measurements. L.: Springer-Verlag, 2009. DOI: 10.1007/978-1-84882-507-9.
2. **Dawber M., Rabe K. M., Scott J. F.** Physics of thin-film ferroelectric oxides // Rev. Modern Phys. 2005. V. 77. 1083.
3. **Setter N., Damjanovic D., Eng L., et al.** Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. 051606.
4. **Martin L. W., Chu Y.-H., Ramesh R.** Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films // Materials Sci. Engng R. 2010. V. 68. P. 89–133.
5. **Schlom D. G., Chen L.-Q., Eom C.-B., et al.** Strain tuning of ferroelectric thin films // Annual Rev. Materials Res. 2007. V. 37. P. 589–626.
6. **Cao J., Wu J.** Strain effects in low-dimensional transition metal oxides // Materials Sci. Engng R. 2011. V. 71. P. 35–52.
7. **Schlom D. G., Chen L.-Q., Fennie C. J., et al.** Elastic strain engineering of ferroic oxides // MRS Bull. 2014. V. 39. 118.
8. **Damodaran A. R., Agar J. C., Pandya S., et al.** New modalities of strain-control of ferroelectric thin films // J. Phys.: Condens. Matter. 2016. V. 28. 263001.
9. **Shirokov V. B., Yuzyuk Yu. I., Dkhil B., Lemanov V. V.** Phenomenological theory of phase transitions in epitaxial $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ thin films // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. 144118.
10. **Широков В. Б., Юзюк Ю. И., Калинин В. В., Леманов В. В.** Материальные константы твердых растворов $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ // Физика твердого тела. 2013. Т. 55, № 4. С. 709–714.
11. **Широков В. Б., Калинин В. В., Шаховой Р. А., Юзюк Ю. И.** Аномальное изменение материальных модулей тонких пленок титаната бария // ПМТФ. 2015. Т. 56, № 6. С. 195–203.

12. **Pertsev N. A., Zembilgotov A. G., Tagantsev A. K.** Effect of mechanical boundary conditions on phase diagrams of epitaxial ferroelectric thin films // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. 1988.
13. **Най Дж.** Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц. М.: Мир, 1967.
14. **Shirokov V. B., Timoshenko P. E., Pan'kin A. V., Razumnaya A. G.** Tunable electromechanical properties of a barium strontium titanate ferroelectric film under an uniaxial stress // IEEE Trans. Ultrasonics, Ferroelectrics, Frequency Control. 2020. V. 67. P. 2704–2709.
15. **Леви М. О., Леви Г. Ю., Лыжов В. А.** Некоторые особенности динамики сегнетоэлектрических (ферромагнитных) гетероструктур // ПМТФ. 2017. Т. 58, № 1. С. 55–62.

*Поступила в редакцию 14/VII 2021 г.,
после доработки — 26/VII 2021 г.
Принята к публикации 26/VII 2021 г.*
