

ВПЛИВ ДОМЕННОЇ СТРУКТУРИ Sb_2S_3 НА ЙОГО ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Д.І. Кайнц, А.А.Горват

Ужгородський державний університет, 294000, Ужгород, вул. А.Волошина,54

Враховано наявність доменних границь у сегнетоелектричних кристалах при описі їх фізичних властивостей згідно термодинамічної теорії. Показано, що таке врахування приводить до появи принципово нового ефекту – перенормування коефіцієнту при P^2 і відповідно до зсуву температури Кюрі ΔT_c . Одержано вирази для розподілу поляризації у доменній границі для сегнетоелектриків, що зазнають фазовий перехід 1-го роду. Показана залежність зміщення температури фазового переходу від величини амплітуди E_b імпульса зміщуючого поля тривалістю 10^{-10} с, прикладеного до полідоменного кристалу у сегнетофазі при 280К.

Вступ

Фізичні властивості сегнетоелектриків у околі фазових переходів найбільш часто описуються термодинамічною теорією Ландау-Гінзбурга-Девоншира, згідно якої вільна енергія або термодинамічний потенціал одиниці об'єму кристалу може бути розкладений у ряд по степеням поляризації P . Поблизу температури фазового переходу стає суттєвою також енергія, пов'язана з неоднорідним розподілом вектору поляризації, рівна $N(\text{grad } P)^2$, де N - кореляційний параметр. Тоді, у випадку одноосного сегнетоелектрика з сегнетоактивною віссю $z(P=P_z)$ для фазового переходу 1-го роду

$$\Phi^g = \Phi_0 + \alpha P^2 + \beta P^4 + \gamma P^6 + N \frac{1}{V} \int (\text{grad } P)^2 dV, \quad (1)$$

де Φ_0 - відповідає термодинамічному потенціалу одиниці об'єму кристала у неполярній фазі ($P=0$).

Методика експерименту

Вивчення впливу вкладу градієнтної енергії у (1) проводилося, наприклад, при розв'язанні задачі про розподіл поляризації у області доменної границі [1,2], при врахуванні флуктуацій поляризації поблизу температури Кюрі у парафазі [3]. Тут буде розглянуто вплив

стану доменної структури на деякі фізичні параметри кристалів при фазовому переході.

Розглянемо кристал сегнетоелектрика у вигляді плоско-паралельної пластинки, вирізаної перпендикулярно осі спонтанної поляризації. Припустимо, що поляризація у сусідніх доменнах антипаралельна і направлена вздовж осі z . Такі домени розділені 180° стінкою, які для простоти будемо вважати паралельними площині xy . У цьому випадку відмінною від нуля буде лише компонента $\frac{dP}{dx}$ градієнта P .

Розподіл поляризації у доменній границі у загальному випадку знаходиться із умови мінімуму (1) з членами, що враховують пружну енергію, енергію пов'язану з електрострікцією і п'єзоэффектом [1] і граничними умовами $P = \pm P_s$ при $x \rightarrow \pm \infty$. Але, у першому наближенні розглянемо декілька більш простих випадків функції $P(x)$, які, як буде видно нижче, приводять до виявлення основних закономірностей.

Розрахунки та їх обговорення

Нехай a – півширина домена, а $P(x)$ підлягає умові (рис.1,а)

$$P(x) = \begin{cases} P_s, & x < 0 \\ -P_s, & x > 0 \end{cases} \quad (2)$$

Тоді

$$\frac{1}{V} \int_V (\text{grad}P)^2 dV = \frac{1}{2a} \int_{-a}^a [P'(x)]^2 dx = \quad (3)$$

$$= \frac{P_s^2}{2a} \int_{-\infty}^{\infty} [\delta(0)]^2 dx = \frac{P_s^2}{2a\xi} \xi = 0.$$

Якщо (рис.2,б)

$$P(x) = \begin{cases} P_s, & x < -\xi \\ P_s \frac{x}{\xi}, & -\xi < x < \xi \\ -P_s, & x > \xi \end{cases} \quad (4)$$

то

$$\frac{1}{2a} \int_{-a}^a [P'(x)]^2 dx = \frac{1}{2a} P_s^2 \int_{-\xi}^{\xi} \frac{1}{\xi^2} dx = \frac{P_s^2}{a\xi}. \quad (5)$$

Накінець при розгляді умов мінімуму (1) були одержані слідуючі вирази для розподілу поляризації у доменній границі [1]

$$P(x) = P_s \text{th} \frac{x}{\xi} \quad (6)$$

при фазовому переході 2-го роду, і

$$P(x) = P_s \frac{\text{sh} \frac{x}{\xi}}{\sqrt{\frac{\beta' P_0^2}{2\beta' P_0^2 + 1.5\gamma'} + \text{ch}^2 \frac{x}{\xi}}} \quad (7)$$

для сегнетоелектриків, що зазнають фазовий перехід 1-го роду.

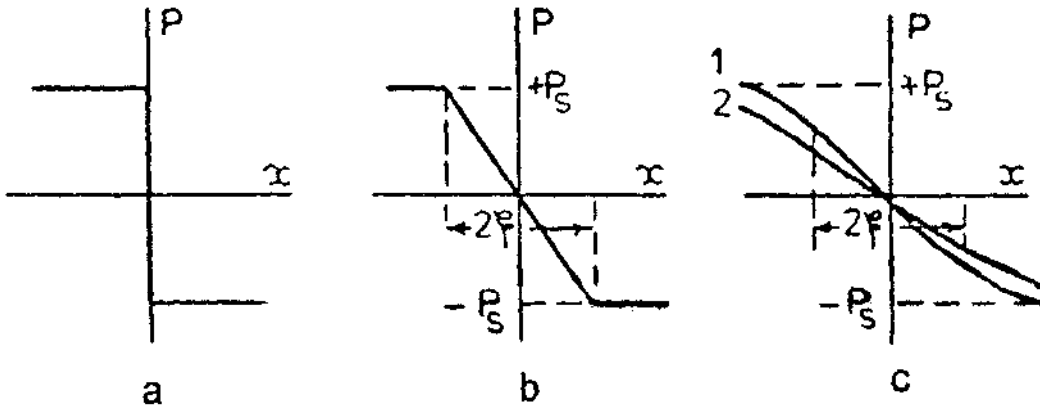


Рис. 1. Розподіл поляризації у доменній границі

Розподіли (6) і (7) зображені на рис.2, в кривими 1 і 2 відповідно. Очевидно, що під ξ слідє розуміти деяку ефективну товщину доменної границі. Поскільки

$$\frac{\beta' P_0^2}{2\beta' P_0^2 + 1.5\gamma'} \ll \text{ch}^2 \frac{x}{\xi} \quad \text{при довільних}$$

значеннях x , то для подальшого аналізу використовується вираз (6).

У цьому випадку [4]

$$\frac{1}{2a} \int_{-a}^a [P'(x)]^2 dx = \frac{1}{2a} P_s^2 \int_{-\xi}^{\xi} \frac{1}{\xi^2} (1 - \text{th}^2 \frac{x}{\xi}) dx = \frac{2}{3a} \frac{P_s^2}{\xi}. \quad (8)$$

Тут прийнято до уваги, що ширина доменів набагато більша перехідного шару між ними ($a \gg \xi$) і тому межами інтегрування у (8) можна вважати $\pm \infty$.

Для всіх розглянутих випадків

$$\frac{1}{2a} \int_{-a}^a [P'(x)]^2 dx = \frac{A}{2a} \frac{P_s^2}{\xi} \cong \frac{1}{2a} \frac{P_s^2}{\xi}, \quad (9)$$

поскільки коефіцієнт A не сильно залежить від вигляду розподілу поляризації у перехідному шарі і складає величину порядку одиниці.

Загальний вклад у термодинамічний потенціал, обумовлений неоднорідним розподілом поляризації у всіх доменних границях у одиничному об'ємі

$$H \frac{1}{V} \int_{V_0} (\text{grad} P)^2 dV = HN \int_{-a}^a [P'(x)] dx \cong \frac{HNP_s^2}{\xi}, \quad (10)$$

де N – концентрація доменних стінок, тобто кількість доменних границь на одиницю довжини у напрямку осі x .

Підстановка (9) у (1) приводить до слідуєчого виразу для Φ^*

$$\Phi^* = \Phi_0 + \alpha^* P_s^2 + \beta P_s^4 + \gamma P_s^6, \quad (11)$$

де

$$\alpha^* = \alpha + \frac{HN}{\xi}. \quad (12)$$

Так як $\alpha = \alpha_0(T - \Theta)$, то

$$\alpha^* = \alpha_0 \left[T - \left(\Theta - \frac{HN}{\alpha_0 \xi} \right) \right]. \quad (13)$$

Очевидно, що врахування наявності доменних границь у термодинамічній теорії приводить до появи принципово нового ефекту – перенормування коефіцієнту при P^2 і відповідно до зсуву температури Кюрі. При цьому

$$\Delta T_c = T_c - T_c' \cong \Delta \Theta = - \frac{HN}{\alpha \xi}, \quad (14)$$

де T_c і T_c' – значення температури Кюрі у відсутності ($N=0$) і при наявності ($N \neq 0$) доменних границь відповідно.

Відмітимо, що з макроскопічної точки зору зміщення T_c при розбитті кристалу на домени може бути обумовлене фонон-дефектною взаємодією, при якій у якості дефектів будуть виступати доменні границі, які порушують періодичність кристалічної структури. При цьому циклічні умови Борна-Кармана не можуть застосовуватися і повинні бути замінені граничними умовами, що приводить до зміни залежності $\omega(q)$ у області $q \sim \frac{\pi}{a}$, де a – ширина домена [4].

Експериментально вплив стану доменної структури на температуру фазового переходу досліджено у кристалах $SbSI$ по температурним залежностям складових комплексної діелектричної проникливості, вимірної вздовж сегнетоелектричної осі [001]. Вимірювання проводилися на якісних монокристалах, вирощених з газової фази, що мають чітко виражену аномалію при фазовому переході з максимальним значенням діелектричної проникливості $\epsilon'_{\max} \cong 2 - 3 \cdot 10^4$. При знятті температурних залежностей кристал попередньо витримувався у парафазі при $T=350K$ і далі повільно охолоджувався у сегнетофазу без зміщуючого поля, або з прикладеним зміщуючим полем, що перевищує коерцитивне у 3-5 разів. Залежності $\epsilon'(T)$ і $\epsilon''(T)$ знімалися у режимі стабілізації кожної температурної точки і повільного нагрівання зі швидкістю $2 \cdot 10^{-3} K/c$ у попередньо закорочених зразках без яких-небудь прикладених електричних і механічних полів.

На рис.2 показані залежності від температури дійсної і уявної частин полі- (криві 2 і 2') і монодомених (1, 1') зразків $SbSI$, зняті на частоті $5 \cdot 10^4$ Гц. Чітко видно, що максимуми у полідоменому кристалі дещо зміщені у область менших температур, як і слід було очікувати із термодинамічної теорії.

Оцінка ширини і густини поверхневої енергії доменної границі для $\chi = 10^{-19} m^2$ по формулам

$$\xi = \frac{1}{P_0} \sqrt{\frac{\chi}{\beta}}, \quad (15)$$

$$W_\sigma \cong 5.3 P_0^3 \sqrt{\chi \beta} \quad (16)$$

дає $\xi = 1 \div 10 nm$, $W_\sigma \cong 2 \div 20 \cdot 10^{-3} Дж / м^2$,

що є близьким по порядку величини до відповідних значень і для титаната барія і тригліцинсульфата [3].

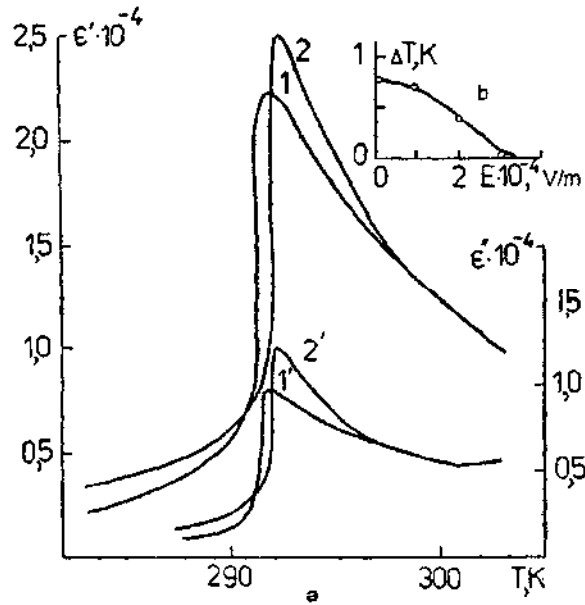


Рис.2. а) Температурна залежність дійсної (1,2) і умовної (1',2') частин комплексної діелектричної проникливості полі- (1,1') і монодоменого (2,2') кристалу SbSI
 б) Зсув температури фазового переходу у залежності від амплітуди імпульса зміщуючого поля.

Відмітимо, що приведені значення ξ і W_0 є досить приблизними, оскільки у наших розрахунках не враховані енергія, пов'язана з електрострикцією, і пружна енергія. Більш того, вирази (15), (16) одержані у рамках теорії суцільних середовищ, яка на відстанях $\cong 1$ нм вже втрачає смисл. На жаль, розробка послідовної мікроскопічної теорії стаціонарних і рухомих доменних границь зустрічає великі труднощі.

Оцінка величини $\Delta T_c = T_c - T_c'$ по формулі (14) для $N \cong 10^5 \text{ м}^{-1}$ [5,6] дає $\Delta T_c \sim 1 \text{ К}$, що по порядку величини співпадає з експериментально спостережуваним зміщенням максимумів ϵ' і ϵ'' . На рис.2,б показана залежність зміщення температури фазового переходу від величини амплітуди E_b імпульса зміщуючого поля тривалістю $10 \cdot 10^2 \text{ с}$, прикладеного до полідоменого кристалу у сегнетофазі при 280 К . Визначення

температури фазового переходу по максимуму $\epsilon'(T)$ важке, оскільки він децю розмитий, тому зсув T_c знаходився по найбільш чутливому до зміщення лівому фронту кривої $\epsilon'(T)$. З ростом E_b різниця зменшується і стає рівною нулю при досягненні E_b величини близької до значення коерцитивного поля зразка. Цей факт легко пояснити, якщо врахувати, що прикладення зміщуючих полів приводить до зміни доменної структури зразка, а саме проходить укрупнення доменів з вектором поляризації, що співпадає з напрямком поля E_b . Внаслідок цього загальна площа перехідних шарів і їх концентрація зменшується, що, згідно (14), приводить до зменшення ΔT_c .

Зрозуміло, що ΔT_c залежить від якості зразків, а також від умов проведення експерименту, оскільки визначається концентрація доменних границь, яка досить чутлива до різних зовнішніх впливів і до дефектів кристалу.

Відмітимо, що, як видно з рис.2, у парафазі у інтервалі 10+20К вище температури фазового переходу кристали пам'ятають свою предісторію, а саме ϵ' більше у зразків, що знаходилися у монодоменному стані. Цей факт, імовірно, пов'язаний з наявністю залишкових областей полярної фази, які зберігаються до 350К [6].

Заключення

Таким чином зроблено оцінку ширини ξ і густини поверхневої енергії W_c доменної границі для $\chi=10^{-19} \text{ м}^2$, що близькі порядком з відповідними величинами для титанату барію і тригліцинсульфату. Експериментально показано зміщення максимумів температурної залежності ϵ' і ϵ'' , що співпадає по порядку із теоретичною оцінкою зміщення температури фазового переходу ΔT_c для полі- і монодоменного кристалів SbSJ, що в свою чергу залежить від величини амплітуди E_b імпульса прикладеного до полідоменного кристалу зміщуючого поля.

1. Жирнов В.А. Ж. эксп. и теор. физ., 1958, №5 (11), с. 1175-1180.
2. Иванчик И.И. Физ. твердого тела, 1961, вып.3, №12, с.3731 – 3742.
3. Смоленский Г.А. at all. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1971 –476с.
4. Градштейн И.С. Таблицы интегралов. – М.:Гос.изд. физ.-мат.лит.,1963. – 1100с.
5. Бурсиан Э.В. Нелинейный кристал – титанат бария. – М.: Наука, 295 с.
6. Задорожная Л.А., Ляховицкая В.А., Кристаллография, 1973, 18, №3, с. 57

THE INFLUENCE OF DOMAIN WALLS ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF FERROELECTRICS SbSJ

D.Kaynts, A. Horvat

Department of Semiconductors Physics, Uzhgorod State University, 294000, Ukraine.

The presence of domain walls in ferroelectric crystals is taken into account in the description of their physical properties according to the Landau thermodynamical theory. It is shown, that such account results in occurrence essentially new effect - renormalization of coefficient near P^2 and accordingly to displacement ΔT_c of Curie temperature. Experimentally the influence of domain structure condition on temperature of phase transition in crystals SbSJ. The dependence of temperature displacement of phase transition on the amplitude E_b of a pulse bias electric field with duration 10^{-10^2} sec, applied to polidomain crystals in ferroelectrical phase is investigated.