

УДК 548.0:535

## НЕОДНОРІДНИЙ СТАН ТОНКОПЛІВКОВОГО НЕСПІВМІРНОГО СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКА

І. Карпа, С. Свелеба, І. Катеринчук, І. Куньо, Я. Шмигельський.

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна  
[incomlviv@gmail.com](mailto:incomlviv@gmail.com)*

Фізичні явища в тонких сегнетоелектричних плівках з неспівмірною фазою вимагають відмови від наближення постійної амплітуди при їх феноменологічному описі.

В роботі отримано просторові залежності амплітудної і фазової функції для приповерхневого шару тонкого сегнетоелектрика в неспівмірній фазі. Зроблено висновок, що розмірні ефекти в тонкошарових кристалах повинні спостерігатися, коли довжина екстраполяції буде співмірна з товщиною кристала.

*Ключові слова:* неспівмірна структура, феноменологічна теорія.

Широкий діапазон застосувань сегнетоелектриків робить актуальним дослідження залежності фізичних властивостей даних матеріалів від порушень однорідності структури, викликаних як природними, так і штучними чинниками. Наявність природної просторової неоднорідності, розміром кілька десятків елементарних комірок, може супроводжуватись її зміною, як під впливом зовнішніх чинників так і від товщини кристала.

Просторова неоднорідність кристалічних середовищ може формуватись штучно за рахунок технологічної обробки або супроводжувати специфічні фазові стани. Прояви розмірних ефектів і підсилення ролі поверхні для ряду об'єктів дозволяють цілеспрямовано впливати на фізичні параметри, а в деяких випадках приводять до виникнення якісно нових явищ.

Зміна розмірів в кристалі вздовж кристалофізичного напрямку (тонкошарові кристали) зумовлює зміну фізичних властивостей кристалів, які можна пояснити впливом двох факторів: виникнення в кристалі механічних напружень зумовлених відмінністю коефіцієнтів лінійного розширення елементарної комірки кристалу та підкладки, та кореляційним ефектом (його називають розмірним). Перший фактор зумовлює підвищення температури фазного переходу у сегнетоелектричний стан, а розмірний ефект – до зниження його температури.

Розглянемо феноменологічний опис фазового переходу в тонких плівках неспівмірного сегнетоелектрика.

В праці [1] розглядався випадок, коли неспівмірна структура виникає не внаслідок симетрійних аспектів, як у випадку присутності інваріанта Ліфшиця, а через “випадкові” причини пов’язані з пом’якшення фононної моди в довільній точці зони Брілюена. Параметр порядку в цьому випадку може бути обраний однокомпонентним (що відповідає максимальній зародковій нестійкості однорідного стану), але на відміну від випадків сегнетоелектриків і антисегнетоелектриків [2] рівняння наближеного самоузгодженого

поля для параметра порядку є нелінійним диференціальним рівнянням четвертого порядку, розв'язки яких наведені в [1]. Зокрема, виявляється недостатньо граничних умов де Женна [3], які були введені для феноменологічного опису надпровідних плівок і котрі широко використовувалися при феноменологічному описі розмірного ефекту в речовинах різної природи.

Теорія модульованих структур в макроскопічних феромагнетиках, сегнетоелектриках і сплавах металів має багату історію [4 - 6]. В наш час, робіт, присвячених модульованим структурам в малих зразках, є незначна кількість [7, 8]. Стандартний підхід в описі таких структур полягає у використанні наближення постійної амплітуди [7, 9]. Тоді ж як, розгляд модульованих структур в обмежених за розміром зразках, вимагає відмови від цього наближення, оскільки неможливо в загальному випадку задовольнити граничні умови. Тому необхідно розглядати систему рівнянь для амплітудної і фазової функцій. Розв'язки цієї системи рівнянь значно багатші і змістовніші, ніж розв'язок в наближенні постійної амплітуди.

Функціонал вільної енергії для модульованих структур з двокомпонентним параметром порядку має вигляд [8]:

$$\Phi = \int dz \left\{ -r(\eta_1^2 + \eta_2^2) + u_1(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + u_2(\eta_1^2 \eta_2^2) \right\} + \int dz \left\{ \sigma \left( \eta_2 \frac{\partial \eta_1}{\partial z} - \eta_1 \frac{\partial \eta_2}{\partial z} \right) + \gamma \left[ \left( \frac{\partial \eta_1}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial \eta_2}{\partial z} \right)^2 \right] \right\}, \quad (1)$$

де  $\eta_i$  - компоненти параметра порядку. Після переходу до полярних координат

$\eta_1 = \eta \cos \varphi$ ,  $\eta_2 = \eta \sin \varphi$ , введення безрозмірних змінних  $\eta = \left( \frac{r}{2u} \right)^{1/2} R$ ,  $z = \left( \frac{\gamma}{r} \right)^{1/2} \xi$  та

застосування умов Ейлера для пошуку мінімуму, отримуємо безрозмірні рівняння для амплітудної і фазової функцій:

$$R'' - R^3 + (1 - \varphi'^2 + T\varphi')R - R^{n-1}K(\cos n\varphi + 1) = 0, \quad (2)$$

$$\varphi'' + 2 \frac{R'}{R}(\varphi' - \frac{T}{2}) + R^{n-2}K \sin n\varphi = 0, \quad (3)$$

де  $T = \frac{\sigma}{(\gamma r)^2}$ ,  $K = 2^{-\frac{n}{2}} r^{\frac{n}{2}-2} n \omega u^{1-\frac{n}{2}}$  - безрозмірні параметри,  $n$  - ціле число, що характеризує симетрію потенціалу.

Спочатку отримаємо розв'язок за умови відсутності анізотропії ( $K = 0$ ). Це рівняння разом з однорідними граничними умовами загального вигляду (такі умови використовував де Женн для введення довжини екстраполяції в феноменологічній теорії надпровідності Гінзбурга-Ландау [3])

$$\frac{d \ln R}{d \xi} = \frac{R'}{R} = \pm \frac{1}{\delta}, \quad (4)$$

складає крайову задачу. Як і в теорії Гінзбурга-Ландау, параметр  $\delta$  є довжина екстраполяції. Вона описує вплив поверхні на розподіл параметра порядку по товщині півки. Тоді рівняння (3) запишеться у вигляді:

$$\varphi'' + \frac{2}{\delta} \varphi' - \frac{T}{\delta} = 0. \quad (5)$$

За даних умов рівняння (5) легко розв'язується

$$\varphi = \frac{T}{2} x + \frac{\delta}{4} e^{-\frac{2x}{\delta} - C_1} + C_2, \quad (6)$$

де  $C_1, C_2$  – константи інтегрування, які визначаються початковими умовами  $\varphi(0)$  і  $\varphi'(0)$  (ці умови є граничними). Підставивши (6) в (2), за тих же умов отримуємо рівняння для амплітудної функції  $R(\xi)$

$$R = \sqrt{\frac{1}{\delta} + 1 + \frac{T^2}{4} + \frac{1}{4} e^{-\frac{4}{\delta} x - 4C_1} - 4C_3}, \quad (7)$$

де  $C_3$  – константа інтегрування, яка визначається початковою умовою  $R(0)$  (ці умови є граничними).

Залежність амплітуди і фази параметра порядку наведено на рис.1 і рис.2.

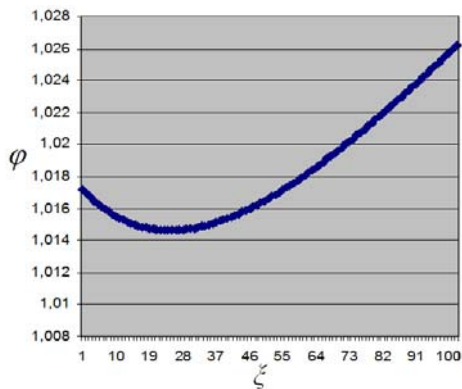


Рис.1. Просторова залежність фазової функції для  $n = 4, K = 0, T = 0.5, C_1 = 0.01, C_2 = 1, \delta = 0.07$  (з виразу (6)).

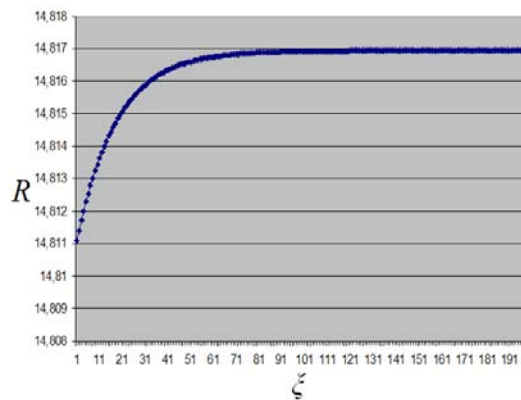


Рис.2. Просторова залежність амплітудної функції для  $n = 4, K = 0, T = 0.5, C_1 = 0.01, C_2 = 1, C_3 = 0.5, \delta = 0.07$  (з виразу (7)).

Як видно з рис.1, у приповерхневому шарі кристала існує просторова область де величина фази параметра порядку носить аномальний характер. В залежності від вели-

чини параметра екстраполяції просторова область аномальної зміни фази параметра порядку змінюється, а саме, зі збільшенням величини даного параметра проходить розширення просторової області аномальної поведінки фази параметра порядку. За означенням параметр екстраполяції це величина обумовлена зміною амплітуди параметра порядку внаслідок граничних умов, тобто під впливом поверхневої енергії. З огляду на це на рис.2 наведено зміна амплітуди параметра порядку у приповерхневій просторовій області кристала. Величина  $R(\xi)$  за даних значень  $\delta$  зменшується при наближенні до поверхні кристалу. Це зменшення носить нелінійний аномальний характер. При віддаленні від поверхні величина амплітуди параметра порядку виходить на насичення і приймає постійне значення. Отже в приповерхневому шарі, внаслідок впливу поверхневої енергії, проходить зміна амплітуди параметра порядку, при чому чим більший цей вплив тим більші зміни величини амплітуди параметра порядку, та просторової області його зміни. Можна припустити, що при збільшенні величини параметра екстраполяції або зменшення розмірів кристала величина амплітуди параметра порядку в приповерхневому шарі буде меншою, ніж у відповідному об'ємному зразку (рис. 3.).

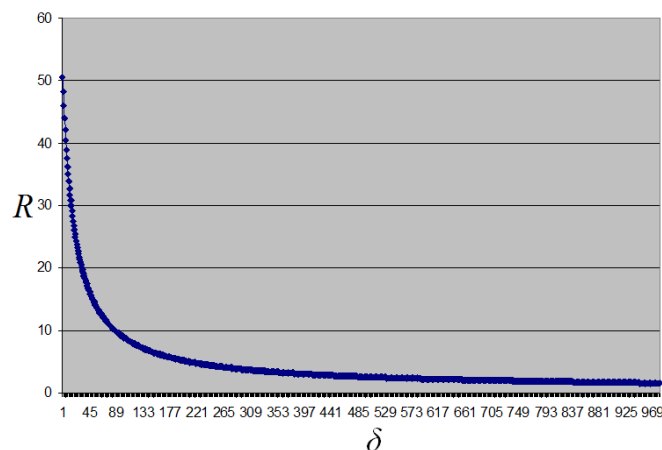


Рис. 3. Залежність амплітуди параметра порядку  $R$  від додатних значень  $\delta$  (з виразу (7)) для  $n = 4, K = 0, T = 0.5, C_1 = 0.01, C_2 = 1, C_3 = 0.5, \zeta = 1$ .

Згідно з рис. 3, збільшення величини параметра екстраполяції супроводжується зменшенням величини амплітуди параметра порядку в середині кристала. Ця залежність носить нелінійний монотонний характер, і засвідчує, що зменшення розмірів кристала буде супроводжуватись зміною величини амплітуди параметра порядку в середині кристала. Оскільки температура фазового переходу в упорядкований стан визначається величиною параметра порядку, то зменшення величини амплітуди параметра порядку внаслідок зменшення лінійних розмірів кристала призведе і до зменшення величини температури фазового переходу. Слід однак зазначити, що таку поведінку амплітуди параметра порядку слід очікувати за умови зміни розмірів кристала в певному напрямку, і у певному розмірному діапазоні. Отже, зміни фази і амплітуди параметра порядку слід очікувати при зміні лінійних розмірів кристала в напрямку існування неспівмірної модуляції.

Довжина екстраполяції  $\delta$  описує відмінність об'ємних і поверхневих властивостей і може бути як позитивною, так і негативною. Природно припустити, що  $\delta$  повинна бути позитивною для випадку з вільною розвинутою поверхнею. Розмірні ефекти в тонкошарових кристалах повинні бути помітними, коли довжина екстраполяції співмірна з товщиною кристала. Таким чином, якщо товщина плівки  $L$  передбачається великою у порівнянні з періодом просторової модуляції  $2\pi/q$  то це справедливо і для  $\delta \gg 2\pi/q$ .

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Ктиторов С. А.* Неоднородные состояния в тонких пленках несобственного несо-размерного сегнетоэлектрика с инвариантом Лифшица / С. А. Ктиторов, О. С. Погорелова, Е. В. Чарная // ФТТ. – 2009. – Т. 51, № 8. – С. 1480–1482.
2. Лайнс М. Сегнетоэлектрики и родственные материалы / М. Лайнс, А. Гласс. - М.: Мир, 1981. – 736 с.
3. *Де Жен П.* Сверхпроводимость металлов и сплавов / П. де Жен. - М.: Мир, 1968. – 279 с.
4. Дзялошинский И. Е. Нелинейные эффекты в антиферромагнетиках. “Скрытый” антиферромагнетизм / И. Е. Дзялошинский, В. И. Манько // ЖЭТФ. – 1964. – Т. 46. – С. 1352–1357.
5. *Леванюк А. П.* Теория фазовых переходов в сегнетоэлектриках с образованием сверхструктуры, не кратной исходному периоду / А. П. Леванюк, Д. Г. Санников // ФТТ. - 1976. – Т. 18, № 2. – С. 423–428.
6. *Хачатурян А. Г.* Теория фазового превращения и структура твердых растворов / А. Г. Хачатурян. – М.: Наука, 1974. – 384 с. [Монография]
7. *Ktitorov S. A.* Inhomogeneous configurations in the Lifshitz-type improper incommensurate ferroelectric thin films / S. A. Ktitorov, Ph. A. Pogorelov, E. V. Charnaya // Phys. Solid State. - 2009. - Vol. 51, No. 8. – P. 1570-1573.
8. Charnaya E. V. Phenomenological Theory of the Incommensurate Phase Transition in Thin Films / E. V. Charnaya, S. A. Ktitorov, O. S. Pogorelova // Ferroelectrics. – 2003. - Vol. 297, No. 1. - P. 29–37.
9. *Леванюк А. П.* Теория фазовых переходов в сегнетоэлектриках с образованием сверхструктуры, не кратной исходному периоду / А. П. Леванюк, Д. Г. Санников // ФТТ. - 1976. – Т. 18, № 2. – С. 423–428.

Стаття: надійшла до редакції 12.07.2017,  
доопрацьована 17.07.2017,  
прийнята до друку 19.07.2017.

**INHOMOGENEOUS STATES OF INCOMMENSURATE  
FERROELECTRIC THIN FILM**

I. Karpa, S. Sveleba, I. Katerynchuk, I. Kunyo, Ya. Shmygelsky

*Ivan Franko National University of Lviv,  
107 Tarnavsky St., UA-79017 Lviv, Ukraine  
[incomlviv@gmail.com](mailto:incomlviv@gmail.com)*

The physical phenomena in ferroelectric thin films with incommensurate phase are requires the rejection of the approach of constant amplitude during their phenomenological description.

We are obtained the spatial dependence of amplitude and phase functions for the thin surface layer of ferroelectric in its incommensurate phase. It was concluded that size effects in thin-layer crystals should be visible when the length extrapolation is commensurate with the thickness of the crystal.

*Key words:* incommensurate structure, phenomenological theory.