

Неоднородные состояния тонкопленочного несоразмерного сегнетоэлектрика

© С.А. Киторов, О.С. Погорелова*, Е.В. Чарная**

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

* Санкт-Петербургский государственный медицинский университет им. И.И. Мечникова,
195067 Санкт-Петербург, Россия

** Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета,
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия

E-mail: ktitorov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 28 февраля 2003 г.)

Рассмотрены неоднородные конфигурации параметра порядка в пленке несоразмерного сегнетоэлектрика, в разложении свободной энергии которого отсутствуют инварианты Лифшица. Уравнение, описывающее распределение параметра порядка по толщине пленки, получено в приближении медленно меняющихся амплитуд. Изучено влияние толщины пленки и свойств поверхности на температуру перехода в несоразмерную фазу.

В настоящее время имеется значительное количество публикаций, посвященных экспериментальному [1–4] и теоретическому [5–8] исследованию сегнетоэлектрического перехода в образцах с существенно ограниченными размерами: в пленках, малых частицах и кластерах. Ограничение размеров ведет, как правило, к снижению температуры перехода и его размытию; начиная с некоторого размера, переход в упорядоченное состояние становится невозможным. При этом меняются спонтанная поляризация, восприимчивость, коэрцитивные поля и поля переключения.

Большая часть этих особенностей может быть описана в рамках теоретической модели, развитой недавно для сегнетоэлектриков (см. работы [5–8] и ссылки в них). В частности, феноменологический подход к сегнетоэлектрическим фазовым переходам в тонких пленках и малых частицах был описан в [5]. Фазовый переход в тонких пленках и малых частицах антисегнетоэлектриков был позднее рассмотрен в [8] на основе теории Ландау. Во всех указанных выше работах изучался переход в немодулированную фазу, так что неоднородность параметра порядка была следствием лишь граничных условий: домены и флуктуации не рассматривались.

Задача настоящей работы — исследовать влияние ограниченного размера образца и граничных условий на модулированную структуру при фазовом переходе в несоразмерную фазу. Заметим, что недавно опубликованы результаты экспериментов, проведенных на тонких пленках несоразмерного сегнетоэлектрика [9].

Далее мы представляем феноменологическое описание фазового перехода в тонких пленках несоразмерного сегнетоэлектрика.

1. Уравнение для параметра порядка

Мы выбрали для исследований случай, когда несоизмеримость возникает не вследствие симметрии, как в случае присутствия инварианта Лифшица, а по „случай-

ным“ причинам из-за смягчения фононной моды в некоторой произвольной точке зоны Бриллюэна. Параметр порядка в этом случае может быть выбран однокомпонентным (соответствующим максимальной затравочной неустойчивости однородного состояния), но в отличие от случаев сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков [10] уравнение приближения самосогласованного поля для параметра порядка является нелинейным дифференциальным уравнением четвертого порядка, что вызывает ряд проблем, решению которых и посвящена настоящая работа. В частности, оказывается недостаточно граничных условий де Женна [11], которые были им введены для феноменологического описания сверхпроводящих пленок и затем широко использовались при феноменологическом описании размерного эффекта в веществах различной природы.

Рассмотрим одномерное распределение параметра порядка в пленке толщиной L , поместив начало координат $x = 0$ в середину пленки. Зависимость параметра порядка от x будем определять, минимизируя термодинамический потенциал, заданный функционалом Ландау

$$\Phi = \int_{-L/2}^{L/2} dx \left[\frac{1}{2} A_0 (T - T_0) \eta^2 + \frac{1}{4} B \eta^4 + \frac{1}{2} C \left(\frac{d\eta}{dx} \right)^2 + \frac{1}{2} D \left(\frac{d^2\eta}{dx^2} \right)^2 \right] + \psi(\eta(L/2)) - \psi(\eta(-L/2)). \quad (1)$$

Варьируя функционал (1), получаем уравнение Эйлера вместе с естественными граничными условиями [12]. При этом учитывая, что более симметричные, в частности четные, распределения имеют обычно меньшую свободную энергию, в дальнейшем ограничимся лишь распределениями параметра порядка, являющимися четными функциями координаты x , $\eta(-x) = \eta(x)$, и будем обсуждать только поведение параметра порядка

при $x \geq 0$

$$\frac{d^4\eta}{dx^4} - \frac{C}{D} \frac{d^2\eta}{dx^2} + \frac{B}{D} \eta^3 + \frac{A}{D} \eta = 0, \quad (2)$$

$$\left[\frac{d\psi(\eta)}{d\eta} + \frac{dF}{d\eta'} + \frac{d}{dx} \frac{\partial F}{\partial \eta''} \right]_{x=L/2} = 0, \quad (3)$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \eta''} \right|_{L/2} = 0, \quad (4)$$

где $F(\eta(x), \eta', \eta'')$ — подынтегральное выражение функционала (1), причем $\eta' = d\eta/dx$, $\eta'' = d^2\eta/dx^2$, а $\varphi(\eta(-L/2))$, $\psi(\eta(L/2))$ — заданные функции значений параметра порядка на границах $x = \pm L/2$. Их естественно рассматривать как вклад поверхностной энергии, который можно аппроксимировать квадратичным выражением вида

$$\psi(\eta(-L/2)) = \alpha \frac{\eta^2}{2}. \quad (5)$$

Если учесть (3)–(5), а также принять во внимание формулу функционала (1), то естественное граничное условие при $x \geq 0$ приобретает вид

$$\left[\alpha\eta(x) + C \frac{d\eta(x)}{dx} + D \frac{d^3\eta(x)}{dx^3} \right]_{L/2} = 0, \quad (6)$$

$$\left. \frac{d^2\eta(x)}{dx^2} \right|_{L/2} = 0. \quad (7)$$

Полученное нелинейное дифференциальное уравнение четвертого порядка может быть решено только численно. Однако представляется важным получить более простое уравнение, которое можно решить аналитически, а результаты сравнительно просто проанализировать.

2. Метод медленно меняющихся амплитуд

Такое упрощение можно сделать в предположении, что толщина пленки велика по сравнению с периодом пространственных осцилляций параметра порядка в несоразмерном сегнетоэлектрике $qL \gg 1$, где q — волновое число осцилляций. В этом случае можно применить метод медленно меняющихся амплитуд, используя следующую подстановку:

$$\eta(x) = u(x) \cos(qx), \quad (8)$$

где $u(x)$ — медленно меняющаяся амплитуда; волновое число q определяется из условия минимума суммы членов с производными в функционале (1) при $u = \text{const}$. При этом мы предполагаем, что граничные условия в достаточно толстой пленке не меняют период осцилляций

$$q = \sqrt{-\frac{C}{2D}} \quad (9)$$

существенным образом. Подставив (8) в (2) и пренебрегая всеми старшими производными от амплитуды $u(x)$, получаем уравнение второго порядка

$$\frac{d^2u}{dx^2} = -\frac{3B}{8C} u^3 + \frac{C^2 - 4AD}{8CD} u, \quad (10)$$

которое может быть решено аналитически. Это уравнение вместе с однородными граничными условиями общего вида (такие условия использовал де Женн для введения длины экстраполяции в феноменологической теории сверхпроводимости Гинзбурга–Ландау [11])

$$\frac{d \ln u}{dx} = \pm \frac{1}{\delta} \quad (11)$$

составляет краевую задачу, которую мы рассмотрим далее. Как и в теории Гинзбурга–Ландау, параметр δ назовем длиной экстраполяции. Она описывает влияние поверхности на распределение параметра порядка по толщине пленки. Однако прежде чем решать уравнение, рассмотрим соотношение между граничными условиями к уравнениям четвертого и второго порядка.

3. Граничные условия к уравнению второго порядка

Уравнение (10) для амплитуды $u(x)$ должно быть дополнено граничными условиями, которые могут быть введены из (6), (7) с помощью метода медленно меняющихся амплитуд. Для этого подставим (8) в эти условия и, пренебрегая всеми производными от $u(x)$ выше первой, получим следующую систему уравнений:

$$\left[(C + 3Dq^2) \left(\frac{u'}{u} \right) + \alpha \right] \cos\left(\frac{qL}{2}\right) = q(C + Dq^2) \sin\left(\frac{qL}{2}\right), \quad (12)$$

$$q^2 \cos\left(\frac{qL}{2}\right) = -2q \left(\frac{u'}{u} \right) \sin\left(\frac{qL}{2}\right). \quad (13)$$

Исключая синус и косинус из уравнения (12), (13) и учитывая (11), получаем квадратное уравнение для логарифмической производной (11)

$$(C + Dq^2) \frac{q^2}{2} \delta^2 - \alpha\delta + (C + 3Dq^2) = 0. \quad (14)$$

Его решение имеет вид

$$\delta = \frac{\alpha \mp \sqrt{\alpha^2 - 2(C + Dq^2)(C + 3Dq^2)q^2}}{q^2(C + Dq^2)}. \quad (15)$$

Соотношение (11) играет роль граничного условия к уравнению для амплитуды. Вещественность δ требует выполнения неравенства $\alpha^2 - 2(C + Dq^2) \times (C + 3Dq^2)q^2 \geq 0$. Принимая для q значение (9), получаем

$$\delta = -\frac{4D}{C^2} \left(\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - \frac{C^3}{4D}} \right). \quad (16)$$

Дискриминант $\alpha^2 - C^3/4D$ всегда положителен, так как $C < 0$, $D > 0$; следовательно, δ всегда действительна. Два корня уравнения (14) противоположны по знаку, и только один из них имеет физический смысл при данной величине qL . Действительно, совместность уравнений (12) и (13) требует, чтобы выполнялось равенство

$$\text{sign } \delta = \text{sign } \text{tg } \frac{qL}{2}. \quad (17)$$

Выше предполагалось, что величина q жестко определяется условием (9). В этом случае мы получаем осцилляционную зависимость логарифмической производной амплитуды на границе от „фазовой толщины“ образца на границе qL и, следовательно, от температуры. Однако это не единственный возможный сценарий. Поведение реальной системы управляется более сложными уравнениями, чем полученные нами в приближении медленно меняющейся амплитуды. Это значит, что реальная система в поиске конфигурации, минимизирующей свободную энергию, может нарушить некоторые из наших предположений. Одна из возможностей — это подстройка величины q таким образом, чтобы энергия была минимальной. Для относительно толстых пленок qL велико и достаточно очень малых поправок к этой величине для минимизации энергии. Другая возможность состоит в изменении волнового числа q только в пределах некоторого пограничного слоя. Лишь численный анализ уравнения четвертого порядка может дать ответ на вопрос о том, по какому пути пойдет реальная система.

Очевидно, что при сделанных нами предположениях проблема фазового перехода в несоразмерную фазу сводится к граничной задаче, которая с математической точки зрения аналогична проблеме сегнетоэлектрического фазового перехода в тонкой пленке. Длина экстраполяции δ в (11) описывает отличие объемных и поверхностных свойств и может быть как положительной, так и отрицательной. Естественно предположить, что δ должна быть положительной в случае пленки со свободной поверхностью. Размерные эффекты в тонких пленках заметны, когда длина экстраполяции сравнима с толщиной пленки. Таким образом, если толщина пленки L предполагается большой по сравнению с периодом пространственной модуляции $2\pi/q$, то это справедливо и для $\delta \gg 2\pi/q$. В следующем разделе мы проанализируем аналитическое решение уравнения второго порядка.

4. Анализ решений уравнения второго порядка

Обсуждение целесообразно начать с анализа фазового портрета уравнения (10), который представлен на рис. 1. Видны две области решений, разделенные сепаратрисами, которые показаны на рис. 1 штриховыми линиями. Замкнутые кривые, соответствующие периодическим

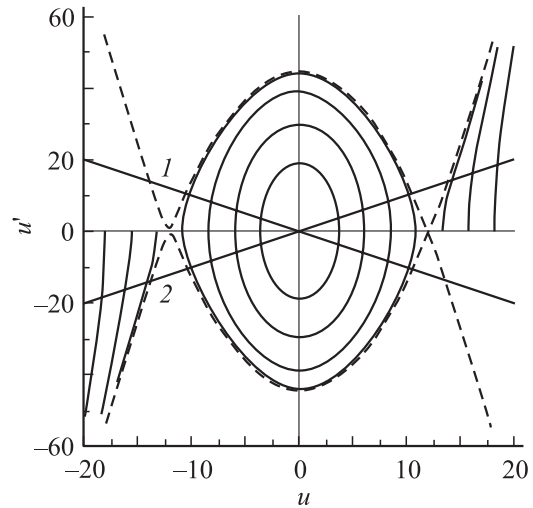


Рис. 1. Фазовый портрет уравнения (10). $A = 10\,000$, $B = 100$, $C = -200$, $D = 1$, $T_0 = 1$. Сепаратрисы показаны штриховыми линиями. Наклонные прямые соответствуют линейным однородным граничным условиям (11) при $\delta = 1$ (1) и -1 (2).

решениям уравнения (10), лежат внутри области Ω , ограниченной сепаратрисами. Граничные условия (11) представлены на фазовой диаграмме прямыми линиями с отрицательным наклоном для положительных длин экстраполяции и *vice versa*. Из рис. 1 видно, что в случае положительных длин экстраполяции все возможные решения лежат внутри Ω .

Аналитическое решение уравнения (10) имеет вид

$$u(x) = u_0 \frac{\text{cn}(Qx, k)}{\text{dn}(Qx, k)}, \quad Q = \sqrt{\frac{4DA - C^2}{8DC} + \frac{3Bu_0^2}{16C}}, \quad (18)$$

$u_0 = u(x=0)$ — величина u в середине пленки, k — эллиптический модуль,

$$k = u_0 / \sqrt{\frac{4(C^2 - 4DA)}{3DB} - u_0^2}, \quad (19)$$

причем u_0 связано с δ следующим соотношением:

$$\delta = (1 - k^2) \frac{\text{dn}(QL/2, k)}{Q \text{tn}(QL/2, k)}. \quad (20)$$

Здесь sn , tn , dn — эллиптические функции Якоби [13]. Полученные нами решения описывают распределение амплитуды параметра порядка по толщине образца при любых значениях феноменологических параметров вещества, толщины пленки и температуры. Они позволяют также находить зависимость температуры перехода T_i от толщины пленки при различных значениях феноменологических параметров (T_i — температура, при которой u_0 , а следовательно, и $u(x)$ обращаются в нуль).

Зависимости амплитуды параметра порядка u от x для положительных и отрицательных δ при различных значениях температуры показаны на рис. 2 и 3. Используемые величины феноменологических параметров приведены в подписи к рис. 1. Поведение $u(x)$ при

положительных δ аналогично поведению спонтанной поляризации сегнетоэлектрических тонких пленок: амплитуда u уменьшается при приближении к поверхности пленки, а ее величина в середине пленки меньше, чем в соответствующем объемном образце (рис. 2).

При отрицательной длине экстраполяции в соответствии с фазовой диаграммой (рис. 1) существует два типа решений для $u(x)$. Поведение решений, показанных на

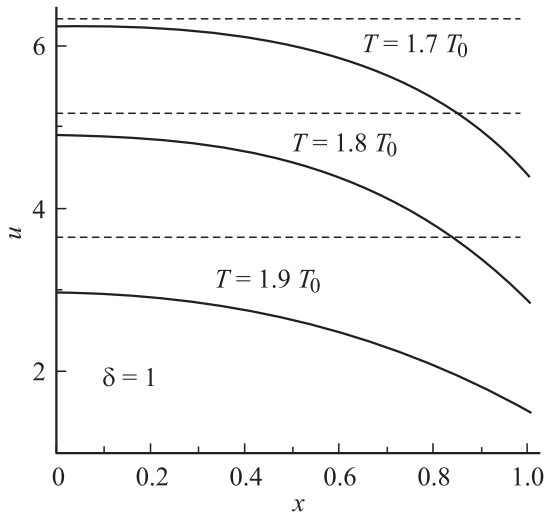


Рис. 2. Зависимость амплитуды параметра порядка u от координаты $x \geq 0$ для положительных δ при различных значениях температуры. Значения феноменологических параметров те же, что и для рис. 1; $L = 2$. Штриховые прямые показывают величины амплитуд в объемных образцах при тех же температурах.

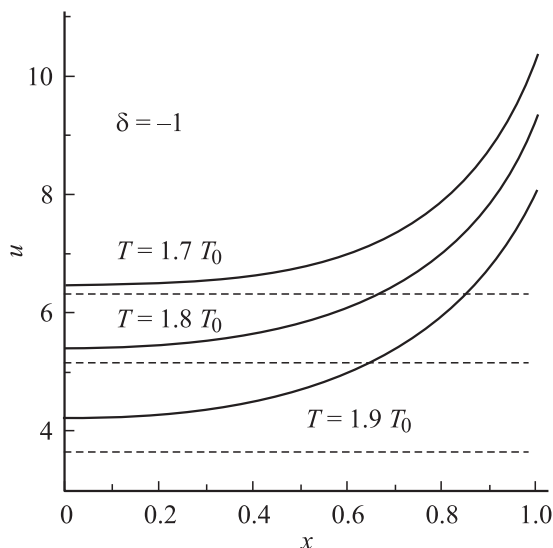


Рис. 3. Зависимость амплитуды параметра порядка u от координаты $x \geq 0$ для отрицательных δ при различных значениях температуры. Значения феноменологических параметров те же, что и для рис. 1; $L = 2$. Штриховые прямые показывают величины амплитуд в объемных образцах при тех же температурах.

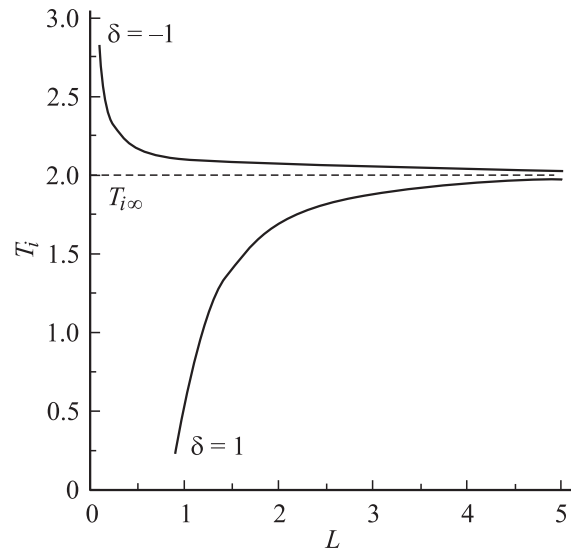


Рис. 4. Зависимость температуры T_i фазового перехода в несоразмерную фазу от толщины пленки L при $\delta = 1$ и -1 . Феноменологические параметры те же, что и для рис. 1.

рис. 3, аналогично поведению поляризации в сегнетоэлектрических пленках: амплитуда u увеличивается при приближении к поверхности, а ее величина в середине пленки больше, чем в соответствующем объемном образце.

В случае второго решения амплитуда u в пленке меньше, чем в объемном образце, в то время как ее абсолютная величина возрастает при приближении к поверхности, причем амплитуда меняет знак при некотором x , что соответствует скачку фазы волны. Однако вычисление вкладов двух решений в термодинамический потенциал пленки при отрицательном δ показывает, что решение первого типа (со значением u на границе, большим, чем в объеме) энергетически более выгодно.

Зависимость температуры несоразмерного фазового перехода от толщины пленки при положительной и отрицательной длине экстраполяции приведена на рис. 4. Видно, что T_i убывает с уменьшением толщины пленки при положительной длине экстраполяции δ и обращается в нуль при некоторой критической толщине. Аналогичная зависимость была получена для сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической пленок, когда δ предполагалась положительной [5,8]. Зависимость T_i от толщины для отрицательных δ имеет противоположный характер.

Список литературы

- [1] K. Ishikawa, K. Yoshikawa, N. Okada. Phys. Rev. B **37**, 10, 5852 (1988).
- [2] E.V. Colla, A.V. Fokin, Yu.A. Kumzerov. Solid State Commun. **103**, 2, 127 (1997).
- [3] J.F. Scott, H.M. Duiker, P.D. Beale, B. Pouligny, M. Parris, D. Butler, S. Eaton. Physica B **150**, 1, 160 (1988).

- [4] S. Chattopadhyay, P. Ayyub, V.R. Palkar, M. Multani. *Phys. Rev. B* **52**, 18, 13 177 (1995).
- [5] D.R. Tilley. In: *Ferroelectric Ceramics* / Ed. N. Setter and E.L. Colla. Birkhause, Basel (1993). P. 163.
- [6] W.L. Zhong, Y.G. Wang, P.L. Zhang, B.D. Qu. *Phys. Rev. B* **50**, 2, 698 (1994).
- [7] Y.G. Wang, W.L. Zhong, P.L. Zhang. *Phys. Rev. B* **53**, 17, 11 439 (1996).
- [8] E.V. Charnaya, O.S. Pogorelova, C. Tien. *Physica B* **305**, 2, 97 (2001).
- [9] J. Schneider, C. Schürrer, A. Brunetti. *Phys. Rev. B* **54**, 5, 2972 (1996).
- [10] М. Лайнс, А. Гласс. *Сегнетоэлектрики и родственные материалы*. Мир, М. (1977).
- [11] П. де Женн. *Сверхпроводимость металлов и сплавов*. Мир, М. (1968).
- [12] В.И. Смирнов. *Курс высшей математики*. Т. 4. Наука, М. (1981).
- [13] Г. Бейтман, А. Эрдейн. *Высшие трансцендентные функции*. Т. 3. Эллиптические и автоморфные функции, функции Ламе и Матъе. Наука, М. (1967).