

单畴外延铁电薄膜的相结构与稳定性*

周志东^{1,2**} 张春祖³ 蒋 泉⁴

(¹ 厦门大学材料学院材料科学与工程系, 厦门, 361005)(² 厦门大学福建省特种先进材料重点实验室, 厦门, 361005)

(³ 厦门大学建筑与土木工程学院土木工程系, 厦门, 361005)(⁴ 南通大学建筑工程学院, 南通, 226019)

摘 要 论文采用动态金茨堡-朗道(DGL)方程研究了薄膜厚度与错配应变对(0 0 1)取向单畴外延 PbTiO₃(PTO)铁电薄膜相结构与稳定性的影响. 结合平面内松弛应变(等效应变)、表面效应与退极化场等机电耦合边界条件, 通过数值求解 DGL 方程获得外延单畴铁电薄膜错配应变-厚度相图和错配应变-温度相图. 数值分析结果显示, 由于生成的界面位错松弛了薄膜内错配应变, 在理论高应变区相图与传统分析结果有较大差别, 文中发现在更广的理论错配拉应变区出现稳定的四方相(c相)结构和单斜相(r相)结构. 结果也显示, 随着薄膜厚度的减小, 表面效应与退极化效应会把顺电相扩展到更低温度区域, 从而压缩稳定的铁电相存在的温度区域.

关键词 金茨堡-朗道方程, 铁电相图, 尺寸效应, 松弛应变

0 引言

外延生长于基体上的铁电薄膜具有优异的物理性能, 被广泛应用于微电子领域, 成为非易失存储器、场效应管和热电传感器等的主要材料^[1-2]. 由于与基体材料晶格不匹配, 薄膜内会产生错配应变(或内应力), 其显著改变铁电薄膜的相变温度, 相结构类型与相稳定性、铁电性能等^[3-7], 因此对错配应变-厚度相图与错配应变-温度相图的研究受到越来越多的关注.

Pertsev 等^[8]考虑机械边界条件(错配应变)的影响, 利用唯象热力学理论讨论了单畴 PTO 和 BTO 外延铁电厚膜温度-错配应变相图, 也分析了不同 Zr 和 Ti 含量的单畴外延 Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ 铁电薄膜的错配应变-温度相图^[5], 结果显示, 错配应变可以使得多种 Zr 和 Ti 含量的单畴铁电薄膜具有单斜相结构, 而不必局限于准同型相界(MPB)附近. Ma 等^[6]考虑铁电薄膜的表面极化松弛效应与薄膜内退极化效应, 通过动态金茨堡-朗道方程数值分析了错配应变-温度相图, 他们指出, 表面效应和退极化效应会明显压缩 c 相和 r 相区域而扩展正交相(aa相)和顺电相(p相)区域. Wang 和 Zhang^[9]采用热力学方法研究了各向异性错配应变对单畴

PTO 铁电薄膜畴结构的影响, 建立了铁电薄膜的应变-应变相图, 并分析了退极化场对各向异性铁电薄膜极化状态的影响. 上述通过唯象热力学方法和相场方法研究单畴外延铁电薄膜的相图都基于恒定错配内应变的假设. 而对于较厚铁电膜, 薄膜与基体界面会生成界面位错松弛薄膜内高错配应变, 因此薄膜内的真实应变(或应力)将远低于理论值^[10,11]. Li 等^[12]考虑真实的弹性边界条件, 采用相场模拟方法预测了薄膜内极化梯度对单畴铁电相稳定性的影响, 并描述了铁电畴结构的演化过程. 但是, 电学边界条件对铁电薄膜相的稳定性和畴形态也有很大影响. 最近, Qiu 等^[7,13]采用唯象热力学方法, 结合松弛错配应变, 对不同厚度、不同 Zr-Ti 成分含量比的多畴 PZT 铁电薄膜进行了相结构稳定性分析, 结果显示, 性能优异的 r 相只能在很狭窄的厚度和应变范围内出现, 更多时候出现的是 c 相和 c/a/c/a 多畴相结构. 他们也对外延铁电薄膜的介电性能和压电性能进行了预测. 综上所述, 当考虑薄膜内松弛平面应变时, 单畴外延铁电薄膜相结构与相稳定性的尺寸效应还没有系统的分析与研究.

本文提出了结合等效薄膜内应变(内应力)、薄膜表面晶格变化引起的极化改变和表面电荷引起的退极化效应等机电耦合边界条件, 应用动态金茨堡-

* 国家自然科学基金项目(10802070, 10972188, 10902055, 11172252), 福建省自然科学基金项目(2011J01329)和福建省重大平台建设基金(2006L2003)资助.

2011-02-25 收到第 1 稿, 2011-06-23 收到修改稿.

** 通讯作者. Tel: 15985844575, E-mail: zdzhou@xmu.edu.cn.

朗道方程,系统分析单畴外延 PTO 铁电薄膜相变稳定性和相结构的尺寸效应. 错配应变-温度相图结果显示,在理论错配高应变区,松弛(真实)应变会降低铁电畴相稳定的温度,在一定薄膜厚度范围内,在很广的拉应变区存在稳定的 c 相,对于单畴外延铁电薄膜还未见此类结果的报道. 数值分析结果也显示,表面效应和退极化效应导致铁电相在更低温度下稳定,并且随着薄膜厚度的减小,影响更显著. 错配应变-厚度相图显示,随着温度的升高,r 相的范围减小. 在室温下,对一定厚度的铁电薄膜,在更广的拉应变范围内存在稳定的 r 相. 因此,我们的结果可以在一定程度上指导在实验中选择合适参数以获得更优质铁电性能的单畴外延铁电薄膜.

1 铁电薄膜理论分析

本文考虑(0 0 1)取向的单畴外延钙钛矿型 PTO 铁电薄膜生长在(0 0 1)取向的立方晶体基体上,定义直角坐标系: $x_1//[100], x_2//[010], x_3//[001]$,薄膜平面为 (x_1, x_2) 平面, x_3 轴沿薄膜厚度方向,坐标原点位于薄膜的中心,薄膜厚度为 h . 当钙钛矿型铁电薄膜对称夹持在两电极层中间时,铁电材料广义朗道-德文希尔-金茨堡相变自由能可以表示为^[6,7,9,13]:

$$G = G_0 + \iiint_V \left\{ a_1^* (P_1^2 + P_2^2) + a_3^* P_3^2 + a_{11}^* (P_1^4 + P_2^4) + a_{33}^* P_3^4 + a_{12}^* P_1^2 P_2^2 + a_{13}^* (P_1^2 + P_2^2) P_3^2 + a_{111} (P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) + a_{112} [P_1^4 (P_2^2 + P_3^2) + P_2^4 (P_1^2 + P_3^2) + P_3^4 (P_1^2 + P_2^2)] + a_{123} P_1^2 P_2^2 P_3^2 + \frac{1}{2} g_{44} \left(\frac{dP_1}{dx_3} \right)^2 + \frac{1}{2} g_{44} \left(\frac{dP_2}{dx_3} \right)^2 + \frac{1}{2} g_{11} \left(\frac{dP_3}{dx_3} \right)^2 - \frac{1}{2} E_d P_3 \right\} dV + \iint_s \left(\frac{1}{2} g_{44} \frac{P_1^2}{\delta_1} + \frac{1}{2} g_{44} \frac{P_2^2}{\delta_2} + \frac{1}{2} g_{11} \frac{P_3^2}{\delta_3} \right) dx_1 dx_2 \quad (1)$$

其中 P_i 是各个坐标方向的极化强度, Q_{ij} 是电致伸缩系数, g_{ij} 是金茨堡系数, a_i^*, a_{ij}^* 分别为考虑薄膜与基体晶格错配应力,基体对相变约束等影响的材料介电系数和高阶介电系数,可表示为^[7,13]:

$$\begin{cases} a_1^* = a_1 - \sigma(Q_{12} + Q_{12}), & a_3^* = a_1 - 2\sigma Q_{12} \\ a_{11}^* = a_{11} + \frac{(Q_{11}^2 + Q_{12}^2)s_{11} - 2Q_{11}Q_{12}s_{12}}{2(s_{11}^2 - s_{12}^2)} \\ a_{33}^* = a_{11} + \frac{Q_{12}^2}{s_{11} + s_{12}} \\ a_{12}^* = a_{12} - \frac{(Q_{11}^2 + Q_{12}^2)s_{12} - 2Q_{11}Q_{12}s_{11}}{s_{11}^2 - s_{12}^2} + \frac{Q_{44}^2}{2s_{44}} \\ a_{13}^* = a_{12} + \frac{Q_{12}(Q_{11} + Q_{12})}{s_{11} + s_{12}} \end{cases} \quad (2)$$

其中 σ 为薄膜内真实平面应力, s_{ij} 是材料柔性系数, a_i, a_{ij}, a_{ijk} 是材料的介电系数,其中 $a_1 = (T - T_b)/2\epsilon_0 C$, T_b, C 分别为铁电材料块体的居里温度和居里常数. 公式(1)右端体积分式包含块体材料自由能、弹性能、电场能和极化梯度能,面积分包含上下表面(界面)上极化强度松弛引起的能量改变. 其中 δ_1, δ_2 和 δ_3 分别表征薄膜表面三个方向极化值改变的外延长度^[6,14,15],它是唯象的物理量. 假设薄膜平面尺寸远大于厚度,本文只考虑极化强度在厚度方向的梯度,极化强度在水平方向的梯度 $\partial P_i/\partial x_1, \partial P_i/\partial x_2$ 不予考虑. 公式(1)右端体积分中包含薄膜内的退极化电场 E_d . 考虑到实际表面电极与铁电薄膜材料之间的缺陷会减小电荷补偿效应,改变薄膜内的退极化场,因此适合采用如下退极化电场的表达式^[16,17]:

$$E_d = -\frac{\lambda P}{\epsilon_0 \epsilon_e h} \quad (3)$$

其中 ϵ_0 和 ϵ_e 分别为真空和电极材料介电系数, λ 为电极的等效屏蔽长度, $\lambda/h \rightarrow 0$ 表示表面电极层完全对铁电材料表面电荷进行补偿, $\lambda/h \rightarrow 1/\epsilon$ 表示为完全的介电电学边界, ϵ 为铁电薄膜的介电系数.

在基体上制备外延铁电薄膜时,由于薄膜材料与基体材料晶格不匹配,会在薄膜内部产生残余应变 $\epsilon_m = (a_s - a_0)/a_s$ (或称错配应变),其中 a_s, a_0 分别表示基体和薄膜的晶格常数. 制备过程中,当薄膜厚度增加时,残余应变产生的高应变能将通过界面生成分布位错来释放,因此薄膜内部的真实残余应变将减小^[13]. 此时分析铁电薄膜性能的尺寸效应时,必须考虑真实的错配应变值,特别是对大于 10 nm 的铁电薄膜尤其重要. 在考虑界面位错松弛应变效应时,薄膜内真实平面内应力可表示为:

$$\sigma = \sigma_{x_1 x_1} = \sigma_{x_2 x_2} = \begin{cases} \frac{\epsilon_m}{s_{11} + s_{12}}, & h \leq h_p \\ \frac{\epsilon_m h_p}{(s_{11} + s_{12})h}, & h > h_p \end{cases} \quad (4)$$

其中 h_p 为生成界面位错时的临界薄膜厚度,可通过 Matthews-Blakeslee 模型^[18] 计算:

$$h_p = \frac{[b_x^2 + b_y^2 + (1 - \mu)b_z^2]}{8\pi\epsilon_m(1 + \mu)b_x} \ln\left(\frac{2h_p}{|b|}\right) \quad (5)$$

其中 b 为伯格矢量, b_i 为伯格矢量分量, μ 为泊松比.

对公式(1)运用动态金茨堡-朗道方程^[6,12],得到三个耦合的非线性动态方程:

$$\frac{\partial P_1(x_3, T, t)}{\partial t} = -L \frac{\delta G}{\delta P_1} = -L \left\{ 2a_1^* P_1 + 4a_{11}^* P_1^3 + 2a_{12}^* P_1 P_2^2 + 2a_{13}^* P_1 P_3^2 + 6a_{111} P_1^5 + a_{112} [4P_1^3 (P_2^2 + P_3^2) + 2P_2^4 P_1 + 2P_3^4 P_1] + 2a_{123} P_1 P_2^2 P_3^2 - g_{44} \frac{d^2 P_1}{dx_3^2} \right\} \quad (6a)$$

$$\frac{\partial P_2(x_3, T, t)}{\partial t} = -L \frac{\delta G}{\delta P_2} = -L \left\{ 2a_1^* P_2 + 4a_{11}^* P_2^3 + 2a_{12}^* P_1^2 P_2 + 2a_{13}^* P_3^2 P_2 + 6a_{111} P_2^5 + a_{112} [4P_2^3 (P_1^2 + P_3^2) + 2P_1^4 P_2 + 2P_3^4 P_2] + 2a_{123} P_1^2 P_3^2 P_2 - g_{44} \frac{d^2 P_2}{dx_3^2} \right\} \quad (6b)$$

$$\frac{\partial P_3(x_3, T, t)}{\partial t} = -L \frac{\delta G}{\delta P_3} = -L \left\{ 2a_3^* P_3 + 4a_{33}^* P_3^3 + 2a_{13}^* P_3 (P_1^2 + P_2^2) + 6a_{111} P_3^5 + 4a_{112} P_3^3 (P_1^2 + P_2^2) + 2a_{112} P_3 (P_1^4 + P_2^4) + 2a_{123} P_3 P_1^2 P_2^2 - g_{11} \frac{d^2 P_3}{dx_3^2} + \frac{\lambda P_3}{\epsilon_0 \epsilon_r h} \right\} \quad (6c)$$

其中 L 是与畴壁运动相关的动态系数, 上述边界条件可表示为:

$$\begin{cases} \left. \frac{dP_1}{dx_3} \right|_{x_3=\pm\frac{h}{2}} = \mp \frac{P_1}{\delta_1} \\ \left. \frac{dP_2}{dx_3} \right|_{x_3=\pm\frac{h}{2}} = \mp \frac{P_2}{\delta_2} \\ \left. \frac{dP_3}{dx_3} \right|_{x_3=\pm\frac{h}{2}} = \mp \frac{P_3}{\delta_3} \end{cases} \quad (7)$$

结合边界条件(7), 空间域采用中心差分法, 时间域采用前差法, 数值求解公式(6), 获得各种温度、厚度和机电耦合条件下的极化强度 P_1, P_2, P_3 .

2 结果与讨论

当单畴 PbTiO₃ (PTO) 铁电薄膜外延生长在基底上时, 其相应的材料参数如表 1 所示, 表征材料表面极化松弛外延长度 $\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = 5$ nm. 对于单畴铁电薄膜存在以下几种相结构^[5,6]: 顺电相 p 相 ($P_1 = P_2 = P_3 = 0$); 铁电相 c 相 ($P_1 = P_2 = 0, P_3 \neq 0$); 铁电相 aa 相 ($P_1 = P_2 \neq 0, P_3 = 0$); 铁电相 r 相 ($P_1 = P_2 \neq 0, P_3 \neq 0$).

表 1 PTO 铁电材料热动力学参数^[6,7]

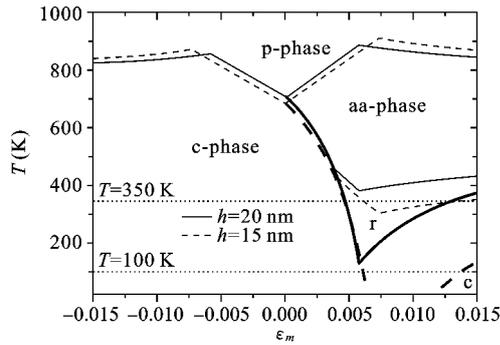
Table 1 Thermodynamic coefficients of PTO^{[[6,7]}

T_b (K)	a_1 (m/F)	a_{11} (m ⁵ /C ² F)	a_{12} (m ⁵ /C ² F)	a_{111} (m ⁹ /C ⁴ /F)
752	$3.8(T-752) \times 10^5$	-7.3×10^7	7.5×10^8	2.6×10^8
a_{112} (m ⁹ /C ⁴ F)	a_{123} (m ⁹ /C ⁴ F)	s_{11} (m ³ F/C ²)	s_{12} (m ³ F/C ²)	s_{44} (m ³ F/C ²)
6.1×10^8	-3.7×10^9	8.00×10^{-12}	-2.7×10^{-12}	9.24×10^{-12}
Q_{11} (m ⁴ /C ²)	Q_{12} (m ⁴ /C ²)	Q_{44} (m ⁴ /C ²)	λ (m)	$g_{11} = g_{44}$ (Jm ³ /C ²)
0.089	-0.026	0.0675	0.1×10^{-11}	3×10^{-9}

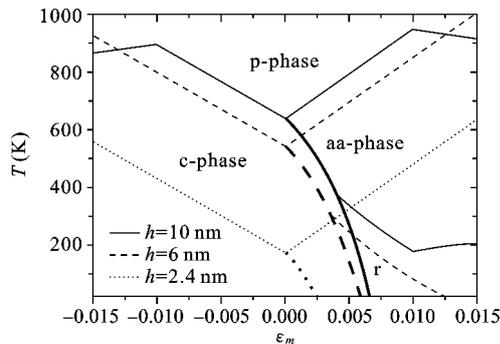
2.1 错配应变-温度相图分析

图 1 给出了不考虑退极化场效应时不同膜厚铁电薄膜错配应变-温度 (ϵ_m-T) 相图, 其中细线表示二级相变过程, 粗线表示一级相变过程. 从图 1(a) 中可以明显看出, 对较厚铁电膜, 引入松弛应变以后, 高应变对应的低临界位错生成厚度使得铁电薄膜各相的温度稳定区有较大的改变, 原来光滑的相图边界出现了折线. 在高拉-压错配应变下, p 相向 c 相或 aa 相的转变温度降低, 在 300 K 以下温度, r 相能在更广的应变范围内出现. 特别在很广的错配拉应变区域, 厚薄内会有稳定的 c 相存在, 这在以前研究单畴 PTO 铁电薄膜相结构稳定性的文献中没有报道过^[5,6,8,9,15]. 而在对多畴 PTO 铁电薄膜相结构与稳

定性的研究中发现, 对于较厚膜, 在高错配拉应变区域, 200 K 以下会有稳定的 c/a 多畴相存在^[7]. 图 1(b) 显示, 随着薄膜厚度的减小, 薄膜表面效应主导相结构的稳定性, 即, 表面效应导致相转变温度降低, c 相、aa 相和 r 相温度稳定范围被压缩, p 相温度稳定范围被扩大. 对于超薄铁电薄膜 (<6 nm), 应变能不能很大, 界面上不易生成位错以松弛应变, 因此, 相结构的温度稳定范围与以前的文献一致^[5,6,8,9,15]. 图 2 给出了退极化电场影响相转变温度与相结构稳定性. 结果显示, 沿薄膜厚度方向的退极化场会降低相变温度, 对于超薄铁电膜影响更明显. 此外, 退极化场对相图的变化与表面效应不同, 退极化场只把相图整体向左下区域移动, 而不改变各相区域的形状.



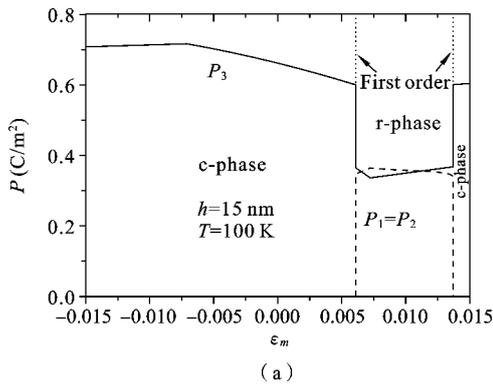
(a)



(b)

图 1 不同厚度 PTO 铁电薄膜的错配应变-温度相图
Fig. 1 Misfit strain-temperature phase diagrams of PTO film with different thickness

图 3 给出了 15 nm 厚铁电薄膜在 100 K 和 350 K



(a)

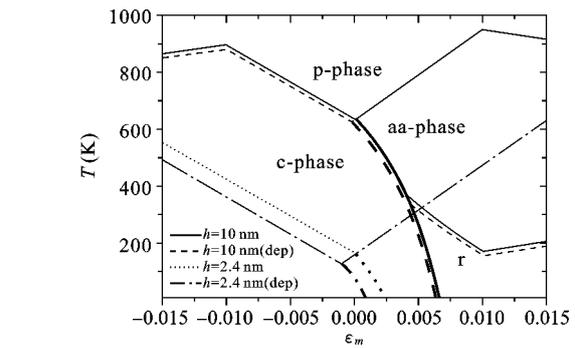
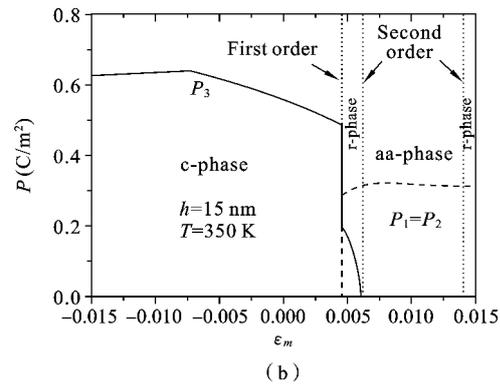


图 2 退极化效应对不同厚度 PTO 铁电薄膜错配应变-温度相图的影响

Fig. 2 The influence of depolarization on misfit strain-temperature phase diagrams of PTO film with different thickness

K 温度下极化强度随错配应变的改变(沿图 1(a)中虚线路径),结果显示 c 相→r 相→c 相转变是一级相变,而 r 相→aa 相→r 相转变是二级相变. 在 100 K 时,由于引入松弛应变,极化强度在高错配压应变区降低,但在高拉错配应变区, P_3 并不随错配拉应变增加而显著降低^[5],因此在此区域,单畴 PTO 铁电薄膜还保持较高的极化强度. 在 350 K 时,r 相稳定区域被显著压缩,但在更高的错配拉应变区域会重新出现稳定的 r 相.



(b)

图 3 不同温度下单畴 PTO 铁电薄膜极化强度随错配应变的改变

Fig. 3 Misfit-strain dependence of the polarization components in single-domain PTO film

2.2 错配应变-厚度相图分析

图 4 给出了单畴 PTO 铁电薄膜在不同温度 (300 K, 600 K, 752 K, 800 K) 下的错配应变-厚度相图,其中细线表示二级相变过程,粗线表示一级相变过程. 结果显示,随着温度的升高,相变临界厚度增加,并且错配应变将降低相变临界厚度. 在块体居里

温度(752 K)附近,对任意厚度薄膜,小错配应变区域材料均处于顺电相,而在高错配拉应变区存在稳定的 aa 相,在高错配压应变区存在稳定的 c 相. 而在薄膜生成温度(800 K)附近,也有类似结果,但 aa 相和 c 相只出现在一定的薄膜厚度范围内,超过一定厚度(约 80 nm),材料均处于顺电相. 这个结果与

多畴铁电薄膜的相稳定结果类似^[7],与先前单畴铁电薄膜的相结构稳定结果有明显区别^[15].图4(a)显示,在室温(300 K)附近,对一定厚度范围的铁电薄膜,r相能稳定存在于较广的高错配拉应变区,并且在很广的错配拉应变区,较厚铁电薄膜中能出现稳

定的c相,与图1得到的分析结果类似.随着温度的升高,r相稳定的区域逐渐被压缩,并最终消失,而在高温时,c相稳定区与aa相稳定区基本上对称应变零轴分布(图4(c),(d)).

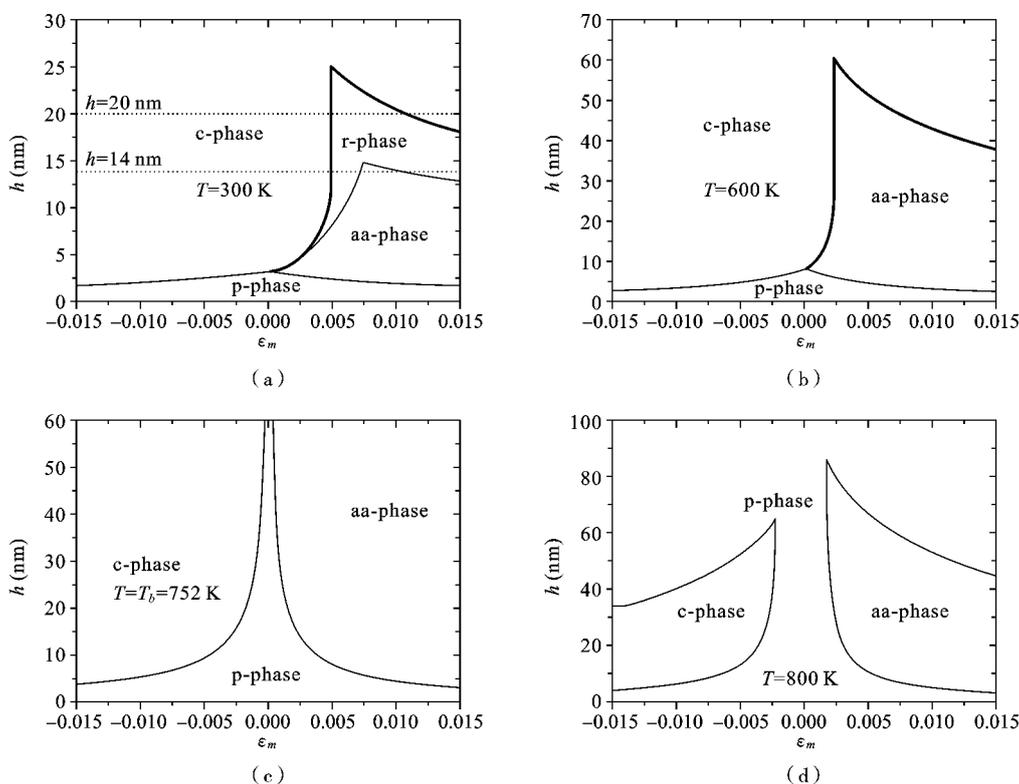


图4 不同温度下单畴PTO铁电薄膜错配应变-厚度相图

Fig. 4 Misfit strain-film thickness phase diagrams of PTO film with different temperature

图5给出了室温下,14 nm,20 nm两种厚度薄膜极化强度随错配应变的变化曲线(沿图4(a)中虚

线路径).从图5(a)可以看出,当错配应变从压应变向拉应变变化时,铁电薄膜内铁电相结构存在从c

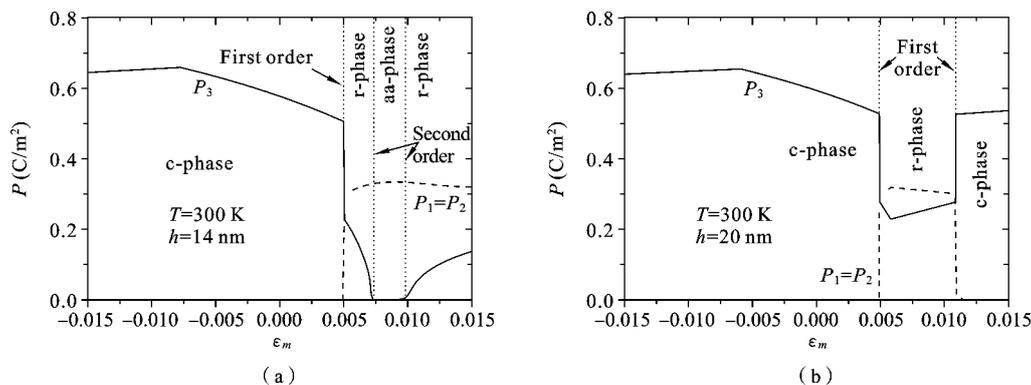


图5 不同厚度下单畴PTO铁电薄膜极化强度随错配应变的变化

Fig. 5 Misfit-strain dependence of the polarization components in single-domain PTO film

相 \rightarrow r相 \rightarrow aa相 \rightarrow r相的转变过程,c相 \rightarrow r相是一级相变过程,而r相 \rightarrow aa相,aa相 \rightarrow r相是二级相变过程.图5(b)显示,室温下,20 nm厚度的单畴PTO铁电薄膜在较宽的错配拉应变区存在稳定的r相,此时材料具有较高的极化强度.

3 结论

本文采用动态金兹堡-朗道(DGL)方程系统研究了单畴外延PTO铁电薄膜相结构与稳定性的尺寸效应.结合薄膜内松弛错配应变、表面晶格变化引起的极化改变和退极化效应等机电耦合边界条件,分别给出了错配应变-温度相图与错配应变-薄膜厚度相图.错配应变-温度相图的数值分析结果显示,对较厚铁电膜,松弛应变使得单畴铁电薄膜各相的温度稳定性有较大的改变,光滑的相图边界出现了折线,首次发现在很广的错配拉应变区能存在稳定的c相;随着薄膜厚度的减小,表面效应主导相结构的稳定性,表面效应导致相转变温度下降;对于超薄铁电薄膜,相结构的温度稳定范围不受松弛应变的影响.错配应变-薄膜厚度相图数值分析结果显示,随着温度的升高,相变临界厚度增加,并且错配应变将降低相变临界厚度;在高温下,稳定的顺电相占据主要的区域,只在高错配拉应变区和压应变区分别存在稳定的aa相和c相;在很广的错配拉应变区,在不很高的温度下,较厚单畴铁电薄膜内会出现稳定的c相;随着温度的升高,r相稳定的区域将逐渐减小,并最终消失.文中还给出了不同温度和不同厚度下材料极化强度随错配应变的变化曲线,从中指出了各相之间的一级相变与二级相变过程.

参考文献

- [1] 曾华荣,余寒峰,初瑞清,李国荣,殷庆瑞,唐新桂. PZT铁电薄膜纳米尺度铁电畴的场致位移特性[J]. 物理学报,2005,54:1437-1441. (Zeng H R, Yu H F, Chu R Q, Li R G, Yin Q R, Tang X G. Field-induced displacement properties of nanoscale domain structure in PZT thin films[J]. Acta Physica Sinica, 2005, 54: 1437-1441. (in Chinese))
- [2] 赵晓英,刘世建,褚君浩,戴宁,胡古今. 错钛酸铅双层膜的铁电及光学特性研究[J]. 物理学报,2008,57:59-68. (Zhao X Y, Liu S J, Zhu J H, Dai N, Hu G J. Ferroelectric and optical properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ bilayers[J]. Acta Physica Sinica, 2008, 57: 59-68. (in Chinese))
- [3] Wang B, Woo C H. Curie temperature and critical thickness of ferroelectric thin films[J]. Journal of Applied Physics, 2005, 97: 084109.
- [4] 周志东,张春祖,张颖. 外延铁电薄膜相变温度的尺寸效应[J]. 物理学报,2010,59:6620-6625. (Zhou Z D, Zhang C Z, Zhang Y. Size effect on phase transition temperature of epitaxial ferroelectric films[J]. Acta Physica Sinica, 2010, 59: 6620-6625. (in Chinese))
- [5] Pertsev N A, Kukhar V G, Kohlstedt H, Waser R. Phase diagrams and physical properties of single-domain epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ thin films[J]. Physical Review B, 2003, 67: 054107.
- [6] Ma D C, Zheng Y, Woo C H. Surface and size effects on phase diagrams of ferroelectric thin films[J]. Applied Physics Letters, 2009, 95: 262901.
- [7] Qiu Q Y, Mahjoub R, Alpay S P, Nagarajan V. Misfit strain-film thickness phase diagrams and related electromechanical properties of epitaxial ultra-thin lead zirconate titanate films[J]. Acta Materialia, 2010, 58: 823-835.
- [8] Pertsev N A, Zembilgotov A G, Tagantsev A K. Effect of mechanical boundary conditions on phase diagrams of epitaxial ferroelectric thin films[J]. Physical Review Letters, 1998, 80(9): 1988-1991.
- [9] Wang J, Zhang T Y. Influence of depolarization field on polarization states in epitaxial ferroelectric thin films with nonequally biaxial misfit strains[J]. Physical Review B, 2008, 77: 014104.
- [10] Roytburd A L. Thermodynamics of polydomain heterostructures. I. Effect of macrostress[J]. Journal of Applied Physics, 1998, 83: 228-238.
- [11] Jun O Y, Roytburd A L. Intrinsic effective piezoelectric coefficients of an epitaxial ferroelectric film[J]. Acta Materialia, 2006, 54: 531-538.
- [12] Li Y L, Hu S Y, Liu Z K, Chen L Q. Phase-field model of domain structures in ferroelectric thin films[J]. Applied Physics Letters, 2001, 78: 3878-3880.
- [13] Qiu Q Y, Nagargjan V, Alpay S P. Film thickness versus misfit strain phase diagrams for epitaxial PbTiO_3 ultrathin ferroelectric films[J]. Physical Review B, 2008, 78: 064117.
- [14] Hu Z S, Tang M H, Wang J B, Zheng X J, Zhou Y C. Effect of extrapolation length on the phase transformation of epitaxial ferroelectric thin films[J]. Physica B: Condensed Matter, 2008, 403: 3700-3704.

- [15] Zhang J, Yin Z, Zhang M S. Phase structures and stability in barium titanate ferroelectric ultrathin films [J]. *Physics Letters A*, 2003, 310: 479-485.
- [16] Lichtensteiger C, Triscone J M, Junquera J, Ghosez P. Ferroelectricity and tetragonality in ultrathin PbTiO_3 films [J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94: 047603.
- [17] Palova L, Chandra P, Rabe K M. Modeling the dependence of properties of ferroelectric thin film on thickness [J]. *Physical Review B*, 2007, 76: 014112.
- [18] Speck J S, Pompe W. Domain configurations due to multiple misfit relaxation mechanisms in epitaxial ferroelectric thin films. I. Theory [J]. *Journal of Applied Physics*, 1994, 76: 466-476.

PHASE STABILITY OF SINGLE DOMAIN EPITAXIAL FERROELECTRIC FILMS

Zhidong Zhou^{1,2} Chunzu Zhang³ Quan Jiang⁴

(¹Department of Materials Science and Engineering, College of Materials, Xiamen University, Xiamen, 361005)

(²Fujian Provincial Key Laboratory of Advanced Materials, Xiamen University, Xiamen, 361005)

(³Department of Civil Engineering, School of Architecture and Civil Engineering, Xiamen University, Xiamen, 361005)

(⁴College of Civil Engineering, Nantong University, Nantong, 226019)

Abstract The phase stability of single domain ferroelectric PbTiO_3 (PTO) epitaxial thin film as a function of the misfit strain and film thickness is studied and discussed systematically using the dynamic Ginzburg-Landau (DGL) equation by taking surface eigenstrain relaxation and depolarization field. Misfit strain-film thickness phase diagrams for various temperatures and misfit strain-temperature phase diagrams for various film thicknesses are obtained, respectively. The numerical results show that the phase diagrams in high strain zone are markedly different from previous thermodynamic predictions due to misfit dislocations. Especially, we present that there are c-phase and rotational r-phase in a broader misfit tensile strain zone. The results also express that effects of surface and depolarization field obviously shift the paraelectric phase to lower temperature and shrink the ferroelectric phase with decreasing thickness of the films.

Key words Ginzburg-Landau equation, phase diagrams of ferroelectrics, size effect, strain relaxation