

ПОЛЯРНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ПЕТЛІ ГІСТЕРЕЗИСУ У БАГАТОШАРОВИХ ТОНКИХ ПЛІВКАХ ТИПУ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИК/ВІРТУАЛЬНИЙ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИК

Є.А. ЄЛІСЄЄВ,^{1,2} М.Д. ГЛИНЧУК,² Г.М. МОРОЗОВСЬКА,¹
Я.В. ЯКОВЕНКО³

¹Інститут фізики напівпровідників НАН України

(Просп. Науки, 41, Київ 03028; e-mail: eugene. a. eliseev@gmail.com)

²Інститут проблем матеріалознавства НАН України

(Вул. Крижанівського, 3, Київ 03142)

³Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет

(Просп. Академіка Глушкова, 2, корп. 1, Київ 03187)

УДК 537.311.33
© 2012

Використовуючи феноменологічну теорію Ландау–Гінзбурга–Девоншира, розраховано вплив деформацій невідповідності, поверхневої енергії та розмірних ефектів на фазові діаграми, полярні властивості та петлі гістерезису у багатошарових тонких плівках типу сегнетоелектрик/віртуальний сегнетоелектрик. Вперше досліджено вплив пружних деформацій, що виникають на межі тонка плівка – підкладка внаслідок невідповідності сталих ґратки плівки та підкладки, на фазові діаграми багатошарових тонких плівок складу віртуальний сегнетоелектрик SrTiO₃/сегнетоелектрик BaTiO₃. Виявилось, що у багатошарових плівках складу SrTiO₃/BaTiO₃ можуть існувати шість термодинамічно стійких фаз BaTiO₃ (параелектрична, тетрагональна FEс, дві моноклінні: FEаас та FEас, дві орторомбічні: FEа та FEаа сегнетоелектричні фази) на відміну від об'ємного BaTiO₃, де існують лише чотири фази (кубічна, тетрагональна, орторомбічна та ромбодрічна). Розраховано основні полярні властивості петель гістерезису (форма, коерцитивне поле і спонтанна поляризація) у тонких багатошарових плівках SrTiO₃/BaTiO₃. Показано, що у системі існує сильна залежність полярних властивостей від товщини шарів SrTiO₃ і BaTiO₃ та пружних деформацій невідповідності, причому SrTiO₃ відіграє роль діелектричного прошарку: чим товщий прошарок, тим сильніше поле деполіризації, яке, у свою чергу, зменшує спонтанну поляризацію плівки BaTiO₃.

1. Вступ

Сегнетоелектричні багатошарові плівки є актуальним об'єктом експериментальних та теоретичних досліджень, оскільки вони мають посилені полярні властивості у порівнянні з моноплівками таких самих розмірів. Однак, майже не був теоретично досліджений вплив деформацій невідповідності (misfit strain), що виникають внаслідок різниці пружних властивостей підкладки та багатошарової плівки, на фазо-

ві діаграми, полярні властивості та петлі гістерезису у багатошарових тонких плівках типу сегнетоелектрик/віртуальний сегнетоелектрик.

1.1. Сучасний стан експериментальних досліджень полярних властивостей багатошарових сегнетоелектричних плівок

Сегнетоелектричні багатошарові плівки і композиційно градуйовані гетероструктури демонструють підвищену спонтанну поляризацію, гігантський піроелектричний відгук та велику п'єзоелектричну деформацію (див., наприклад, [1] і посилання там же). Електричні та електромеханічні властивості складних оксидних суперплівок CaTiO₃/BaTiO₃ тісно пов'язані з еволюцією структури та електричною поляризацією кожного шару у прикладеному електричному полі. Співіснування пружних деформацій, обертань кисневих октаедрів поблизу поверхні розподілу між шарами полярних і неполярних плівок дозволяє такій системі демонструвати багатий спектр феноменів у наномасштабі. Багатошарові матеріали з покращеними функціональними властивостями є цікавими для розвитку нанофізики та нанотехнології. Наприклад, у діелектричному шарі CaTiO₃ нанорозмірних діелектрично-сегнетоелектричних багатошарових плівок CaTiO₃/BaTiO₃ виникає п'єзоелектричний відгук на прикладене електричне поле [2, 3]. Вимірний п'єзоелектричний коефіцієнт 54 пм/В узгоджується з розрахунками з перших принципів, в яких тетрагональна симетрія фіксується у суперплівці підкладкою SrTiO₃.

Стефанович та ін. [4] досліджували сегнетоелектричний фазовий перехід і формування доменів у періодичній багатошаровій плівці, яка складається з перемежованих шарів нанометрової товщини сегнетоелектрика (СЕ) та параелектрика (ПЕ). Вони виявили, що сегнетоелектричні домени, сформовані у різних шарах СЕ, можуть взаємодіяти між собою через ПЕ-шар. Мінімізуючи функціонал Гінзбурга–Ландау, автори обчислили критичну температуру переходу T_c як функцію товщини СЕ/ПЕ багатошарової плівки. Однак не був досліджений вплив деформації невідповідності між підкладкою та багатошаровою плівкою на полярні властивості системи.

Вважають, що теоретичний підхід є необхідним для ефективного пошуку тонких плівок та їх багатошарових структур із значно покращеними функціональними властивостями [5]. Використання методів вирощування тонких плівок функціональних оксидів знаходяться у своєму зародку, і багато перепон очікує подолання для розвитку кращого структурного контролю якості шарів, відтворюваності, контролю електрофізичних, полярних, оптичних та спітронних властивостей.

1.2. Сучасний стан теоретичних досліджень полярних властивостей багатошарових сегнетоелектричних плівок

1.2.1. Теоретичні розрахунки полярних властивостей багатошарових сегнетоелектричних плівок з перших принципів

Розрахунки з перших принципів [6] полярних та п'єзоелектричних властивостей суперплівки $\text{CaTiO}_3/\text{BaTiO}_3$, вирощеної на підкладці SrTiO_3 , виявили, що короткоперіодичні суперплівки мають більш спонтанну поляризацію, ніж довгоперіодичні. Запропоновано термодинамічну модель [7], яка визначає поляризацію і діелектричний відгук сегнетоелектрично-параелектричних біплівки та багатошарових плівок. Показано, що сильний електростатичний зв'язок між шарами пригнічує сегнетоелектрику при критичній товщині шару параелектрика. Біплівка має гігантський діелектричний відгук, подібний до діелектричної аномалії поблизу температури Кюрі–Вейса в однорідних сегнетоелектриках, при критичній товщині. Чисельний аналіз, проведений для псевдоморфної (001) гетероепітаксильної біплівки $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ на (001) підкладці

SrTiO_3 і недеформованого бішару $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$, показав, що повне зникнення поляризації і діелектричного піка відбувається приблизно при 66% та 14% SrTiO_3 для двох систем відповідно.

Було показано з перших принципів, що основний стан системи, яка складається з багатошарової плівки типу сегнетоелектрик/параелектрик $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$, не є суто сегнетоелектричним, також він включає антиферодистортивні обертання атомів кисню, які є аналогом невласної сегнетоелектрики. Також було виявлено, що діелектричний відгук системи має слабку температурну залежність. Як було показано, ці результати узгоджуються з експериментальними спостереженнями [8].

Фонг та ін. [9] пов'язали критичну товщину тонкої сегнетоелектричної плівки з наявністю приповерхневого шару, що має повернуті кисневі октаедри, які перебудовані у поверхневу антиферодистортивну структуру.

1.2.2. Теоретичні розрахунки полярних властивостей багатошарових сегнетоелектричних плівок за допомогою феноменології ЛГД

Було отримано чисельні результати для гетероепітаксильних (001) біплівки і (001) багатошарових структур $\text{PbTiO}_3\text{--SrTiO}_3$ (РТО/СТО) на (001) підкладці СТО. Подібно до температурної залежності однорідного сегнетоелектрика існує критичне значення шару РТО, нижче якого біплівка чи мультиплівка перебуває у параелектричному стані. Ця критична товщина сильно залежить від густини зв'язаних зарядів на поверхні поділу плівок. Розрахунки діелектричного відгуку показують, що чіткий сегнетоелектричний фазовий перехід для незаряджених біплівки та суперплівок розмивається і повна діелектрична константа зменшується зі збільшенням густини заряду [10, 11]. Використовуючи нелінійну термодинамічну модель у роботах [10, 11] досліджено роль інтерфейсів у відгуку поляризації сегнетоелектричної – параелектричної біплівки та проведено чисельний аналіз для біплівки $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3$ (ВТО/СТО). Було передбачено, що існує критична товщина SrTiO_3 , при якій спонтанна поляризація BaTiO_3 зникає внаслідок зростання поля деполіризації. Показано, що критична товщина зменшується зі зменшенням сумарної товщини біплівки, вказуючи на те, що інтерфейсні ефекти чіткіше виражені у тонших біплівках [12].

Формалізм Ландау–Гінзбурга–Девоншира (ЛГД) дає адекватний опис сегнетоелектричних властиво-

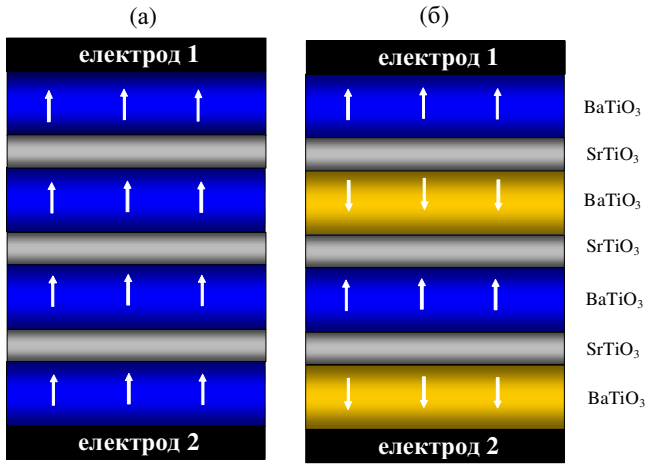


Рис. 1. Можлива конфігурація поляризації у багатошаровій плівці ВТО/STO

стей багатьох матеріалів. У більшості випадків було виявлено лише одну фазу з компонентами поляризації у площині плівки, у тонких плівках сегнетоелектричних перовскітів (див., наприклад, [13–15]). Зокрема було досліджено властивості фазових переходів та механізмів формування доменної структури у плівках, що складаються з періодично розташованих сегнетоелектричних та параелектричних шарів нанометрової товщини. Було встановлено, що період доменної структури та температури фазових переходів залежать від товщини сегнетоелектричного та параелектричного шарів [4].

Проаналізувавши літературу, можна зробити висновки про те, що до останнього часу вплив деформацій невідповідності (misfit strain), що виникають внаслідок різниці пружних властивостей підкладки та багатошарової плівки, на фазові діаграми, полярні властивості та петлі гістерезису у багатошарових тонких плівках типу сегнетоелектрик/віртуальний сегнетоелектрик недостатньо теоретично досліджений. Тому далі розглядаються багатошарові плівки, що складаються з плівок різних матеріалів.

2. Математична постановка задачі

Метою роботи є (а) розрахувати вплив деформацій невідповідності, поверхневої енергії та розмірних ефектів (тобто залежність від відношення товщини шарів) на фазові діаграми, полярні властивості та петлі гістерезису у багатошарових тонких плівках типу сегнетоелектрик/віртуальний сегнетоелектрик; (б) встановити вплив пружних деформацій, що виникають на межі тонка плівка-підкладка внаслідок невідповідності сталих ґратки плівки та підкладки, на фазові діаграми багатошарових тонких плівок складу віртуальний сегнетоелектрик SrTiO₃/сегнетоелектрик BaTiO₃. Можливі монодоменні конфігурації поляризації у багатошаровій плівці ВТО/STO показано на рис. 1.

Монодоменні стани системи піддаються аналітичному опису як одновимірна задача. Вони можуть бути реалізовані для бездефектних багатошарових плівок між двома провідними електродами. Монодоменний стан має меншу кореляційну енергію і енергію доменних стінок, ніж полідоменний. Для плівки без електродів (чи з напівпровідниковими електродами) полідоменний стан є енергетично вигідним, оскільки має менше поле деполяризації, хоча й вищу енергію доменних стінок. Очікується, що монодоменний стан відповідає одинарним петлям гістерезису поляризації сегнетоелектрика як продемонстровано нижче.

Функціонал вільної енергії для багатошарової системи, що показана на рис. 1, складається з енергії кожного шару й енергій поверхонь розподілу:

$$F = F_{\text{layer}} + F_{\text{interface}}, \tag{1a}$$

$$F_{\text{layer}} = \sum_{i=1}^n \int_{z_{i-1}}^{z_i} \Delta F_b^{(i)} (P_1^{(i)}, P_2^{(i)}, P_3^{(i)}) dz \tag{1b}$$

$$F_{\text{interface}} = \left(\sum_{i=1}^n \left(\left(\frac{\alpha_{r1}^{(i)}}{2} (P_1^{(i)})^2 + \frac{\alpha_{r2}^{(i)}}{2} (P_2^{(i)})^2 + \frac{\alpha_{r3}^{(i)}}{2} (P_3^{(i)})^2 \right) \Big|_{z=z_{i-1}} + \left(\frac{\alpha_{r1}^{(i)}}{2} (P_1^{(i)})^2 + \frac{\alpha_{r2}^{(i)}}{2} (P_2^{(i)})^2 + \frac{\alpha_{r3}^{(i)}}{2} (P_3^{(i)})^2 \right) \Big|_{z=z_i} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\gamma_1^{(i)}}{2} (P_1^{(i)} - P_1^{(i+1)})^2 + \frac{\gamma_2^{(i)}}{2} (P_2^{(i)} - P_2^{(i+1)})^2 + \frac{\gamma_3^{(i)}}{2} (P_3^{(i)} - P_3^{(i+1)})^2 \right) \Big|_{z=z_i} \right), \tag{1c}$$

де h_i – товщина i -го шару, z_i – вказує положення поверхні між різними шарами, $z_i = \sum_{j=1}^{j=i} h_j$ і $z_0 = 0$. Поверхнева енергія (1с) подібна до поверхневої енергії моношару. Останній доданок відповідає взаємодії компонент поляризації між сусідніми шарами [16]. У поверхневій енергії розглядаються лише доданки, дозволені тетрагональною симетрією, і виключаються лінійні по $P_3^{(i)}$ доданки, які би привели до наявності спонтанної поляризації у неполярній параелектричній фазі. З умови неперервності поляризації у рівнянні (1с) покладається, що $\alpha_{rj}^{(i)} = \alpha_{lj}^{(i+1)} = \gamma_j^{(i)}$. По-

верхнєві доданки (1с) мають суть квадрата градієнта поляризації між шарами (див. [17]), зокрема у граничному випадку $\gamma_j^{(i)} \rightarrow \infty$ поляризація на поверхні $P_j^{(i)} \equiv P_j^{(i+1)}$.

Густина об'ємної частини вільної енергії ΔF_b для параелектричної фази з вихідною симетрією $m\bar{3}m$, що відповідає симетрії кожного з шарів BaTiO_3 або SrTiO_3 , може бути записана як розкладання у ряд Тейлора по компонентах поляризації P_k ($k = 1-3$):

$$\Delta F_b^{(i)}(P_1, P_2, P_3) = \left(\begin{aligned} & \frac{a_1^{(i)}}{2} (P_1^2 + P_2^2) + \frac{a_3^{(i)}}{2} P_3^2 + \frac{a_{12}^{(i)}}{2} P_1^2 P_2^2 + \frac{a_{13}^{(i)}}{2} P_3^2 (P_2^2 + P_1^2) + \\ & + \frac{a_{11}^{(i)}}{4} (P_1^4 + P_2^4) + \frac{a_{33}^{(i)}}{4} P_3^4 + \frac{a_{111}^{(i)}}{6} (P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) + \frac{a_{123}^{(i)}}{2} P_3^2 P_2^2 P_1^2 + \\ & + \frac{a_{112}^{(i)}}{4} (P_3^4 (P_1^2 + P_2^2) + P_1^4 (P_2^2 + P_3^2) + P_2^4 (P_1^2 + P_3^2)) + \\ & + \frac{g_{11}^{(i)}}{2} \left(\frac{\partial P_3}{\partial z} \right)^2 + \frac{g_{44}^{(i)}}{2} \left(\left(\frac{\partial P_1}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial P_2}{\partial z} \right)^2 \right) - \frac{1}{2} P_3 E_3^{d(i)} - P_3 E_3^e \end{aligned} \right). \quad (2)$$

Використано позначення Фойгта і декартові координати. Розглядається поверхневий зріз (100). Градієнтні коефіцієнти сегнетоелектрика g_{ij} . Також враховується, що для тонкої плівки на підкладці буде знайдений рівноважний стан як мінімум вільної енергії Гельмгольца $F = G + \int_V d^3r u_{jk} X_{jk}$, яка одержана перетворенням Лежандра з вільної енергії Гібса [18].

Вплив невідповідності сталих ґраток плівки і підкладки приводить до перевизначення коефіцієнтів вільної енергії деформацією невідповідності $u_m^{(i)} = \frac{c_i - c_s}{c_s}$ між багатошаровою плівкою та підкладкою:

$$a_1^{(i)} = 2\alpha_1^{(i)}(T) - \frac{2(Q_{11}^{(i)} + Q_{12}^{(i)})}{s_{11}^{(i)} + s_{12}^{(i)}} u_m^{(i)},$$

$$a_3^{(i)} = 2\alpha_3^{(i)}(T) - \frac{4Q_{12}^{(i)}}{s_{11}^{(i)} + s_{12}^{(i)}} u_m^{(i)}, \quad (3a)$$

$$a_{11}^{(i)} = 4\alpha_{11}^{(i)} + 2 \frac{(Q_{11}^{(i)2} + Q_{12}^{(i)2}) s_{11}^{(i)} - 2s_{12}^{(i)} Q_{11}^{(i)} Q_{12}^{(i)}}{s_{11}^{(i)2} - s_{12}^{(i)2}},$$

$$a_{33}^{(i)} = 4\alpha_{11}^{(i)} + \frac{4Q_{12}^{(i)2}}{s_{11}^{(i)} + s_{12}^{(i)}}, \quad (3b)$$

$$a_{12}^{(i)} = 2\alpha_{12}^{(i)} - 2 \frac{(Q_{11}^{(i)2} + Q_{12}^{(i)2}) s_{12}^{(i)} - 2s_{11}^{(i)} Q_{11}^{(i)} Q_{12}^{(i)}}{s_{11}^{(i)2} - s_{12}^{(i)2}} + \frac{Q_{44}^{(i)2}}{s_{44}^{(i)}},$$

$$a_{13}^{(i)} = 2\alpha_{13}^{(i)} + \frac{2Q_{12}^{(i)}(Q_{11}^{(i)} + Q_{12}^{(i)})}{s_{11}^{(i)} + s_{12}^{(i)}}. \quad (3c)$$

Тут $\alpha_{ij}^{(i)}$ і $\alpha_{ij}^{(i)}$ – діелектрична жорсткість і коефіцієнти жорсткості вищого порядку за сталого тиску; s_{11} , s_{12} – коефіцієнти пружної піддатливості; Q_{ij} – тензор електрострикції; u_m – деформація невідповідності між плівкою та підкладкою. Вплив дислокацій невідповідності приводить до релаксації деформації невідповідності; це може бути враховано перевизначенням u_m (див., наприклад, роботу [19]).

E_3^e – зовнішнє поле; E_3^d – поле деполаризації, спричинене неповним екрануванням поляризації з боку зовнішнього середовища та неоднорідним розподілом поляризації і/або її зникненням на поверхні. Для одновимірного розподілу E_3^d набуває форми

$$E_3^{(i)} = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_b^{(i)}} \left(\frac{\sum_{i=1}^n h_i / \varepsilon_b^{(i)} \langle P_3^{(i)} \rangle}{\sum_{i=1}^n h_i / \varepsilon_b^{(i)}} - P_3^{(i)} \right), \quad (4)$$

де $\varepsilon_b^{(i)}$ – фонова діелектрична проникність i -го шару, що не пов'язана з м'якою оптичною модою [20],

$\langle P_3^{(i)} \rangle = \frac{1}{h_i} \int_{z_i}^{z_i+h_i} P_3^{(i)} dz$ – середня поляризація i -го шару.

Нижче розглядаємо періодичну багат шарову плівку з геометричним періодом, який складається з двох шарів $\{h_1, h_2\}$, припускаємо, що розподіл поляризації всередині різних надперіодів $h_1 + h_2$ один і той самий, що справедливо для коефіцієнтів поверхневої енергії, незалежних від розташування поверхні. Для випадку одновимірного розподілу вираз поля деполіаризації може бути спрощений так:

$$E_3^{(1)} = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_b^{(1)}} \times \left(\frac{\langle P_3^{(1)} \rangle h_1 / \varepsilon_b^{(1)} + \langle P_3^{(2)} \rangle h_2 / \varepsilon_b^{(2)}}{h_1 / \varepsilon_b^{(1)} + h_2 / \varepsilon_b^{(2)}} - P_3^{(1)} \right), \quad (5)$$

$$E_3^{(2)} = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_b^{(2)}} \times \left(\frac{\langle P_3^{(1)} \rangle h_1 / \varepsilon_b^{(1)} + \langle P_3^{(2)} \rangle h_2 / \varepsilon_b^{(2)}}{h_1 / \varepsilon_b^{(1)} + h_2 / \varepsilon_b^{(2)}} - P_3^{(2)} \right). \quad (6)$$

Як бачимо, нормальна компонента поляризації одного шару впливає на нормальну компоненту поляризації іншого шару через внутрішнє електричне поле.

3. Зв'язані рівняння

Варіація функціонала вільної енергії приводить до зв'язаних нелінійних рівнянь Ейлера–Лагранжа з крайовими умовами:

$$\left\{ \begin{aligned} & (a_3^{(i)} + a_{13}^{(i)}(P_2^{(i)})^2 + a_{13}^{(i)}(P_1^{(i)})^2)P_3^{(i)} + \\ & + a_{33}^{(i)}(P_3^{(i)})^3 + f_3^{(i)} - g_{11}^{(i)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} P_3^{(i)} = E_3^{(i)}, \\ & \left(\alpha_{S3}^{(i)} P_3^{(i)} + \gamma_3^{(i-1)} (P_3^{(i)} - P_3^{(i-1)}) - \right. \\ & \left. - g_{11}^{(i)} \frac{dP_3^{(i)}}{dz} \right) \Big|_{z=z_{i-1}} = 0, \\ & \left(\alpha_{S3}^{(i)} P_3^{(i)} + \gamma_3^{(i)} (P_3^{(i)} - P_3^{(i+1)}) + \right. \\ & \left. + g_{11}^{(i)} \frac{dP_3^{(i)}}{dz} \right) \Big|_{z=z_i} = 0. \end{aligned} \right. \quad (7a)$$

$$\left\{ \begin{aligned} & (a_1^{(i)} + a_{12}^{(i)}(P_1^{(i)})^2 + a_{13}^{(i)}(P_3^{(i)})^2)P_2^{(i)} + \\ & + a_{11}^{(i)}(P_2^{(i)})^3 + f_2^{(i)} - g_{44}^{(i)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} P_2^{(i)} = 0, \\ & \left(\alpha_{S2}^{(i)} P_2^{(i)} + \gamma_2^{(i-1)} (P_2^{(i)} - P_2^{(i-1)}) - \right. \\ & \left. - g_{44}^{(i)} \frac{dP_2^{(i)}}{dz} \right) \Big|_{z=z_{i-1}} = 0, \\ & \left(\alpha_{S2}^{(i)} P_2^{(i)} + \gamma_2^{(i)} (P_2^{(i)} - P_2^{(i+1)}) + \right. \\ & \left. + g_{44}^{(i)} \frac{dP_2^{(i)}}{dz} \right) \Big|_{z=z_i} = 0. \end{aligned} \right. \quad (7b)$$

$$\left\{ \begin{aligned} & (a_1^{(i)} + a_{12}^{(i)}(P_2^{(i)})^2 + a_{13}^{(i)}(P_3^{(i)})^2)P_1^{(i)} + \\ & + a_{11}^{(i)}(P_1^{(i)})^3 + f_1^{(i)} - g_{44}^{(i)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} P_1^{(i)} = 0, \\ & \left(\alpha_{S1}^{(i)} P_1^{(i)} + \gamma_1^{(i-1)} (P_1^{(i)} - P_1^{(i-1)}) - \right. \\ & \left. - g_{44}^{(i)} \frac{dP_1^{(i)}}{dz} \right) \Big|_{z=z_{i-1}} = 0, \\ & \left(\alpha_{S1}^{(i)} P_1^{(i)} + \gamma_1^{(i)} (P_1^{(i)} - P_1^{(i+1)}) + \right. \\ & \left. + g_{44}^{(i)} \frac{dP_1^{(i)}}{dz} \right) \Big|_{z=z_i} = 0. \end{aligned} \right. \quad (7c)$$

Рівняння (7) є справедливими для всіх шарів, позначених індексом “ i ”. Електричне поле $E_3^{(i)} = E_3^{d(i)} + E_3^e$. Введена екстраполяційна довжина $\lambda_i = g_{11} / \alpha$. Відомі експериментальні значення $\lambda = 0,5 - 50$ нм [21].

Функція $f_i = a_{111} P_i^5 + a_{123} P_i P_j^2 P_k^2 + a_{112} (P_i^3 (P_j^2 + P_k^2) + P_i (P_j^4 + P_k^4) / 2)$ залежить від п'ятого степеня поляризації ($i, j, k=1, 2, 3, i \neq j \neq k$) і, таким чином, може бути не врахована для сегнетоелектриків із фазовим переходом другого роду. Як видно, зв'язок між різними шарами можливий через поле деполіаризації і поверхневу взаємодію різних шарів.

Для випадку багат шарових періодичних систем із однаковими коефіцієнтами розкладу вільної енергії ($\gamma_j^{(i-1)} = \gamma_j^{(i)} \equiv \gamma_j$) можна очікувати, що значення поляризації всередині шарів однакової будови – ідентичні. Маючи на увазі це спрощення, можемо перетворити рівняння (7) до такого набору рівнянь з від-

повідними крайовими умовами:

$$\begin{cases} (a_3^{(1)} + 2a_{13}^{(1)}(P_i^{(1)})^2)P_3^{(1)} + a_{33}^{(1)}(P_3^{(1)})^3 + \\ + f_3^{(1)} - g_{11}^{(1)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} P_3^{(1)} = E_3^{(1)}, \\ P_3^{(1)} \Big|_{z=-h_1} = P_3^{(1)} \Big|_{z=0}, \\ \left(\gamma_3(P_3^{(1)} - P_3^{(2)}) + g_{11}^{(1)} \frac{dP_3^{(1)}}{dz} \right) \Big|_{z=0} = 0. \end{cases} \quad (8a)$$

$$\begin{cases} (a_1^{(1)} + a_{12}^{(1)}(P_i^{(1)})^2 + a_{13}^{(1)}(P_3^{(1)})^2)P_i^{(1)} + \\ + a_{11}^{(1)}(P_i^{(1)})^3 + f_2^{(1)} - g_{44}^{(1)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} P_i^{(1)} = 0, \\ P_i^{(1)} \Big|_{z=-h_1} = P_i^{(1)} \Big|_{z=0}, \\ \left(\gamma_i(P_i^{(1)} - P_i^{(2)}) + g_{44}^{(1)} \frac{dP_i^{(1)}}{dz} \right) \Big|_{z=0} = 0. \end{cases} \quad (8b)$$

$$\begin{cases} (a_3^{(2)} + 2a_{13}^{(2)}(P_i^{(2)})^2)P_3^{(2)} + a_{33}^{(2)}(P_3^{(2)})^3 + \\ + f_3^{(2)} - g_{11}^{(2)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} P_3^{(2)} = E_3^{(2)}, \\ P_3^{(2)} \Big|_{z=0} = P_3^{(2)} \Big|_{z=h_2}, \\ \left(\gamma_3(P_3^{(2)} - P_3^{(1)}) - g_{11}^{(2)} \frac{dP_3^{(2)}}{dz} \right) \Big|_{z=0} = 0. \end{cases} \quad (9a)$$

$$\begin{cases} (a_1^{(2)} + a_{12}^{(2)}(P_i^{(2)})^2 + a_{13}^{(2)}(P_3^{(2)})^2)P_i^{(2)} + \\ + a_{11}^{(2)}(P_i^{(2)})^3 + f_2^{(2)} - g_{44}^{(2)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} P_i^{(2)} = 0, \\ P_i^{(2)} \Big|_{z=0} = P_i^{(2)} \Big|_{z=h_1}, \\ \left(\gamma_i(P_i^{(2)} - P_i^{(1)}) + g_{44}^{(2)} \frac{dP_i^{(2)}}{dz} \right) \Big|_{z=0} = 0. \end{cases} \quad (9b)$$

Рівняння (8) і (9) відповідають шарам півки (1) і (2) відповідно, які мають поляризації $P_3^{(1)}$ і $P_3^{(2)}$, що не лежать у площині, і поляризації $(P_i^{(1)})^2 = (P_1^{(1)})^2 = (P_2^{(1)})^2$, $(P_i^{(2)})^2 = (P_1^{(2)})^2 = (P_2^{(2)})^2$, що лежать у площині.

4. Результати чисельного моделювання для 1D-моногомоного випадку

Розглянемо чисельно одновимірний моногомоного випадок, тобто $(P_i^{(1)})^2 \equiv 0$, $P_3^{(1,2)} \neq 0$ як показано на рис. 1,а. Матеріальні параметри, використані у моделюванні, що відповідають багатошаровій півці ВТО/STO, наведено у Додатку А.

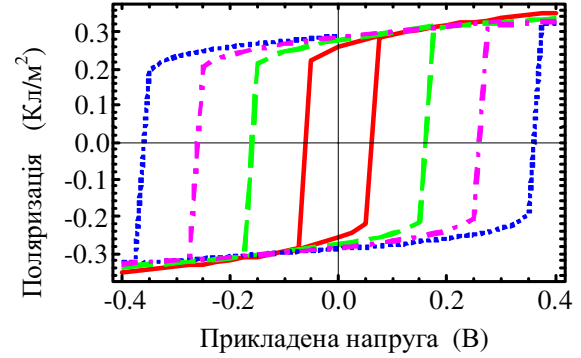


Рис. 2. Сегнетоелектрична петля гістерезису багатошарової півки STO/ВТО для шару ВТО товщиною $h_{ВТО}=5, 9, 13, 17$ сталих ґратки (суцільна лінія, штрих, штрих-пунктир, точки), товщина шару STO $h_{STO} = 1$ стала ґратки. Інтерфейсний параметр $\gamma_3 = \gamma_i = 10^5$ Кл $^{-2}$ м 3 Н, деформація невідповідності $u_m = -0,01$, температура кімнатна. Матеріальні параметри відповідають багатошаровій півці ВТО/STO

Найбільш важливі характеристики перемикування поляризації у багатошаровій півці – це коерцитивне поле і спонтанна поляризація (див. приклад на рис. 2). Відповідна залежність коерцитивного поля від товщини півки віртуального сегнетоелектрика STO для різної товщини шару сегнетоелектрика ВТО показана на рис. 3,а. Видно, що коерцитивне поле спадає зі збільшенням товщини півки STO, отже STO відіграє роль діелектричного прошарку: чим більший прошарок, тим сильніше поле деполізації (4), яке, у свою чергу, зменшує сегнетоелектричні властивості півки ВТО. З іншого боку, коерцитивне поле збільшується зі збільшенням товщини півки ВТО (порівняйте різні криві).

Залежність коерцитивного поля від товщини півки сегнетоелектрика ВТО для різної товщини шару STO показано на рис. 3,б. Як бачимо, коерцитивне поле монотонно зростає зі збільшенням товщини півки ВТО, тому у товщому шарі ВТО сильніші сегнетоелектричні властивості. З іншого боку, коерцитивне поле зменшується зі збільшенням товщини півки STO, внаслідок цього поле деполізації збільшується (порівняйте різні криві).

Відповідну залежність спонтанної поляризації від товщини шару віртуального сегнетоелектрика STO для різної товщини півки ВТО показано на рис. 4,а. Як видно, спонтанна поляризація монотонно зменшується зі збільшенням товщини півки STO, отже STO відіграє роль діелектричного прошарку: чим товщій прошарок, тим сильніше поле деполізації, яке, у свою чергу, зменшує спонтанну поляризацію півки ВТО. З іншого боку, спонтанна поляризація зростає

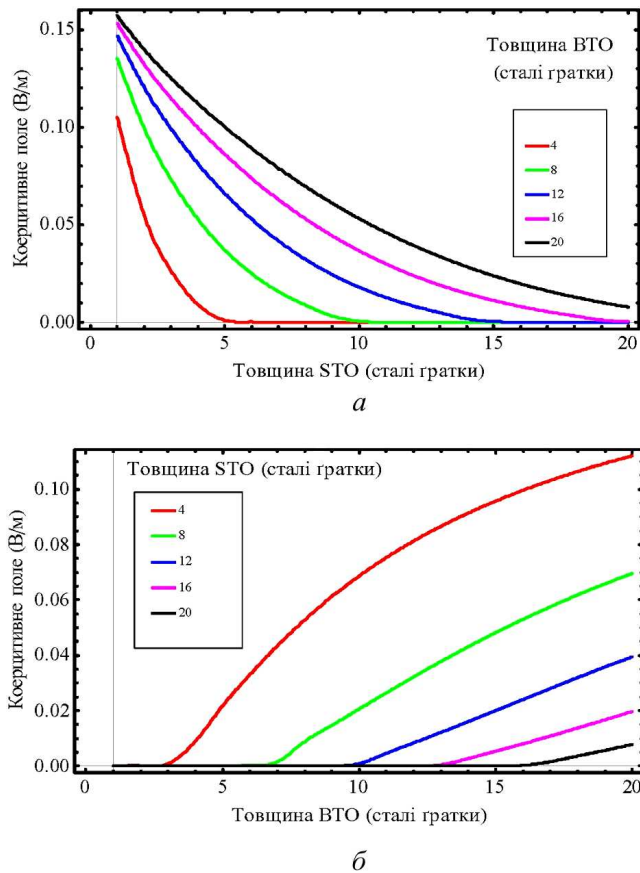


Рис. 3. Залежність коерцитивного поля від товщини h_{STO} шару віртуального сегнетоелектрика для сегнетоелектричного шару товщини $h_{WTO} = 4 - 20$ сталих ґратки (а) (номери на вставці). Залежність коерцитивного поля від товщини h_{WTO} шару сегнетоелектрика для півки віртуального сегнетоелектрика товщини $h_{STO} = 4 - 20$ сталі ґратки (б) (номери на вставці). Інтерфейсний параметр $\gamma_3 = \gamma_i = 10^5 \text{ Кл}^{-2}\text{м}^3\text{Н}$, деформація невідповідності $u_m = -0,01$ і температура кімнатна. Матеріальні параметри відповідають багат шаровій півці WTO/STO

зі збільшенням товщини півки WTO (порівняйте різні криві).

Залежність спонтанної поляризації від товщини шару сегнетоелектрика WTO для різної товщини півки STO показана на рис. 4, б. Як бачимо, спонтанна поляризація монотонно збільшується зі збільшенням товщини півки WTO і потім насичується, наближуючись до об'ємного значення $0,26 \text{ Кл/м}^2$ для найтоншої півки STO. Таким чином, чим товщий шар WTO, тим сильніші його сегнетоелектричні властивості. З іншого боку, спонтанна поляризація зменшується зі збільшенням товщини півки STO внаслідок

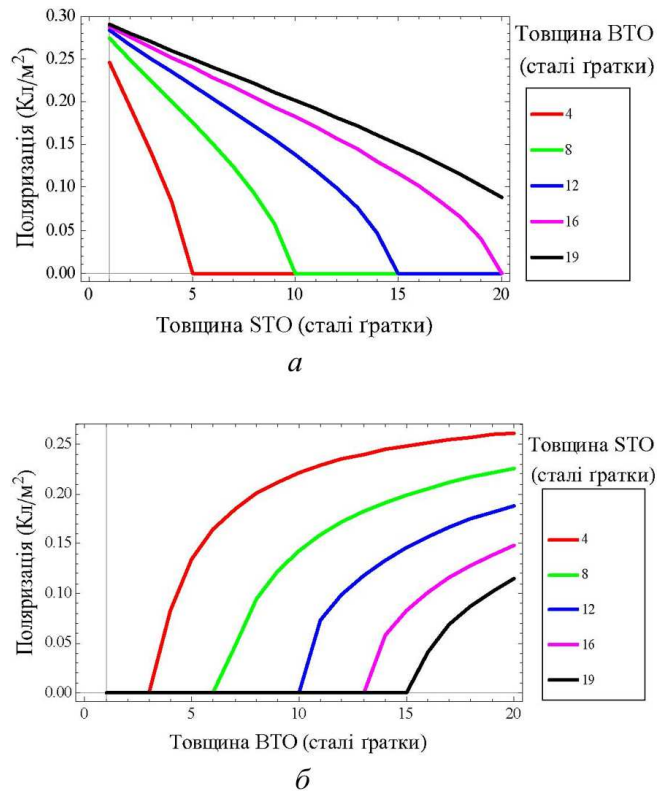


Рис. 4. Залежність спонтанної поляризації від товщини h_{STO} шару віртуального сегнетоелектрика для сегнетоелектричного шару товщини $h_{WTO} = 4 - 19$ сталих ґратки (а) (номери кривих на вставці). Залежність спонтанної поляризації від товщини h_{WTO} шару сегнетоелектрика для шару віртуального сегнетоелектрика товщини $h_{STO} = 4 - 19$ сталих ґратки (б) (номери кривих на вставці). Інтерфейсний параметр $\gamma_3 = \gamma_i = 10^5 \text{ Кл}^{-2}\text{м}^3\text{Н}$, деформація невідповідності $u_m = -0,01$, температура кімнатна. Матеріальні параметри відповідають багат шаровій півці WTO/STO

того, що поле деполіаризації зростає (порівняйте різні криві).

5. Розрахунок фазової діаграми багат шарової півки

Для того щоб розрахувати межі поділу фаз аналітично, повинна бути визначена лінійна діелектрична сприйнятливість. Сингулярність діелектричної сприйнятливості дає межу поділу між параелектричною і сегнетоелектричними фазами WTO. Лінійна діелектрична сприйнятливість визначається з лінеаризованного розв'язку рівняння (9) як $\chi_{ij}^{(i)} = \left. \frac{dP_i^{(i)}}{dE_j^e} \right|_{E_j^e \rightarrow 0}$. Нижче наведено отримані результати.

5.1. Межа між сегнетоелектричною aa -фазою і параелектричною фазою

У aa -фазі компоненти поляризації такі: $P_3^{(i)} = 0$, $P_1^{(i)} = P_2^{(i)} \neq 0$. Межа aa -фази з параелектричною фазою в координатах $\{u_m^{(i)}, h_1, h_2, T\}$ визначається з рівнянь

$$0 = \left(\alpha_{S1}^{(1)} + \frac{g_{44}^{(1)}}{l_c^{(1)}} \tanh\left(\frac{h_1}{2l_c^{(1)}}\right) \right) \left(\alpha_{S1}^{(2)} + \frac{g_{44}^{(2)}}{l_c^{(2)}} \tanh\left(\frac{h_2}{2l_c^{(2)}}\right) \right) + \gamma_1 \left(\alpha_{S1}^{(1)} + \frac{g_{44}^{(1)}}{l_c^{(1)}} \tanh\left(\frac{h_1}{2l_c^{(1)}}\right) + \alpha_{S1}^{(2)} + \frac{g_{44}^{(2)}}{l_c^{(2)}} \tanh\left(\frac{h_2}{2l_c^{(2)}}\right) \right). \quad (10a)$$

Введено поперечну кореляційну довжину $l_c^{(i)} = \sqrt{g_{44}^{(i)}/a_1^{(i)}}$ і припущено, що $a_{1,2}^{(1)} > 0$. У випадку, коли $a_1^{(1)} > 0$ і $a_1^{(2)} < 0$, потрібно перевизначити кореляційний радіус як $\tilde{l}_c^{(2)} = \sqrt{-g_{44}^{(2)}/a_1^{(2)}}$ і переписати рівняння (10b) у такому вигляді:

$$0 = \left(\alpha_{S1}^{(2)} - \frac{g_{44}^{(2)}}{\tilde{l}_c^{(2)}} \tan\left(\frac{h_2}{2\tilde{l}_c^{(2)}}\right) \right) \times$$

$$\left(\begin{aligned} & A_{(1)} \varepsilon_{(1)2} \varepsilon_{(2)} a_3^{(2)} h_2 + A_{(2)} \varepsilon_{(2)2} \varepsilon_{(1)} a_3^{(1)} h_1 + \\ & \frac{2g_{11}^{(1)} \varepsilon_{(2)2} A_{(2)} \left(\gamma_3 \left(\alpha_{S3}^{(2)} L_c^{(2)} + g_{11}^{(2)} \right) + \alpha_{S3}^{(1)} \left(g_{11}^{(2)} + L_c^{(2)} \left(\alpha_{S3}^{(2)} + \gamma_3 \right) \right) \right) - 2\gamma_3 g_{11}^{(1)} g_{11}^{(2)} \varepsilon_{(1)} \varepsilon_{(2)} A_{(1)}}{A_{(1)} \left(\alpha_{S3}^{(1)} L_c^{(1)} + g_{11}^{(1)} \right) \left(\alpha_{S3}^{(2)} L_c^{(2)} + g_{11}^{(2)} \right) + \gamma_3 \left(L_c^{(1)} L_c^{(2)} \left(\alpha_{S3}^{(1)} + \alpha_{S3}^{(2)} \right) + L_c^{(2)} g_{11}^{(1)} + L_c^{(1)} g_{11}^{(2)} \right)} + \\ & \frac{2g_{11}^{(2)} \varepsilon_{(1)2} A_{(1)} \left(\gamma_3 \left(\alpha_{S3}^{(1)} L_c^{(1)} + g_{11}^{(1)} \right) + \alpha_{S3}^{(2)} \left(g_{11}^{(1)} + L_c^{(1)} \left(\alpha_{S3}^{(1)} + \gamma_3 \right) \right) \right) - 2\gamma_3 g_{11}^{(1)} g_{11}^{(2)} \varepsilon_{(1)} \varepsilon_{(2)} A_{(2)}}{A_{(2)} \left(\alpha_{S3}^{(1)} L_c^{(1)} + g_{11}^{(1)} \right) \left(\alpha_{S3}^{(2)} L_c^{(2)} + g_{11}^{(2)} \right) + \gamma_3 \left(L_c^{(1)} L_c^{(2)} \left(\alpha_{S3}^{(1)} + \alpha_{S3}^{(2)} \right) + L_c^{(2)} g_{11}^{(1)} + L_c^{(1)} g_{11}^{(2)} \right)} \end{aligned} \right) = 0, \quad (11)$$

де $\varepsilon^{(i)} = \varepsilon_0 \varepsilon_b^{(i)}$, $A^{(i)} = a_3^{(i)} + \frac{1}{\varepsilon^{(i)}} \approx \frac{1}{\varepsilon^{(i)}}$, вводиться поздовжня кореляційна довжина $L_c^{(i)} = \sqrt{g_{11}^{(i)}/A^{(i)}}$ ($i = 1, 2$) і покладається $\gamma_3^{(i-1)} = \gamma_3^{(i)} \equiv \gamma_3$. Фактично

$$\times \left(1 + \frac{\gamma_1}{\alpha_{S1}^{(1)} + \frac{g_{44}^{(1)}}{l_c^{(1)}} \tanh\left(\frac{h_1}{2l_c^{(1)}}\right)} \right) + \gamma_1. \quad (10b)$$

Рівняння (10) залежать від деформації невідповідності $u_m^{(i)}$ і температури T через $a_1^{(i)}$ відповідно до рівняння (3). Також покладемо $\gamma_1^{(i-1)} = \gamma_1^{(i)} \equiv \gamma_1$. Відзначимо, що коефіцієнти у (10) залежать від деформації невідповідності $u_m^{(i)}$ і температури T так само, як від товщини шарів h_i . Фактично рівняння (10) визначають закон розбіжності знаменника сприйнятливості $\chi_{11}^{(2)} = \frac{dP_1^{(2)}}{dE_1^e} \Big|_{E_1^e \rightarrow 0}$.

5.2. Межа між сегнетоелектричною c -фазою і параелектричною фазою

У c -фазі компоненти поляризації такі: $P_3^{(i)} \neq 0$, $P_1^{(i)} = P_2^{(i)} = 0$. Межа c -фази з параелектричною фазою у координатах $\{u_m^{(i)}, h_1, h_2, T\}$ визначається з рівнянь

рівняння (11) визначає закон розбіжності знаменника сприйнятливості $\chi_{33}^{(2)} = \frac{dP_3^{(2)}}{dE_3^e} \Big|_{E_3^e \rightarrow 0}$.

У наближенні $A^{(i)} \approx \frac{1}{\varepsilon^{(i)}}$, отриманому з (11), маємо

$$a_3^{(2)} h_2 + a_3^{(1)} h_1 + \left(\begin{aligned} & g_{11}^{(1)} \left(\alpha_{S3}^{(1)} \left(L_c^{(2)} \alpha_{S3}^{(2)} + g_{11}^{(2)} \right) + \gamma_3 L_c^{(2)} \left(\alpha_{S3}^{(2)} + \alpha_{S3}^{(1)} \right) \right) + \\ & \left(+ g_{11}^{(2)} \left(\alpha_{S3}^{(2)} \left(L_c^{(1)} \alpha_{S3}^{(1)} + g_{11}^{(1)} \right) + \gamma_3 L_c^{(1)} \left(\alpha_{S3}^{(1)} + \alpha_{S3}^{(2)} \right) \right) + \gamma_3 g_{11}^{(1)} g_{11}^{(2)} \left(\varepsilon_0 \varepsilon_b^{(1)} a_3^{(1)} - \varepsilon_0 \varepsilon_b^{(2)} a_3^{(2)} \right)^2 \right) \end{aligned} \right) \approx 0. \quad (12)$$

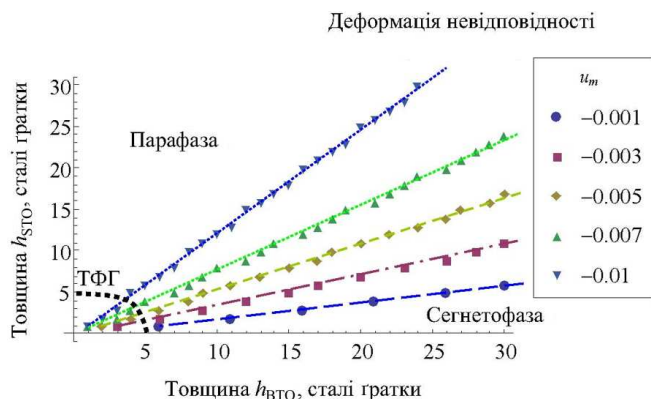


Рис. 5. Фазова діаграма багатошарової структури у координатах $\{h_{\text{ВТО}}, h_{\text{СТО}}\}$ при кімнатній температурі та деформаціях невідповідності $u_m = -0,001, -0,003, -0,005, -0,007, -0,01$ параметр $\gamma = 10^5 \text{ Кл}^{-2}\text{м}^3\text{Н}$ та $\alpha_{Sj}^{(i)} = 0$. Вище кожної прямої багатошарова система знаходиться у параелектричній фазі, а нижче – у сегнетоелектричній фазі

На рис. 5 показано фазову діаграму багатошарової структури, яка може знаходитися або в сегнетоелектричній (полярній) фазі, або в параелектричній (неполярній) фазі (залежно від товщини плівок STO і VTO).

В інтервалі товщини обох плівок, меншій 5 сталих ґратки, виділеному пунктиром, невідомі коефіцієнти розкладання вільної енергії феноменологічної теорії, оскільки вона тут не застосовна через квантоворозмірні ефекти. У таких масштабах для обчислень потрібно використовувати теорію функціонала густини.

Межі між сегнетоелектричними фазами ВТО у координатах $\{u_m^{(i)}, h_1, h_2, T\}$ розраховувалися чисельно.

5.3. Фазова діаграма багатошарових плівок складу $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$

Фазову діаграму у координатах стала ґратки підкладки – температура для тонкої плівки ВТО та багатошарової плівки складу $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ – наведено на рис. 6. Як видно, межі між параелектричною (ПЕ) та сегнетоелектричними (СЕ) фазами є прямими лініями.

Виявилось, що у багатошарових плівках складу $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ можуть існувати шість термодинамічно стійких фаз BaTiO_3 (параелектрична, тетрагональна СЕС, дві моноклінні СЕаас та СЕас, дві орторомбичні СЕа та СЕаа сегнетоелектричні фази) на

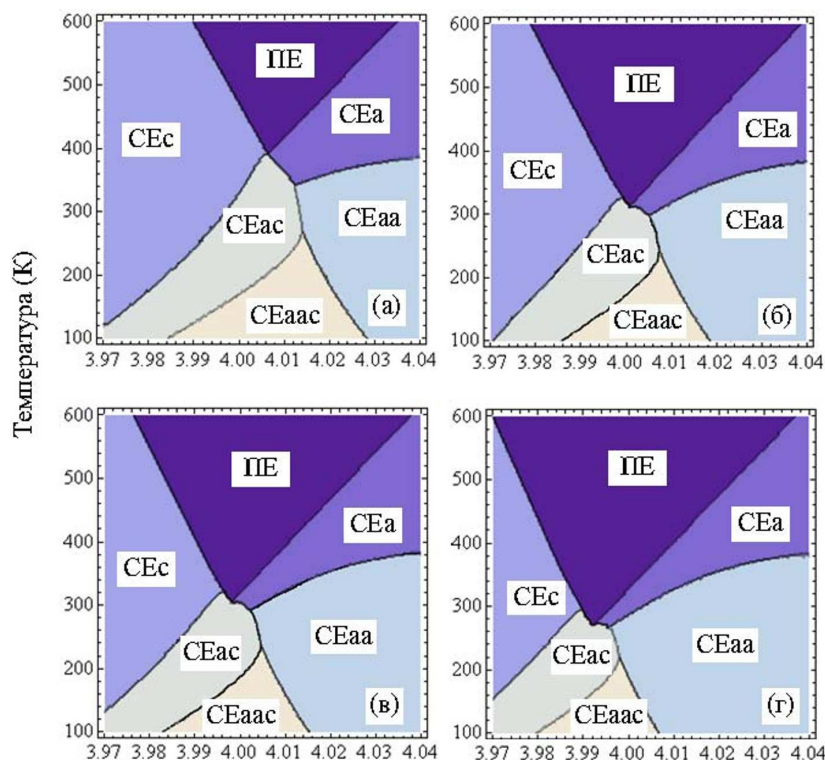
відміну від об'ємного BaTiO_3 , де існують лише чотири фази (параелектрична, тетрагональна, орторомбична та ромбоєдрична) [22].

Якісно фазові діаграми тонкої плівки ВТО та багатошарової плівки складу $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ схожі. Кількісна відмінність полягає у тому, що зростає область параелектричної фази зі збільшенням товщини шарів SrTiO_3 , оскільки SrTiO_3 відіграє роль діелектричного прошарку: чим товщий прошарок, тим сильніше поле деполяризації, яке, у свою чергу, зменшує спонтанну поляризацію плівки BaTiO_3 . Одночасно зменшується область СЕС-фази ($P_3^{(i)} \neq 0, P_1^{(i)} = P_2^{(i)} = 0$) та СЕаас-фази ($P_3^{(i)} \neq 0, P_1^{(i)} = P_2^{(i)} \neq 0$) зі збільшенням товщини шарів SrTiO_3 внаслідок того самого механізму. Фазові межі змінюють свою форму зі збільшенням товщини SrTiO_3 . Як бачимо, для тонкої плівки область ПЕ фази найменша, а для багатошарової плівки вона тим більша, чим товщий шар STO. STO відіграє роль діелектричного прошарку, який послаблює сегнетоелектричні властивості багатошарової плівки. Межа ПЕ фази з іншими фазами має вигляд прямої лінії. Сумарна площа області СЕ фаз, де $P_3^{(i)} \neq 0$, зменшується зі збільшенням товщини шару STO (тобто багатошаровим плівкам з товстим шаром STO вигідно мати поляризацію у площині плівки). В усіх плівках на рис. 6 існують шість термодинамічно стійких фаз BaTiO_3 .

6. Висновки

Розраховано основні полярні властивості петель гістерезису (форму, коерцитивне поле і спонтанну поляризацію) у тонких багатошарових плівках. Показано, що у системі існує сильна залежність полярних властивостей від товщини шарів SrTiO_3 та BaTiO_3 . Зокрема виявилось, що:

1. Коерцитивне поле монотонно зростає зі збільшенням товщини плівки ВТО. З іншого боку, коерцитивне поле зменшується зі збільшенням товщини плівки SrTiO_3 внаслідок електричне поле деполяризації збільшується.
2. Спонтанна поляризація монотонно зменшується зі збільшенням товщини плівки SrTiO_3 , отже SrTiO_3 відіграє роль діелектричного прошарку: чим товщий прошарок, тим сильніше поле деполяризації, яке, у свою чергу, зменшує спонтанну поляризацію плівки BaTiO_3 . З іншого боку, спонтанна поляризація зростає зі збільшенням товщини плівки BaTiO_3 .



Стала ґратки підкладки (ангстрєми)

Рис. 6. Фазова діаграма у координатах (стала ґратки підкладки – температура) для тонкої плівки ВТО (а); та багатошарової плівки (б–д), яка складається з шару ВТО товщиною 8 нм та СТО товщиною 0,8 нм (б), 1,2 нм (в), 2,4 нм (г) відповідно (шари періодично повторюються). Позначення на фазовій діаграмі: РЕ-фаза: $P_3^{(i)} = P_1^{(i)} = P_2^{(i)} = 0$, ФЕс-фаза: $P_3^{(i)} \neq 0, P_1^{(i)} = P_2^{(i)} = 0$, ФЕа-фаза: $P_3^{(i)} = 0, P_1^{(i)} \neq 0, P_2^{(i)} = 0$, ФЕаа-фаза: $P_3^{(i)} = 0, P_1^{(i)} = P_2^{(i)} \neq 0$, ФЕас-фаза: $P_3^{(i)} \neq 0, P_1^{(i)} = 0, P_2^{(i)} \neq 0$, ФЕаас-фаза: $P_3^{(i)} \neq 0, P_1^{(i)} = P_2^{(i)} \neq 0$. Інтерфейсний параметр $\gamma_3 = \gamma_i = 10 \text{ C}^{-2} \text{ м}^3 \text{ Н}$ і $\alpha_{S_j}^{(i)} = 0$. Параметри взято з роботи [23]

3. Спонтанна поляризація монотонно збільшується зі збільшенням товщини плівки ВТО і потім набуває, наближуючись до об'ємного значення $0,26 \text{ Кл/м}^2$ тоншої плівки SrTiO_3 . Чим товщій шар BaTiO_3 , тим сильніші його сегнетоелектричні властивості. З іншого боку, спонтанна поляризація зменшується зі збільшенням товщини плівки SrTiO_3 внаслідок того, що поле деполіризації зростає.

4. Товщина шару ВТО, за якої система переходить у сегнетоелектричну фазу, лінійно зростає при зростанні товщини шару СТО.

5. Виявилось, що у багатошарових плівках складу $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ можуть існувати шість термодинамічно стійких фаз BaTiO_3 (параелектрична, тетрагональна СЕс, дві монокліні: СЕаас та СЕас, дві орторомбічні: СЕа та СЕаа сегнетоелектричні фази) на відміну від об'ємного BaTiO_3 , де існують лише чотири фази (параелектрична, тетрагональна, орторомбічна та ромбоєдрична).

ДОДАТОК А

Т а б л и ц я 1. Параметри вільної енергії для об'ємного сегнетоелектрика BaTiO_3

Параметр Ландау вільної енергії	Значення	Параметр еластичної енергії	Значення
$\alpha_1 (10^5 \text{ Кл}^{-2} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{Н})$	$3,61(T-391)$	$s_{11} (\text{Кл}^{-12} \cdot \text{м}^2 / \text{Н})$	8,3
$\alpha_{11} (10^9 \text{ Кл}^{-4} \cdot \text{м}^6 \cdot \text{Н})$	-1,83	$s_{12} (\text{Кл}^{-12} \cdot \text{м}^2 / \text{Н})$	-2,7
$\alpha_{12} (10^9 \text{ Кл}^{-4} \cdot \text{м}^6 \cdot \text{Н})$	-2,24	$s_{44} (\text{Кл}^{-12} \cdot \text{м}^2 / \text{Н})$	9,24
$\alpha_{111} (10^{10} \text{ Кл}^{-6} \cdot \text{м}^{10} \cdot \text{Н})$	1,39	Параметри градієнтної енергії	Значення
$\alpha_{112} (10^9 \text{ Кл}^{-6} \cdot \text{м}^{10} \cdot \text{Н})$	-2,2	g_{11}	2,0
$\alpha_{123} (10^{10} \text{ Кл}^{-6} \cdot \text{м}^{10} \cdot \text{Н})$	5,51	g_{44}	1,0
$Q_{11} (\text{Кл}^{-2} \cdot \text{м}^4)$	0,11	G_{110}	
$Q_{12} (\text{Кл}^{-2} \cdot \text{м}^4)$	-0,043	$(10^{-10} \text{ Кл}^{-2} \cdot \text{м}^4 \cdot \text{Н})$	1,73
$Q_{44} (\text{Кл}^{-2} \cdot \text{м}^4)$	0,059		

Т а б л и ц я 2. Параметри вільної енергії для об'ємного віртуального сегнетоелектрика SrTiO₃

Параметр	Одиниці вимірювання	Віртуальний сегнетоелектрик	
		SrTiO ₃	Посилання
Фонова проникність ϵ_b	безрозмірна	3–43	[20]
Коефіцієнт ЛГД-розкладання α_T	10 ⁶ м/(Ф·Кл)	1,66	[24, 25]
Температура Кюрі T_0	К	36	[24, 25]
Температура квантових коливань T_q	К	100	[24, 25]
ЛГД – градієнтний коефіцієнт g	10 ⁻¹⁰ В·м ³ /Кл	1–5	[26]
Коефіцієнти ЛГД-розкладання α_{ij}	10 ⁹ м ⁵ /(Кл ² ·Ф)	$\alpha_{11} = 8, 1$ $\alpha_{12} = 2, 4$	[24, 25]
Коефіцієнти ЛГД-розкладання α_{ijk}	10 ¹² м ⁹ /(Кл ⁴ ·Ф)	~ 1	Невиз.
Коефіцієнти електрострикції Q_{ijkl}	м ⁴ /Кл ²	$Q_{11} = 0, 051$ $Q_{12} = -0, 016$ $Q_{44} = 0, 020$	[27]
Пружна жорсткість c_{ij}	10 ¹¹ Н/м ²	$c_{11} = 3, 36$ $c_{12} = 1, 07$ $c_{44} = 1, 27$	[27]
Пружна піддатливість s_{ij}	10 ⁻¹² м ² /Н	$s_{11} = 3, 89$ $s_{12} = -1, 06$ $s_{44} = 8, 20$	[27]

- R. Nath, S. Zhong, S.P. Alpay, B.D. Huey, and M.W. Cole, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 012916 (2008).
- J.Y. Jo, R.J. Sichel, E.M. Dufresne, H.N. Lee, S.M. Nakhmanson, and P.G. Evans, *Phys. Rev. B* **82**, 174116 (2010).
- J.Y. Jo, R.J. Sichel, H.N. Lee, S.M. Nakhmanson, E.M. Dufresne, and P.G. Evans, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 207601 (2010).
- V.A. Stephanovich, I.A. Luk'yanchuk, and M.G. Karkut, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 047601 (2005).
- D.G. Schlom, L.-Q. Chen, X. Pan, A. Schmehl, and M.A. Zurbuchen, *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 2429 (2008).
- X. Wu, K.M. Rabe, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **83**, 020104 (2011).
- A.L. Roytburd, S. Zhong, and S.P. Alpay, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 092902 (2005).
- E. Bousquet, M. Dawber, N. Stucki, C. Lichtensteiger, P. Hermet, S. Gariglio, J.-M. Triscone, and P. Ghosez, *Nature* **452**, 732 (2008).
- D.D. Fong, G.B. Stephenson, S.K. Streiffer, J.A. Eastman, O. Auciello, P.H. Fuoss, and C. Thompson, *Science* **304**, 1650 (2004).
- M.B. Okatan, *Acta Materialica* **58**, 39 (2010).
- M.B. Okatan, I.B. Misirlioglu, and S.P. Alpay, *Phys. Rev. B* **82**, 094115 (2010).
- I.B. Misirlioglu, G. Akcay, and S. Zhong, *J. Appl. Phys.* **101**, 036107 (2007).
- N.A. Pertsev, V.G. Kukhar, H. Kohlstedt, and R. Waser, *Phys. Rev. B* **67**, 054107 (2003).
- A. Sharma, Z.-G. Ban, S.P. Alpay, and J.V. Mantese, *J. Appl. Phys.* **95**, 3618 (2004).
- Z.-G. Ban and S. P. Alpay, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3499 (2003).
- B.D. Qu, W.L. Zhong, and R.H. Prince, *Phys. Rev. B* **55**, 11218 (1997).
- K.H. Chew, Y. Ishibashi, and F.G. Shin, *Ferroelectrics* **357**, 133 (2007).
- N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, and A.K. Tagantsev, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1988 (1998).
- J.S. Speck and W. Pompe, *J. Appl. Phys.* **76**, 466 (1994).
- G. Rupprecht and R.O. Bell, *Phys. Rev. A* **135**, 748 (1964).
- C.-L. Jia, V. Nagarajan, J.-Q. He, L. Houben, T. Zhao, R. Ramesh, K. Urban, and R. Waser, *Nature Mater.* **6**, 64 (2007).
- G.A. Smolenskii, V.A. Bokov, V.A. Isupov, N.N. Krainik, R.E. Pasynkov, and A.I. Sokolov, *Ferroelectrics and Related Materials* (Gordon and Breach, New York, 1984).
- Y.L. Wang, A.K. Tagantsev, D. Damjanovic, N. Setter, V.K. Yarmarkin, and A.I. Sokolov, *J. Appl. Phys.* **101**, 104115 (2007).
- A. Fleury and J.M. Worlock, *Phys. Rev.* **174**, 613 (1968).
- H. Uwe and T. Sakudo, *Phys. Rev. B* **15**, 337 (1977).
- Порядок $g \sim 10^{-10}$ В·м³/Кл відповідає “жорстким” звичайним сегнетоелектрикам як РТО, тоді як $g \sim 10^{-9}$ В·м³/Кл здається більш типовим для віртуальних сегнетоелектриків, “м'яких” сегнетоелектриків та сегнетоелектриків – напівпровідників.

27. A. Pertsev, A.K. Tagantsev, and N. Setter, *Phys. Rev. B* **61**, 825 (2000).

Одержано 01.09.11

ПОЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА И ПЕТЛИ ГИСТЕРЕЗИСА
В МНОГОСЛОЙНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ТИПА
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК/ВИРТУАЛЬНЫЙ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК

*Е.А. Елисеев, М.Д. Глинчук, А.Н. Морозовская,
Я.В. Яковенко*

Резюме

Используя феноменологическую теорию Ландау–Гинзбурга–Девоншира, рассчитано влияние деформаций несоответствия, поверхностной энергии и размерных эффектов на фазовые диаграммы, полярные свойства и петли гистерезиса в многослойных тонких пленках типа сегнетоэлектрик/виртуальный сегнетоэлектрик. Впервые исследовано влияние упругих деформаций, возникающих на границе тонкая пленка–подложка вследствие несоответствия постоянных решетки пленки и подложки, на фазовые диаграммы многослойных тонких пленок состава виртуальный сегнетоэлектрик SrTiO_3 /сегнетоэлектрик BaTiO_3 . Оказалось, что в многослойных пленках состава $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ могут существовать шесть термодинамически устойчивых фаз BaTiO_3 (параэлектрическая, тетрагональная FEc, две моноклинные: FEaac и FEac, две орторомбические: FEa и FEaa сегнетоэлектрические фазы) в отличие от объемного BaTiO_3 , где существуют лишь четыре фазы (кубическая, тетрагональная, орторомбическая и ромбоэдрическая). Рассчитаны основные полярные свойства петель гистерезиса (форма, коэрцитивное поле и спонтанная поляризация) в тонких многослойных пленках $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$. Показано, что в системе существует сильная зависимость полярных свойств от толщины слоев SrTiO_3 и BaTiO_3 и упругих деформаций несоответствия, причем SrTiO_3 играет роль диэлектрического слоя: чем толще слой, тем сильнее поле деполяризации, которое, в свою очередь, уменьшает спонтанную поляризацию пленки BaTiO_3 .

POLAR PROPERTIES AND HYSTERESIS
LOOPS IN MULTILAYERED THIN FILMS
FERROELECTRIC/VIRTUAL FERROELECTRIC

*E.A. Eliseev^{1,2}, M.D. Glinchuk², A.N. Morozovska¹,
Ya.V. Yakovenko³*

¹V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(41, Nauky Ave., Kyiv 03028, Ukraine;
e-mail: eugene.a.eliseev@gmail.com),

²I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science,
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(3, Krzhizhanyivskyi Str., Kyiv 03142, Ukraine),

³Taras Shevchenko Kyiv National University, Faculty of Physics
(2, Academician Glushkov Ave., Bld. 1, Kyiv 03127, Ukraine)

Summary

In the framework of Landau–Ginzburg–Devonshire (LGD) phenomenological theory, the influence of misfit strains, surface energy, and finite-size effects on phase diagrams, polar properties, and hysteresis loops has been calculated for multilayered thin films of the type ferroelectric/virtual ferroelectric. The influence of elastic deformations that arise at the interface thin film–substrate owing to a mismatch between the lattice constants in the film and the substrate on the phase diagrams of multilayered thin films virtual ferroelectric SrTiO_3 /ferroelectric BaTiO_3 has been studied for the first time. In contrast to bulk BaTiO_3 , in which only four phases (cubic, tetragonal, orthorhombic, and rhombohedral) can exist, it turned out that six thermodynamically stable BaTiO_3 phases (paraelectric phase and tetragonal (FEc), two monoclinic (FEaac and FEac), and two orthorhombic (FEa and FEaa) ferroelectric phases) can exist in multilayered $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ films. The main polar properties of hysteresis loops (shape, coercive field, and spontaneous polarization) in thin multilayered $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ films are calculated. It is shown that the system demonstrates a strong dependence of its polar properties on the thickness of SrTiO_3 and BaTiO_3 layers, as well as on the elastic misfit strains, with SrTiO_3 playing the role of dielectric layer: the thicker the layer, the stronger is the depolarization field, which, in its turn, reduces the spontaneous polarization in the BaTiO_3 film.