

ОБРАЗОВАНИЕ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В ПЛЕНКАХ МНОГООСНЫХ ФЕРРОИКОВ

© 2013 А. П. Лазарев

ООО «Росбиоквант», пр-т Труда 46, оф. 202 А, 394026 Воронеж, Россия

Аннотация. Методами Ландау — Гинзбурга — Девоншира рассмотрен фазовый переход второго рода в кристаллах указанных ниже классов. Построены термодинамические потенциалы с учетом смешанных инвариантов для кристаллографических классов S_4 , D_{2d} , D_{3h} . Установлен факт несобственного сегнетоэлектрического перехода, при котором компоненты намагниченности M_1 , M_2 , являющиеся ведущими параметрами порядка, индуцируют компоненту вектора поляризации P_3 . Рассчитаны параметры доменной структуры в пленках несобственных сегнетоэлектрических кристаллов указанных выше классов.

Ключевые слова: сегнетоэлектричество, несобственные сегнетоэлектрики, ферроики, поляризация, намагниченность, доменная структура, фазовый переход, параметр порядка.

ВВЕДЕНИЕ

Для многоосных ферроиков, в качестве которых рассматриваются несобственные сегнетоэлектрики, в качестве параметров, играющих роль ведущих в процессе фазового перехода второго порядка, при котором спонтанная поляризация P возникает как вторичный эффект, могут выступать такие физические характеристики, как тензор деформации U_{ij} , угол поворота атомных групп φ , не обладающих собственным дипольным моментом, аксиальный вектор магнитного момента M_i . Термодинамическое, теоретико-групповое описание таких несобственных сегнетоэлектрических фазовых переходов приведено в работах [1—7].

В работах [5—9] изложена термодинамическая теория Ландау сегнетоэлектрических фазовых переходов второго рода для кристаллов, которые характеризуются многокомпонентным параметром порядка.

Были установлены правила формирования неравновесных термодинамических потенциалов в виде линейных комбинаций всех инвариантов до четвертой степени кристаллов различных классов, запись которых облегчается тем, что достаточно знать выражения для редуцированного термодинамического потенциала, зависящего только от тех параметров порядка η_i , которые участвуют в формировании данной фазы вещества. Выбор этих параметров осуществляется путем рассмотрения инвариантов второй степени. Определены смешанные инварианты, входящие в термодинамический потенциал. Целью работы является определение

параметров доменной структуры в несобственных сегнетоэлектриках, когда ведущим параметром порядка является намагниченность и деформация.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СМЕШАННЫХ ИНВАРИАНТОВ, ВХОДЯЩИХ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Рассматривается несобственный сегнетоэлектрический фазовый переход, когда ведущим параметром порядка является аксиальный вектор магнитного момента M_j . Чтобы такой переход был возможен, необходимо присутствие в термодинамическом потенциале членов типа $P_i M_j$, инвариантных ко всем преобразованиям, входящих в группу симметрии кристалла. Поскольку симметрия магнитного момента определяется векторным произведением $[\vec{r} \times \vec{j}]$, изменение знака времени ведет к изменению знака тока, и магнитный момент является нечетной функцией по времени [3]. Требование инвариантности термодинамического потенциала к преобразованию по времени приводит к присутствию в термодинамическом потенциале членов, содержащих только четные степени компонент вектора намагниченности M_i .

Отсюда следует невозможность смешения компонент P_i и M_j в виде инвариантов типа $M_j P_i$. Таковы требования о фазовых переходах, являющихся собственными фазовыми переходами второго рода по магнитным компонентам M_i и несобственным по электрическим P_i в кристаллах с группой симметрии, не содержащей центра симметрии. Полностью данный вопрос рассмотрен в [8].

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СПОНТАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ P_i

Исследование температурной зависимости $P_i = P_i(T)$ рассмотрено для несобственных сегнетоэлектрических фазовых переходов в кристаллах с симметрией, когда ведущим параметром перехода является магнитный момент.

1) Класс $S_4(\bar{4})$

Начало системы координат $Ox_1x_2x_3$ совмещено с центром кристалла несобственного сегнетоэлектрика в виде пленки, ось Ox_3 которого ориентирована перпендикулярно поверхности пленки. Термодинамический потенциал Φ записывается для случая, когда магнитный момент M_i возникает в плоскости x_1x_2 , а поляризация P_i вдоль оси x_3 , то есть компоненты M_1, M_2, P_3 отличны от нуля, и учитываются члены по M до четвертой степени.

Соответствующий термодинамический потенциал Φ , редуцированный на компоненты P_3, M_1, M_2 для случая фазового перехода второго рода из парамагнитной в ферромагнитную однородную фазу, в которой спонтанная поляризация возникает как вторичный эффект, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \Phi = & -\frac{\beta}{2}(M_1^2 + M_2^2) + \frac{\alpha_3}{2}P_3^2 + \gamma_1P_3(M_1^2 - M_2^2) + \\ & + \gamma_2P_3M_1M_2 + \frac{\mu_1}{2}(M_1^2 + M_2^2) + \frac{\mu_2}{4}(M_1^4 + M_2^4) + \\ & + \mu_3(M_1^3M_2 - M_2^3M_1) + \frac{(\Delta\phi_p)^2}{8\pi}. \end{aligned} \quad (2.1)$$

В (2.1), $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i, \mu_i$ — коэффициенты разложения термодинамического потенциала в ряд по степеням компонент вектора поляризации и намагниченности, причем все они являются положительными. Температурно зависящим коэффициентом является β , причем $\beta = \beta_0(T_c - T)$. Равновесные значения P_3, M_1, M_2 находятся из условия минимума термодинамического потенциала:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial M_1} = 0, \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial\Phi}{\partial M_2} = 0, \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial\Phi}{\partial P_2} = -4\pi E_3. \quad (2.4)$$

Из (2.4) компонента P_3 есть:

$$P_3 = -\frac{\gamma_1(M_1^2 + M_2^2) + \gamma_2M_1M_2}{(4\pi + \alpha_3)}. \quad (2.5)$$

Температурная зависимость спонтанной поляризации P_3 определяется из (2.5) через зависимость компонент M_j от $\Delta T = (T_c - T)$, которая имеет вид:

$$M_j = \pm \sqrt{\frac{\beta}{(2\mu_1 + \mu_2 + \mu_3)}}. \quad (2.6)$$

Поскольку температурно зависимой в выражении (2.6) является только параметр β , то $M_j \sim \Delta T^{1/2}$, что характерно для фазового перехода второго рода. Зависимость же P_i от T имеет вид $P \sim \Delta T$, [3, 9].

2) класс $D_{2d}(\bar{4}2m)$

Начало системы координат $Ox_1x_2x_3$ снова помещено в центре пленочного образца несобственного сегнетоэлектрика, ось x_3 ориентирована перпендикулярно поверхности пластины.

Термодинамический потенциал записывается для случая, когда магнитный момент M возникает в плоскости x_1x_2 , поляризация P вдоль оси x_3 , то есть компоненты M_1, M_2, P_3 отличны от нуля. Учитываются члены по M до четвертой степени.

Термодинамический потенциал P для кристалла симметрии D_{2d} имеет вид:

$$\begin{aligned} \Phi = & -\frac{\beta}{2}(M_1^2 + M_2^2) + \frac{\alpha}{2}P_3^2 + \gamma P_3M_1M_2 + \\ & + \frac{\mu_1}{4}(M_1^2 + M_2^2)^2 + \frac{\mu_2}{4}(M_1^4 + \\ & + M_2^4 + M_1^2M_2^2) + \frac{(\nabla\phi_p)^2}{8\pi}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Из выражения (2.7) и выше указанных условий $\frac{\partial\Phi}{\partial M_1} = 0, \frac{\partial\Phi}{\partial M_2} = 0, \frac{\partial\Phi}{\partial P_3} = -4\pi P_3$ следует температурная зависимость компонент M_j и P_i :

$$P_3 = -\frac{\gamma M_1M_2}{(4\pi + \alpha)}, \quad (2.8)$$

$$M_j = \pm \sqrt{\frac{\beta}{2\mu_1 + \mu_2}}, \quad j = 1, 2. \quad (2.9)$$

Из (2.9) видно, что существуют четыре возможных набора решений, два из которых (при $M_i > 0$) дают значение поляризации $P_3 = P_0$, что дает два возможных направления спонтанной поляризации.

Поскольку температурно зависимой является только β из (2.6), то $M_1 \sim \Delta T^{1/2}, M_2 \sim \Delta T^{1/2}$, что характерно для фазового перехода второго рода. Тогда как зависимость P от T пропорциональна $\Delta T = (T_c - T)$.

Таким образом, в кристаллах S_4, D_{2d} при магнитном фазовом переходе из парафазы может

возникнуть поляризованное состояние кристалла по механизму несобственных фазовых переходов, при этом вектор поляризации направлен вдоль оси четвертого порядка и принимает значение разных знаков в четных и нечетных четвертях плоскости (x_1, x_2) .

3. РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ДОМЕННОЙ СТЕНКИ

Рассматривается кристалл в виде пленки толщиной L , относящийся к группе симметрии S_4 , в котором происходит несобственный сегнетоэлектрический фазовый переход. Направление спонтанной поляризации совпадает с зеркальной осью четвертого порядка, параллельной оси x_3 , магнитный момент является параметром перехода и лежит в плоскости x_1, x_2 , перпендикулярной главной оси симметрии. Толщина L рассматриваемого кристалла много меньше его длины. Рассматривается доменная стенка, перпендикулярная оси x_1 , (рис. 1).

Выражение для термодинамического потенциала Φ выражается интегралом по объему в виде:

$$\begin{aligned} \Phi = \int_V & \left[\frac{\alpha_3}{2} P_3^2 - \frac{\beta}{2} (M_1^2 + M_2^2) + \gamma_1 P_3 M_1 M_2 + \right. \\ & + \gamma_2 P_3 (M_1^2 - M_2^2) + \frac{\mu_1}{4} (M_1^2 + M_2^2)^2 + \\ & + \frac{\mu_2}{4} (M_1^4 + M_2^4) + \frac{\mu_3}{2} M_1^2 M_2^2 + \frac{\mathfrak{a}_1}{2} \left(\frac{\partial P_3}{\partial E_1} \right)^2 + \left. (3.1) \right. \\ & + \frac{\mathfrak{a}_2}{2} \left[\left(\frac{\partial M_1}{\partial x_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial M_2}{\partial x_1} \right)^2 \right] + \frac{(\nabla \phi_m)}{8\pi} \Big] dV \end{aligned}$$

Здесь от температуры зависит только коэффициент $\beta = \beta_0 (T_c - T)$; параметр $\mathfrak{a} \sim a^2$, a — посто-

янная решетка. Члены с $\partial M_1 / \partial x_1, \partial M_2 / \partial x_2, \partial P_3 / \partial x_1$ учитывают вклад энергии неоднородности магнитного момента и поляризации внутри доменной стенки. В глубине домена эти члены обращаются в ноль.

Для нахождения характера изменения магнитного момента внутри доменной стенки запишем систему уравнений, которая получена из условия минимума термодинамического потенциала (3.1), которые дополнены уравнением Максвелла для магнитного поля:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial M_1} = H_1, \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} -\beta M_1 + \mu_1 (M_1^2 + M_2^2) M_1 + \mu_2 M_1^3 + \\ + \mu_3 M_1 M_2^2 - \mathfrak{a}_2 \frac{\partial^2 M_1}{\partial x_1^2} = H_1 \end{aligned}, \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial M_2} = 0, \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} -\beta M_2 + \mu_1 (M_1^2 + M_2^2) M_2 + \mu_2 M_2^3 + \\ + \mu_3 M_1^2 M_2 - \mathfrak{a}_2 \frac{\partial^2 M_2}{\partial x_1^2} = 0 \end{aligned}, \quad (3.5)$$

$$\text{div} \vec{B} = 0. \quad (3.6)$$

Из (3.6) следует, что $M_1 = \text{const}$. Следовательно, при переходе через доменную стенку изменение вектора магнитного момента происходит только за счет изменения компоненты M_2 , а M_1 остается неизменной внутри границы, равна равновесному значению в глубине домена и определяется выражением (2.6). Второе уравнение системы (2.11) можно переписать в виде:

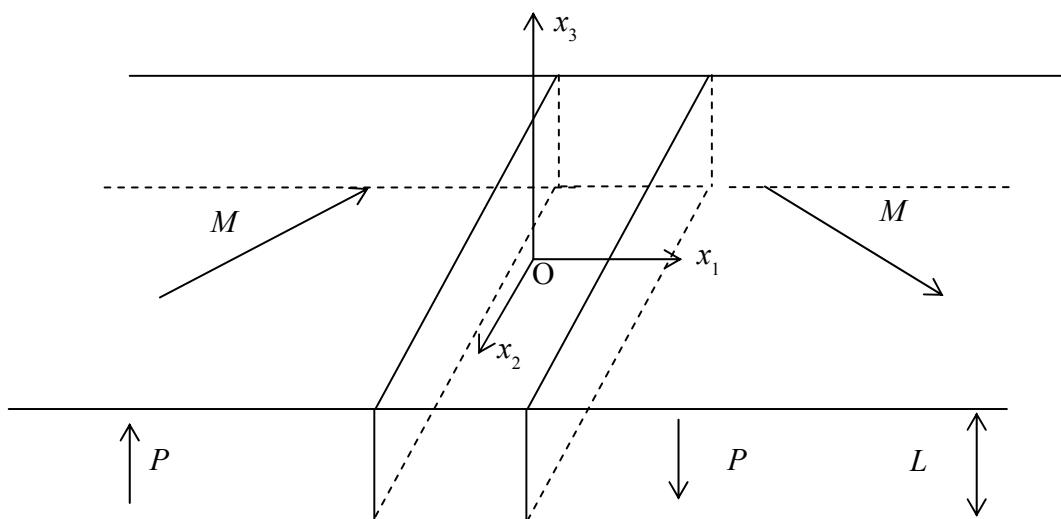


Рис. 1. Ориентация системы координат, компонент P_i, M_i в доменной границе

$$\begin{aligned} & [(\mu_1 + \mu_2)M_2^2 - \beta]M_2 + \\ & + (\mu_1 + \mu_3)M_1^2M_2 - \alpha_2 \frac{\partial^2 M_2}{\partial x_1^2} = 0 \end{aligned} \quad (3.7)$$

Из (3.7) и (2.6) следует:

$$\begin{aligned} & -\frac{(\mu_1 + \mu_3)}{(\mu_2 + \mu_3 + 2\mu_1)}\beta M_2 + \\ & + (\mu_1 + \mu_2)M_2^3 - \alpha_2 \frac{\partial^2 M_2}{\partial x_1^2} = 0 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Обозначая:

$$A = -\frac{(\mu_1 + \mu_3)}{(\mu_2 + \mu_3 + 2\mu_1)}\beta, \quad (3.9)$$

$$B = (\mu_1 + \mu_2), \quad (3.10)$$

(3.8) переписывается в вид:

$$AM_2 + BM_2^3 - \alpha_2 \frac{\partial^2 M_2}{\partial x_1^2} = 0. \quad (3.11)$$

Выражение (3.11) есть нелинейное дифференциальное уравнение второго порядка с граничными условиями $M_2 \rightarrow |M_{20}|$ при $x_1 \rightarrow +\infty$, $M_2 \rightarrow -|M_{20}|$ при $x_1 \rightarrow -\infty$. M_{20} (равновесное значение в глубине домена) определяется выражением (2.6). Для решения этого уравнения можно воспользоваться методом физической аналогии. [9]

Уравнение (3.11) совпадает с уравнением движения материальной точки с массой α и координатой (M_2), если под x_1 понимать не координату, а время t .

Подробное рассмотрение этого выражения проведено в [9—11].

Результатом является выражение:

$$M_2(x_1) = \pm \sqrt{\frac{A}{B}} \operatorname{th} \frac{x_1}{2r_A}. \quad (3.12)$$

Разные знаки перед корнем отвечают двум возможным направлениям M_2 в данном направлении, например при $x_1 > 0$. Величина r_A играет роль эффективной ширины доменной стенки или радиуса корреляции параметра порядка, т.е. это расстояние, на котором M_2 спадает от равновесного значения до нуля.

Подставляя значения A и B в (3.12), получаем:

$$M_2(E_1) = \pm \sqrt{-\frac{\beta}{(\mu_2 + \mu_3 + 2\mu_1)}} \operatorname{th} \frac{x_1}{2r_c}, \quad (3.13)$$

$$r_A = \left(\frac{\alpha(\mu_2 + \mu_3 + 2\mu_1)}{-2(\mu_2 + \mu_3)\beta} \right)^{1/2}. \quad (3.14)$$

Поверхностная энергия доменной стенки определяется выражением:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} (\Phi^{(E)} - \Phi_0^{(E)}) dx, \quad (3.15)$$

где Φ — термодинамический потенциал кристалла с доменной стенкой, Φ_0 для монодоменного кристалла [9,10].

После интегрирования выражение для σ есть:

$$\sigma = \frac{2\sqrt{2\alpha(\mu_1 + \mu_2)}}{3(\mu_2 + \mu_3 + 2\mu_1)^{3/2}} \beta^{3/2}. \quad (3.16)$$

Полученные результаты позволяют определить равновесную доменную конфигурацию.

4. ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА В ПЛАСТИНАХ НЕСОБСТВЕННЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ, ОТНОСЯЩИХСЯ К КЛАССАМ S_4 И D_{2d}

Рассмотрим возможность образования доменной структуры в кристаллах, испытывающих несобственные сегнетоэлектрические переходы. Так как такого рода переход происходит по механизму фазового перехода первого рода, то образование доменной структуры уже нельзя рассматривать в рамках механизма потери устойчивости исходной парафазы.

Фазовый переход первого рода с образованием доменов происходит в момент, когда выполняется условие равенства термодинамических потенциалов однородной и неоднородной поляризованной фазы вещества.

Термодинамический потенциал Φ для однородной фазы вещества есть:

$$\Phi_I = \Phi_0 + \Phi_{\text{од.деф.}} + \Phi_{\text{од.электр.}} \quad (4.1)$$

Термодинамический потенциал для неоднородной фазы вещества есть:

$$\Phi_{II} = \Phi_0 + \Phi_{\text{од.деф.}} + \frac{\sigma L}{d} + \frac{3,4}{1 + \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_3}} P_0^2 d. \quad (4.2)$$

В выражениях (4.1), (4.2):

- Φ_0 — термодинамический потенциал в исходной парафазе;
- $\Phi_{\text{од.деф.}}$ — термодинамический потенциал, связанный с однородной деформацией кристалла;
- $\Phi_{\text{од.электр.}}$ — термодинамический потенциал, связанный с однородной поляризацией пленки;
- σ — поверхностная плотность энергии доменных границ;
- L — толщина пленки;
- d — равновесный размер домена;
- P_0 — поляризация в середине домена;
- ϵ_1, ϵ_3 — диэлектрические проницаемости кристалла в направлении x_1 и x_2 соответственно.

Слагаемое $\frac{\sigma h}{d}$ представляет энергию доменных границ, последнее слагаемое в правой части выражения (4.2) есть энергия деполяризующего поля.

Фазовый переход первого рода в неоднородное состояние происходит в момент выполнения условия:

$$\Phi_I(P, T) = \Phi_{II}(P, \partial P / \partial x_1; T). \quad (4.3)$$

Выражение для равновесного размера доменов определяется из условия:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial d} = 0, \quad (4.4)$$

что дает значение для d в виде:

$$d = \sqrt{\frac{\sigma L(1 + \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_3})}{3,4P_0^2}}, \quad (4.5)$$

где σ и P_0 определяются выражениями (2.5), (3.16).

Соответствующий температурный сдвиг ΔT в пленке несобственного сегнетоэлектрика, при котором реализуется равновесная доменная структура, определяется как $\Delta T \sim \alpha / L^2$, в отличие от обычного сегнетоэлектрика, для которого $\Delta T \sim \sqrt{\alpha} / L$. Равновесный размер d доменной структуры определяется температурным сдвигом ΔT , как $d \sim (\Delta T \sim \sqrt{\alpha} / L)^{-1/4}$.

Аналогичным образом рассматривается образование доменной структуры в кристаллах класса D_{3h} , для которых ведущим параметром является деформация U_{ij} , вызывающая возникновение поляризации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение отметим, что сегнетомагнитные материалы могут быть использованы в качестве компонентов в запоминающих устройствах, функционирующих на основе новых физических эффектов. Например, в качестве управляющего сигнала

может быть использовано электрическое поле, превосходящее коэрцитивное, а для регистрации поляризации элемента памяти может быть использован магнитооптический эффект, возникающий при отражении поляризованного света. Поскольку при считывании состояния поляризации не происходит ее изменение, процесс проходит безинерционно и не требует реполяризации. Это является важным преимуществом данного способа считывания.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП по ГК №16.513.11.3014 от 08.04.2011г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иденбом В. Л. // Кристаллография. 1960. Т. 5. С. 115—125.
2. Иденбом В. Л. // Известия АН СССР серия физическая. 1960.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. С. 620.
4. Леванюк А. П., Санников Д. Т. // Успехи физических наук». 1974. Т. 112. С. 561.
5. Александров К. С., Анисатов А. Т., Безносиков Б. Н. и др. «Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений АВХ₃» Новосибирск: Наука, 1981. С. 264.
6. Шувалов Л. А., Урусовская А. А., Желудев И. С. Современная Кристаллография. Т. 4. Физические свойства кристаллов. М.: Наука, 1981. С. 1196.
7. Даринский Б. М., Дьяченко А. А., Сапронов Ю. И. и др. // Известия РАН. Сер. физ. 2004. Т. 68. № 7. С. 920.
8. Григорьев С. В. «Фазовые переходы в магнитных ферроиках». Дисс... канд. физ.-мат. наук. Воронеж: ВГТУ, 2005. С. 80.
9. Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, Физмат лит. 1995. С. 304.
10. Холоденко Л. П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига: Издательство «Знание», 1971. С. 88.
11. Журнов В. А. // ЖЭТФ. 1958. Вып. 5. С. 1175—1180.

Лазарев Александр Петрович — к.ф.-мат.н., ООО «Росбиоквант», Воронеж; тел.: (915) 5424262, e-mail: me144@phys.vsu.ru

Lazarev Aleksandr P. — PhD (Phys.-Math.), LLC «Rosbiokvant», Voronezh; tel.: (915) 5424262, e-mail: me144@phys.vsu.ru