

Базовые упругие константы C_0^μ , магнитоупругие коэффициенты B^μ ,
одноионные магнитоупругие $\alpha_J^2 G_{ME}^\mu$ и парные квадрупольные $\alpha_J^2 K^\mu$
вклады в полный квадрупольный коэффициент $\alpha_J^2 G^\mu$
для магнитоупругих мод γ -, δ -, ε -симметрии в РЗ-ванадатах

РЗ-ванадаты	Мода	C_0^μ , 10 ⁵ К	B^μ , 10 ³ К	$\alpha_J^2 G_{ME}^\mu$, мК	$\alpha_J^2 K^\mu$, мК	$\alpha_J^2 G^\mu$, мК	K^μ / G_{ME}^μ
TbVO ₄	δ	1,73	18,3	197	-59	138	-0,30
DyVO ₄	γ	12,0	15,1	7,6	-1,5	6,1	-0,20
HoVO ₄	γ^*)	9,6	15	1,19	-0,3	1,16	-0,25
TmVO ₄	ε	5,71	6,4				
	δ	2,18	18,6	161	-50	111	-0,31
	γ	11,95	14,3	16,8	-5,8	11	-0,35

*) Данные из работы [2].

меняются по величине в пределах РЗ-ряда ванадатов и являются характеристиками серии в целом.

Литература

1. Gehring G.A., Gehring K.A. // Rep. Progr. Phys. 1975. **38**, No. 1. P. 1.
2. Morin P., Kazei Z. // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. **11**, No. 4. P. 1289.
3. Казей З.А., Колмакова Н.П., Шишкина О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2000. № 3. С. 33 (Moscow University Phys. Bull. 2000. No. 3, P. 34).

4. Bleaney B., Gregg J.F., Hansen P. et al. // Proc. Roy. Soc. (Lond.). 1988. **A416**, No. 1850. P. 63.
5. Соколов В.И., Казей З.А., Колмакова Н.П., Соловьянова Т.В. // ЖЭТФ. 1991. **99**, № 3. С. 945.
6. Melcher R.L. // Physical Acoustics. Vol. XII / Ed. W.P. Mason, R.N. Thurston. N. Y.: Academic Press, 1976.
7. Казей З.А. // ФТТ. 1998. **40**, № 4. С. 701.
8. Morin P., Kazei Z. // Phys. Rev. 1997. **B55**, No. 14. P. 8887.

Поступила в редакцию
05.01.00

УДК 537.226.33

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ВБЛИЗИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ВТОРОГО РОДА

С. В. Павлов, О. Ю. Полякова

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

В рамках феноменологической модели Ландау для тонких пленок одноосных сегнетоэлектриков исследованы зависимости теплоемкости от температуры и толщины вблизи фазового перехода второго рода. Обнаружено, что при уменьшении толщины тонкой пленки скачок теплоемкости уменьшается, размывается и смещается в сторону более низких температур. При определенной толщине тонкой пленки аномалия теплоемкости исчезает (в частности, для триглицинульфата — при толщине в несколько нанометров).

Введение

Теоретические исследования фазовых переходов, а также сегнетоэлектрических и магнитных явлений все чаще проводятся с помощью модельных объектов, в которых по возможности учитываются свойства реальных материалов, известные из эксперимента. На характеристики реальных объектов влияют примеси, облучение, различного рода дефекты (в частности, дислокации, двойникование), наличие доменной структуры, а также конечные размеры исследуемого образца.

Особый интерес представляют тонкопленочные структуры. Магнитные тонкие пленки давно используются в элементах памяти ЭВМ, в различных устройствах хранения, обработки и передачи информации. В последнее десятилетие и сегнетоэлектрические пленки рассматриваются как перспективный ма-

териал, эффективно работающий в элементах памяти ЭВМ.

Развитие феноменологической теории фазовых переходов в тонких ферромагнитных пленках впервые проведено в работе [1]. В этой работе обоснована необходимость учета поверхностной энергии, рассчитан профиль намагниченности, а также теоретически исследована зависимость температуры фазового перехода от толщины пленки.

Позднее, в 1979 г., была опубликована работа [2], в которой теория Ландау фазовых переходов II рода применена к случаю тонких пленок сегнетоэлектриков. В феноменологической модели [2] учитывается пространственная неоднородность спонтанной поляризации и влияние границ.

В большинстве работ, посвященных тонким пленкам сегнетоэлектриков, приводятся в основном ре-

зультаты экспериментальных и теоретических исследований пирозлектрических и диэлектрических свойств пленок вблизи фазовых переходов. В теоретических работах уравнение Эйлера–Лагранжа относительно параметра порядка решается преимущественно в линейном приближении. Линеаризованное решение не отражает некоторые существенные черты фазовых переходов в тонких пленках, в частности зависимость температуры фазового перехода от толщины тонкой пленки. Точная зависимость параметра порядка — спонтанной поляризации — от толщины и температуры была найдена в работе [3] вблизи фазового перехода II рода в тонких пленках сегнетоэлектриков.

Результаты экспериментальных работ по исследованию тепловых свойств тонких пленок сегнетоэлектриков, выполненных в последние годы [4–6], не имеют пока теоретического объяснения. В настоящей работе проведен теоретический расчет зависимостей теплоемкости тонких пленок сегнетоэлектриков от температуры и толщины пленки вблизи температуры фазового перехода II рода. При этом использовано решение уравнения Эйлера–Лагранжа численными методами, а также по методике работы [3] применительно к теплоемкости в тонких пленках.

Постановка задачи

Рассмотрим тонкую пленку сегнетоэлектрика. Определим систему координат таким образом, чтобы ось z была перпендикулярна плоскости пленки, причем начало координат находится в центре пленки. Тогда функционал Ландау записывается в виде

$$F = \int_V \left[\frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\sigma}{2} \left(\frac{dP}{dz} \right)^2 - E_d P - E_e P \right] dV + \frac{\sigma \delta^{-1}}{2} (P_+^2 + P_-^2), \quad (1)$$

где P — спонтанная поляризация; $\alpha = \alpha_1(T - T_C)$; β — феноменологические коэффициенты, причем $\alpha_1 > 0$, $\beta > 0$; T_C — температура Кюри; σ — коэффициент, учитывающий неоднородность спонтанной поляризации в пленке; δ — экстраполяционная длина; P_+ и P_- — значения спонтанной поляризации на верхней и нижней границах тонкой пленки; E_d и E_e — деполяризующее и внешнее поле соответственно. Величина деполяризующего поля определяется по формуле [7]

$$E_d(z) = -4\pi \left(P(z) - \frac{1}{l} \int_{-l/2}^{l/2} P(z) dz \right),$$

где l — толщина пленки.

Поскольку координата z изменяется от $-l/2$ до $l/2$, то $P_+ = P(l/2)$ и $P_- = P(-l/2)$. Будем считать, что размеры тонкой пленки вдоль осей x и y много

больше ее толщины, таким образом, интегрируя по x и y , функционал (1) можно переписать в виде

$$F = \int_{-l/2}^{l/2} \left[\frac{\alpha P^2}{2} + \frac{\beta P^4}{4} + \frac{\sigma}{2} \left(\frac{dP}{dz} \right)^2 - E_d P - E_e P \right] dz + \frac{\sigma \delta^{-1}}{2} (P_-^2 + P_+^2). \quad (2)$$

При минимизации функционала (2) уравнение Эйлера–Лагранжа имеет вид дифференциального уравнения второго порядка [2]:

$$\sigma \frac{d^2 P}{dz^2} - \alpha P - \beta P^3 = -E_d - E_e. \quad (3)$$

Решение (3) имеет два неопределенных коэффициента. Для определения этих коэффициентов необходимо задать граничные условия, характерные для тонких пленок [1, 2]:

$$\frac{dP_{\pm}}{dz} \pm \delta^{-1} P_{\pm} = 0. \quad (4)$$

Таким образом, мы получаем задачу Эйлера–Лагранжа в виде дифференциального уравнения второго порядка (3) с двумя граничными условиями (4). В дальнейшем будем полагать $E_d = E_e = 0$. Как показано в работах [8, 9], пренебрежение деполяризующим полем означает, что вектор спонтанной поляризации лежит в плоскости xOy , а не направлен вдоль оси z .

Решение задачи (3)–(4) возможно получить несколькими методами. В настоящей работе использованы два из них, численный и аналитический с точностью до неопределенного параметра.

Решение задачи Эйлера–Лагранжа численными методами. Температурные зависимости спонтанной поляризации

Рассмотрим численное решение задачи (3)–(4). Пусть $P = y_1$, тогда систему (3)–(4) можно записать в следующем виде:

$$\begin{cases} \frac{dy_1}{dz} = y_2, \\ \frac{dy_2}{dz} = \frac{1}{\sigma} (\alpha y_1 + \beta y_1^3), \\ y_1 = P_0, \\ y_2 = \pm \delta^{-1} P_0, \end{cases} \quad (5)$$

где P_0 — «начальное» значение спонтанной поляризации, в качестве которого выбирается поляризация в объемном образце. Находя решение задачи Коши, подставляя его в функцию $f = y_2(l/2) + \delta^{-1} y_1(l/2)$, составленную на основании (4), и приравнивая эту функцию к нулю, получим численное решение задачи (5), а следовательно, и задачи (3)–(4). Температурные зависимости спонтанной поляризации в центре

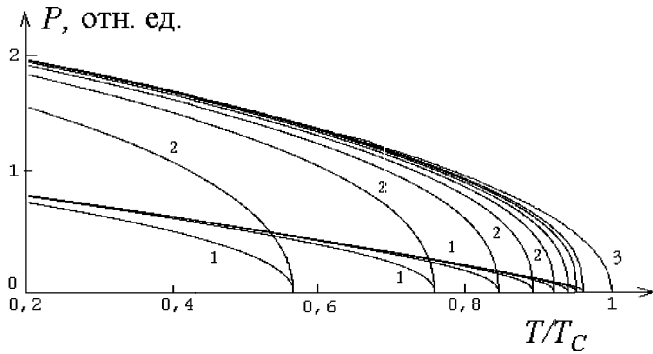


Рис. 1. Температурные зависимости спонтанной поляризации в тонких пленках сегнетоэлектриков, полученные из точного решения краевой задачи: на границе тонких пленок различной толщины (l), в центре тонких пленок (2) и в объемном образце (3)

и на границе тонкой сегнетоэлектрической пленки, полученные путем решения задачи Коши численными методами (рис. 1), подтверждают, что температура фазового перехода снижается при уменьшении толщины тонкой пленки, а при относительной толщине $l\delta^{-1} \approx 0,01$ фазовый переход подавляется размерными эффектами, как это было ранее показано в работе [3].

Аналитический расчет теплоемкости путем решения краевой нелинейной задачи Эйлера–Лагранжа

Рассмотрим функционал Ландау для тонкой сегнетоэлектрической пленки в форме (2) с $E = 0$. Производя в уравнении (3) замену переменной: $y = dP/dz$, получаем

$$\frac{dP}{dz} = \sqrt{\frac{\alpha}{\sigma} (P^2 - P_0^2) + \frac{\beta}{2\sigma} (P^4 - P_0^4)}. \quad (6)$$

Заменяя дифференциал dz в функционале (2) на dP с помощью соотношения (6) и проводя интегрирование по спонтанной поляризации, получаем в явном виде зависимость функционала F от температуры T ; при последующем дифференцировании можно определить температурную зависимость теплоемкости в тонкой пленке сегнетоэлектрика вблизи фазового перехода II рода. Выражение для функционала свободной энергии имеет вид

$$F = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{\sigma\beta}{2}} \left\{ 5\sqrt{2}P_e P_+^2 + \sqrt{2P_S^2 - P_0^2} \times \right. \\ \left. \times \left[(P_0^2 - 4P_S^2) (F(\varphi, k) - K(k)) + \right. \right. \\ \left. \left. + 4P_S^2 (E(\varphi, k) - E(k)) \right] \right\}, \quad (7)$$

где $F(\varphi, k)$, $E(\varphi, k)$ — неполные, а $K(k)$, $E(k)$ — полные эллиптические интегралы первого и второго рода соответственно,

$$P_S^2 = -\frac{\alpha}{\beta}, \quad P_e = \sqrt{\frac{\sigma\delta^{-1}}{\beta}},$$

$$\varphi = \frac{P_+}{P_0}, \quad k = \frac{P_0}{\sqrt{2P_S^2 - P_0^2}}.$$

Используя граничные условия, получаем аналитическое решение исходной краевой неоднородной задачи, в которой, однако, присутствует один неопределенный параметр, а именно P_0 — спонтанная поляризация в центре тонкой пленки. Использование в качестве P_0 ее значения в объемном образце приводит к логарифмической расходимости эллиптических интегралов, входящих в выражение для свободной энергии F . Поэтому необходимо определить значение P_0 как-то иначе, и это, к сожалению, делает решение данной задачи не точным, а в какой-то мере приближенным. Величину P_0 можно, например, определить из решения уравнения (3) для $P(z)$ в виде степенного ряда. Тогда

$$P(z) = P_0 + \left(\frac{\beta P_0^3 + \alpha P_0}{\sigma} \right) z^2 + \\ + \left(\frac{4\beta P_0^3 + \alpha^2 P_0 + 3\beta^2 P_0^5}{24\sigma^2} \right) z^4.$$

Подставляя $P(z)$ в граничные условия, получаем биквадратное уравнение для P_0 :

$$aP_0^4 + bP_0^2 + c = 0,$$

где

$$a = \frac{\beta l^3}{16\sigma^2} + \frac{\beta^2 l^4 \delta^{-1}}{128\sigma^2}, \\ b = \frac{\beta l}{2\sigma} + \frac{\alpha\beta l^3}{12\sigma^2} + \frac{\beta l^2 \delta^{-1}}{8\sigma} + \frac{\alpha\beta l^4 \delta^{-1}}{96\sigma^2}, \\ c = \frac{\alpha l}{2\sigma} + \frac{\alpha^2 l^3}{48\sigma^2} + \delta^{-1} + \frac{\alpha l^2 \delta^{-1}}{8\sigma} + \frac{\alpha^2 l^4 \delta^{-1}}{384\sigma^2}.$$

Температурная зависимость теплоемкости определяется по известной формуле:

$$C = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2},$$

где

$$\frac{d^2 F}{dT^2} = \int_{-l/2}^{l/2} \left[\alpha P \frac{dP}{dT} + \alpha \left(\frac{dP}{dT} \right)^2 + \beta P^3 \frac{d^2 P}{dT^2} + \right. \\ \left. + 3\beta P^2 \left(\frac{dP}{dT} \right)^2 + \sigma \left(\frac{d^2 P}{dzdT} \right)^2 + \sigma \frac{dP}{dz} \frac{d^3 P}{dzdT^2} \right] dz + \\ + \sigma \delta^{-1} \left[\left(\frac{dP_+}{dT} \right)^2 + P_+ \frac{d^2 P_+}{dT^2} + \left(\frac{dP_-}{dT} \right)^2 + P_- \frac{d^2 P_-}{dT^2} \right].$$

Следует отметить, что температурные зависимости теплоемкости, полученные численными методами, качественно совпадают с зависимостями, рассчитанными на основе аналитического решения.

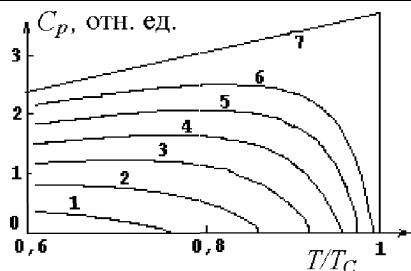


Рис. 2. Теоретические температурные зависимости теплоемкости в тонких пленках сегнетоэлектриков вблизи фазового перехода второго рода при увеличении толщины пленок (1–6) и в объемном образце (7)

Как видно из рис. 2, где приведены эти зависимости для пленок различной толщины, температура фазового перехода уменьшается при уменьшении толщины пленки. Существует критическая толщина тонкой пленки, при которой фазовый переход исчезает. Нами проведена оценка критической толщины для сегнетоэлектрика типа триглицинсульфата. Порядок экстраполяционной длины δ выбирался на основании определенных в [9] экспериментальных зависимостей температуры фазового перехода от толщины образца для титаната свинца ($\delta = 3$ нм) и титаната бария ($\delta = 43$ нм). Феноменологические параметры были взяты из монографии [10]. При значениях параметров, входящих в функционал (1), $\alpha = \alpha_1(T/T_C - 1)$, $\alpha_1 = 2 \cdot 10^{-3}$ ед. СГСЭ, $\beta = 8 \cdot 10^{-8}$ ед. СГСЭ, $\sigma = 5 \cdot 10^{-15}$ ед. СГСЭ, $\delta = 10^{-7}$ см, $T_C = 322$ К критическая толщина сегнетоэлектрика типа ТГС будет составлять 1–2 нм.

Учет в функционале деполяризующего поля приводит к нелинейному интегродифференциальному уравнению. Как показано в работе [8], деполяризующее поле несколько изменяет количественные характеристики физических свойств тонких пленок сегнетоэлектриков, не меняя качественного вида их температурных зависимостей.

Заключение

На основе феноменологической модели фазовых переходов в тонких пленках сегнетоэлектриков рассчитаны температурные зависимости теплоемкости для тонких пленок разной толщины. При решении задачи Коши применялись численный метод расчета и аналитический (с точностью до неопределенного параметра). Оба метода привели к качественно одинаковым результатам, а именно: с уменьшением толщины тонкой пленки скачок теплоемкости уменьшается, размывается и смещается в сторону более низких температур. При определенной толщине тонкой пленки этот скачок исчезает. Для пленок триглицинсульфата эта толщина составляет несколько нанометров.

Литература

1. Каганов М.И., Омелянчук А.Н. // ЖЭТФ. 1971. **61**. С. 1679.
2. Kretschmer R., Binder K. // Phys. Rev. 1979. **B20**. P. 1065.
3. Ishibashi Y., Orihara H., Tilley D.R. // J. Phys. Soc. Jap. 1998. **67**. P. 3292.
4. Fominaya F., Fournier T., Gandit P., Chaussy J. // Rev. Sci. Instr. 1997. **68**. P. 4191.
5. Davitadze S.T., Kravchun S.N., Mizina N.S. et al. // Ferroelectrics. 1998. **208–209**. P. 279.
6. Strukov B.A., Davitadze S.T., Kravchun S.N. et al. // NATO Science Series, 3. High Technology. 2000. **77**. P. 279.
7. Tilley D.R. // Ferroelectricity and Related Phenomena. V. 10. Integrated Ferroelectric Devices and Technologies. Pt. 1. Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties. 1996. P. 11.
8. Zhong W.L., Qu B.D., Zhang P.L., Wang Y.G. // Phys. Rev. 1994. **B50**. P. 12375.
9. Zhong W.L., Wang Y.G., Zhang P.L., Qu B.D. // Ibid. P. 698.
10. Иона Ф., Шурпане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965.

Поступила в редакцию
22.05.00