

УДК 536.42:537.226.4

САМОСОГЛАСОВАННАЯ МОДЕЛЬ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ ТИПА KDP

А. А. Жуков, П. А. Прудковский

(кафедра квантовой электроники)

E-mail: pasha@qopt.phys.msu.ru

Работа посвящена исследованию фазового перехода и процессов формирования доменной структуры в кристаллах типа KDP путем построения эффективного гамильтониана, учитывающего дальнедействующие силы деполяризующего поля. На основании построенной модели делается вывод о прогибе доменного профиля в середине доменов, а также предлагается механизм возникновения несоразмерной фазы, не требующий уточнения микроскопической модели.

Введение

История развития теории фазовых переходов может служить классическим примером эволюции отдельной ветви физики от самых первых и частично ошибочных представлений о природе физических процессов до возникновения последовательной теории, которая содержит как набор точно решаемых базисных моделей, так и множество приближенных методов, позволяющих получить требуемый ответ с нужной степенью точности в случае невозможности нахождения аналитического решения. И вся эта история практически полностью укладывается во вторую половину двадцатого столетия — от нахождения решения одной из наиболее известных моделей — двумерной модели Изинга и возникновения теории Ландау [1] до создания Вильсоном теории ренормгруппы [2] с дальнейшим развитием приближенных и численных методов нахождения критических зависимостей произвольных величин в практически любых типах систем [3]. Однако все вышесказанное не отменяет того факта, что ситуация с описанием критических явлений в неоднородных средах складывается совершенно по-другому. Типичным примером подобных сред могут служить доменные структуры.

Как известно, со времен классической работы Киттеля [4] возникновение доменов или доменных структур при фазовых переходах в сегнетоэлектриках (или ферромагнетиках) описывается с помощью феноменологического подхода. Подобный подход позволяет оценить размеры доменов из тривиального условия минимальности суммы энергии междоменных стенок и энергии деполяризующего поля. Более поздние теории учитывают и другие типы энергии, геометрию образца, наложенное на него электрическое или магнитное поле, что позволяет уточнить результаты конкретного эксперимента. Однако суть подхода при этом остается неизменной [5]. Основной проблемой при создании последовательной теории, по-видимому, является необходимость одновременного учета явлений, имеющих существенно различные пространственные масштабы. Например,

взаимодействие дипольных моментов кристаллических ячеек существенно на межатомных расстояниях, тогда как для дальнедействующих сил деполяризующего поля характерным масштабом является размер всего образца. Действительно, при описании систем, характерный размер неоднородностей которых сравним с межатомным расстоянием, таких, как антиферромагнетики или несоразмерные фазы [6], достигнут значительно больший успех. Поэтому обычно при описании процессов в доменных структурах делают вывод о наличии доменов и производят оценку их основных параметров с помощью феноменологического подхода, а затем применяют тот или иной метод теории фазовых переходов в однородных средах, считая область одного домена однородной, а междоменные стенки достаточно тонкими. Подобные методики в большинстве случаев обоснованы и дают вполне достоверные результаты [7]. Однако некоторые экспериментальные данные показывают, что иногда этого оказывается недостаточно. Так, например, в работах [8] авторы наблюдали фрактальную доменную структуру кристалла калия дигидрофосфата (KDP), которая в рамках общепринятого подхода не соответствует даже локальному минимуму энергии образца [9] и поэтому не может быть устойчивой. С другой стороны, возможность сильной дисперсии размеров доменов может следовать также из спектров упругого рассеяния света на доменной структуре KDP [10], хотя решение обратной задачи восстановления параметров доменов по этим спектрам, по-видимому, невозможно. Дополнительный интерес вызывают закономерности разбиения кристалла KDP на блоки доменных структур различной ориентации [10]. Кроме того, до сих пор не выяснено окончательно, является ли переход в KDP переходом второго или первого типа [11], тогда как в кристалле K_2SeO_4 того же семейства наблюдается два перехода: фазовый переход второго рода из парафазы в несоразмерную фазу и переход первого рода из несоразмерной фазы в сегнетофазу [12, 13]. Наконец, наличие дополнительной характерной точки $T = 96$ К для KDP, в которой доменные

стенки теряют свою подвижность [14], не упрощает общей проблемы описания критических явлений в доменных структурах подобных сегнетоэлектриков. Для описания подобных результатов необходимо построение самосогласованной теории, не предполагающей заранее существования доменной структуры.

В настоящей работе нами предпринята попытка описания сегнетоэлектрических кристаллов типа KDP при помощи математической модели в стиле теории Ландау. В рамках полученной модели возможно рассмотреть фазовый переход, объяснить появление доменной структуры и исследовать ее свойства путем минимизации единого эффективного гамильтониана, описывающего интересующую нас систему.

1. Построение модели

Рассмотрим образец в форме параллелепипеда, в котором при уменьшении температуры происходит фазовый переход и возникает спонтанная поляризация. Для упрощения предположим, что направление спонтанной поляризации ψ в образце заранее известно (пусть оно совпадает с направлением оси OZ), а величина спонтанной поляризации зависит лишь от одной координаты (величина поляризации $\psi(x)$ одинакова во всей плоскости YZ), это позволит свести ситуацию к одномерной (рис. 1). Это не противоречит реальности: при переходе в сегнетофазу кристалл типа KDP разбивается на блоки, каждый из которых состоит из доменов со стенками, перпендикулярными одной из двух осей, перпендикулярных оптической оси, и поляризацией, направленной вдоль оптической оси и неизменной в пределах одного домена. Кроме того, предположим, что длина образца в направлении OX стремится к бесконечности, а в направлении OZ достаточно велика, чтобы можно было считать, что две поверхности кристалла, лежащие в плоскости XY , не влияют друг на друга. При этих предположениях энергия образца состоит из двух основных частей: локальной энергии элементарных ячеек кристалла, имеющих спонтанную поляризацию $\psi(x)$, и энергии деполяризующего поля, описывающего взаимодействие свободных зарядов, появившихся на поверхности XY при возникновении спонтанной поляризации. Поверхностная плотность этих зарядов, очевидно, равна дипольному моменту единицы объема $\sigma(x) \equiv \psi(x)$. Первая из них хорошо описывается гамильтонианом Ландау [1], имеющим вид энергии множества взаимодействующих двухъямных потенциалов, а второй представляет собой интегральный член, описывающий взаимодействие множества заряженных отрезков на поверхности XY . Сходный интегральный член использовался для описания фазовых переходов в тонких сегнетоэлектрических пленках [15, 16] для учета влияния деполяризующего поля на объемную поляризацию. Однако в данном случае его смысл совсем иной: он учитывает энергию

взаимодействия поверхностных зарядов друг с другом и поэтому имеет значение даже в случае макроскопических образцов. Таким образом, эффективный гамильтониан нашей системы принимает следующий вид:

$$H = \int \left[\alpha \psi^2(x) + b \psi^4(x) + c \{\psi'(x)\}^2 + L \int f(|x - x'|/L) \psi(x) \psi(x') dx' \right] dx, \quad (1)$$

где a , b , c — коэффициенты теории Ландау (коэффициент a при определенной температуре меняет знак), L — длина кристалла в направлении OY , а функция $f(x)$, играющая роль ядра интегрального члена, определяется как плотность энергии кулоновского взаимодействия двух одинаковых параллельных заряженных отрезков в плоскости XY (рис. 1). Легко получить аналитическое выражение для этой функции:

$$f(x) = \int_{-1/2}^{1/2} \frac{dy_1 dy_2}{\sqrt{x^2 + (y_1 - y_2)^2}} = 2 \left\{ \operatorname{arcsch}(1/x) - \sqrt{1 + x^2} + x \right\}. \quad (2)$$

Переходом к атомным единицам длины и изменением масштабов поляризации и энергии число независимых коэффициентов может быть уменьшено до двух:

$$H_{\text{eff}} = \int \left[\alpha \psi^2(x) + \frac{1}{2} \psi^4(x) + \{\psi'(x)\}^2 + \beta \int f(\beta|x - x'|) \psi(x) \psi(x') dx' \right] dx, \quad (3)$$

где коэффициент α при первом члене по-прежнему остается знакопеременным, а малый параметр $\beta = \delta/L$ определяется отношением межатомного расстояния к размеру кристалла. В экспериментальных условиях параметр β имеет величину порядка 10^{-6} .

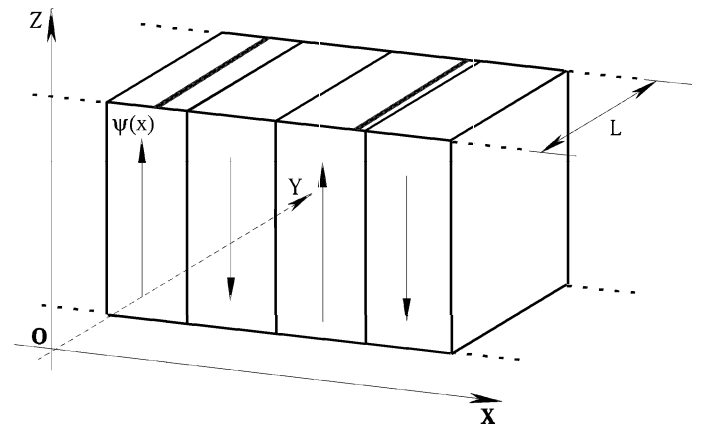


Рис. 1. Геометрия модели. Образец в форме параллелепипеда бесконечен в направлении OX и имеет размер L в направлении OY . Спонтанная поляризация $\psi(x)$ направлена строго в направлении OZ

Таким образом, нами построен эффективный гамильтониан, описывающий кристалл типа KDP. Возможность фазового перехода и строение доменной структуры в такой системе теперь должны определяться путем минимизации функционала $H_{\text{eff}}\{\psi\}$. Вариация этого функционала приводит к интегро-дифференциальному уравнению

$$\psi'' = \alpha\psi + \psi^3 + \beta \int_{-\infty}^{\infty} f(\beta|x-x'|)\psi(x') dx', \quad (4)$$

которое не имеет аналитического решения в общем случае. Сразу отметим, что возможность фазового перехода в этой одномерной системе в отличие, например, от одномерной модели Изинга [1], определяется наличием интегрального члена, учитывающего дальное действие, а существование доменов — расходимостью энергии деполяризующего поля в случае постоянной спонтанной поляризации $\psi(x) = \text{const} \neq 0$.

2. Прогиб доменного профиля

Рассмотрим теперь частные следствия построенной модели. При достаточно высокой температуре, при которой $\alpha > 0$, единственным устойчивым решением является отсутствие спонтанной поляризации $\psi(x) \equiv 0$. С другой стороны, при $\alpha < 0$ энергетически выгодным становится значение спонтанной поляризации, близкое к $\psi = \pm\sqrt{-\alpha}$. Однако наличие дополнительного интегрального члена, как было сказано выше, запрещает переход в однородное сегнетоэлектрическое состояние, что и приводит к необходимости возникновения доменов. Таким образом, при достаточно низких температурах устойчивым становится состояние, при котором весь образец разбивается на одинаковые домены. Легко проверить, что их размеры по порядку величины определяются средним геометрическим толщины доменных стенок и размера образца, что совпадает с результатами феноменологической теории, и в наших единицах длины имеют порядок $d \sim \beta^{-1/2}$. Рассмотрим в качестве нулевого приближения последовательность доменов с $\psi = \pm\sqrt{-\alpha}$:

$$\psi_0(x) = \begin{cases} \sqrt{-\alpha}, & 2nd < x < (2n+1)d, \\ -\sqrt{-\alpha}, & (2n+1)d < x < (2n+2)d, \end{cases}$$

где n — целое. Подставляя в (4) $\psi(x) = \psi_0(x) + \psi_1(x)$ и считая $|\psi_1| \ll \sqrt{-\alpha}$, получаем линейное уравнение

$$\begin{aligned} \psi_1'' + 2\alpha\psi_1 - \beta \int_{-\infty}^{\infty} f(\beta|x-x'|)\psi_1(x') dx' = \\ = \beta \int_{-\infty}^{\infty} f(\beta|x-x'|)\psi_0(x') dx', \end{aligned} \quad (5)$$

справедливое везде, кроме точек $x = nd$, однако из четности функции $f(|x|)$ и нечетности $\psi_0(x)$

следует, что в этих точках интеграл $\int f(\beta|nd-x') \times \psi_0(x') dx'$ равен нулю и структура доменных границ определяется точным решением $\psi(x) = \sqrt{-\alpha} \text{th}(\sqrt{-\alpha}/2x)$. Во всех же остальных точках поправка $\psi_1(x)$ в первом приближении определяется решением уравнения (5). Представляя ψ_0 и ψ_1 в виде рядов Фурье:

$$\psi(x) = \sum_n \tilde{\psi}(k_n) \sin(k_n x);$$

$$\tilde{\psi}(k_n) = \frac{1}{d} \int_{-d}^d \psi(x) \sin(k_n x) dx,$$

где $k_n = n/d$, и подставляя их в (5), получаем

$$\left\{ k_n^2 - 2\alpha + \tilde{f}(k_n/\beta) \right\} \tilde{\psi}_1(k_n) = -\tilde{f}(k_n/\beta) \tilde{\psi}_0(k_n), \quad (6)$$

где $\tilde{f}(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f(|x|) e^{ikx} dx \equiv 2 \int_0^{\infty} f(x) \sin(kx) dx$ — фурье-образ функции $f(|x|)$. Интегрируя по частям и учитывая, что основной вклад в фурье-образ дает диапазон интегрирования от 0 до $2\pi/k$, получаем хорошую аппроксимацию:

$$\tilde{f}(k) \simeq 2 \text{arcsch}(\pi/2k) + 1 - \exp\{-2 \text{arcsch}(\pi/2k)\}, \quad (7)$$

которая отличается от точного значения не более чем на 5% во всем диапазоне изменения k . Находя $\tilde{\psi}_1(k_n)$ из (6) и производя обратное фурье-преобразование, получим поправку к величине спонтанной поляризации $\psi_1(x)$, описывающую прогиб доменного профиля, который вызван воздействием деполяризующего поля и максимален в середине домена. Полученный доменный профиль $\psi(x)$ при различных значениях α показан на рис. 2. Легко видеть, что при малых по модулю значениях α величина прогиба в середине домена оказывается сравнимой с максимальной величиной спонтанной поляризации $\sqrt{-\alpha}$, т. е. вблизи фазового перехода точность полученного

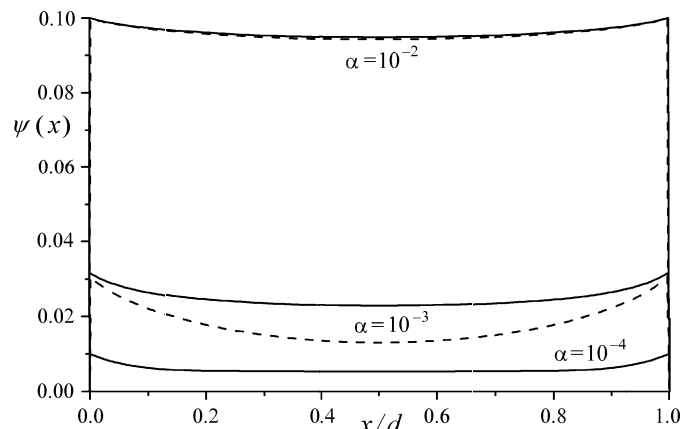


Рис. 2. Форма доменного профиля, согласно (7), для различных значений α . Пунктиром показано численное решение уравнения (4) при тех же значениях α

нами решения падает. Пунктиром показаны результаты численного решения уравнения (4) для профиля поляризации $\psi(x)$ в пределах одного домена. Легко видеть, что заметное отличие (6) от точного решения наблюдается при $|\alpha| \leq 10^{-3}$.

3. Возникновение несоизмерной фазы

Как уже было сказано, при положительных α устойчивой является параэлектрическая фаза, в которой спонтанная поляризация отсутствует. Рассмотрим поведение системы при медленном уменьшении α . Для этого перейдем в выражении для эффективного гамильтониана (3) к переменным в пространстве волновых векторов. Представляя $\psi(x)$ и $f(x)$ в виде интегралов Фурье, получаем

$$H_{\text{eff}} = \int \left\{ k^2 + \tilde{f}(k/\beta) + \alpha \right\} |\tilde{\psi}_k|^2 dk + \frac{1}{2} \int \tilde{\psi}_{k_1} \tilde{\psi}_{k_2} \tilde{\psi}_{k_3} \tilde{\psi}_{-k_1-k_2-k_3} dk_1 dk_2 dk_3, \quad (8)$$

где $\tilde{\psi}_k \equiv \tilde{\psi}(k)$; $\tilde{\psi}(-k) = \tilde{\psi}^*(k)$. Коэффициент $k^2 + \tilde{f}(k/\beta) + \alpha$ при квадратичном члене, имеющий смысл дисперсионной характеристики слабых возмущений в кристалле, имеет минимум в точке $k_c \neq 0$ (рис. 3). Поэтому при уменьшении α наступит момент, когда в точке k_c нарушится условие $k^2 + \tilde{f}(k/\beta) + \alpha > 0$. С этого момента системе энергетически выгодно возникновение спонтанной поляризации, периодически модулированной с волновым вектором k_c , амплитуда которой ограничена вторым членом (8). Возникновение этой модуляции означает фазовый переход второго рода в несоизмерную фазу [12]. Обычно для описания несоизмерной фазы рассматривают более сложные микроскопические модели [17], обеспечивающие ненулевое значение k_c за счет взаимодействия не только соседних узлов в решетке. Однако в нашем случае за отличие от нуля значения волнового вектора, соответствующего минимуму дисперсионной характеристики, ответственен интегральный член в эффективном гамильтониане (3). При дальнейшем уменьшении α возникают дополнительные фурье-компоненты ψ_k , что означает усложнение профиля модуляции. Учитывая, что при больших аргументах функция $\tilde{f}(k)$ ведет себя как $2\pi/k$, легко получить, что период модуляции в несоизмерной фазе имеет порядок $d_c \sim \beta^{-1/3}$, т.е. заметно меньше периода доменной системы $d \sim \beta^{-1/2}$. Поэтому дальнейшее падение α должно сопровождаться еще одним переходом — фазовым переходом первого рода от несоизмерной фазы к доменной сегнетоэлектрической фазе, устойчивой при низких температурах. На рис. 4 показаны результаты минимизации гамильтониана (3) на длине 5000 ат.ед. численно методом сопряженных градиентов. Полученные графики показывают, как при уменьшении параметра α синусоидальный профиль поляризации, соответствующий несоизмерной фазе, преобразуется в прямоугольный профиль доменной структуры с заметно большим периодом

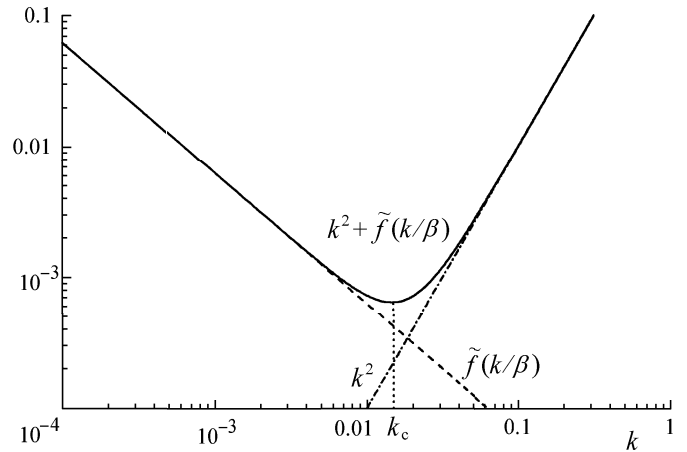


Рис. 3. Поведение коэффициента при квадратичном члене в эффективном гамильтониане в пространстве волновых векторов (8). Минимум соответствует волновому вектору k_c модуляции $\psi(x)$ в несоизмерной фазе ($\beta = 10^{-6}$)

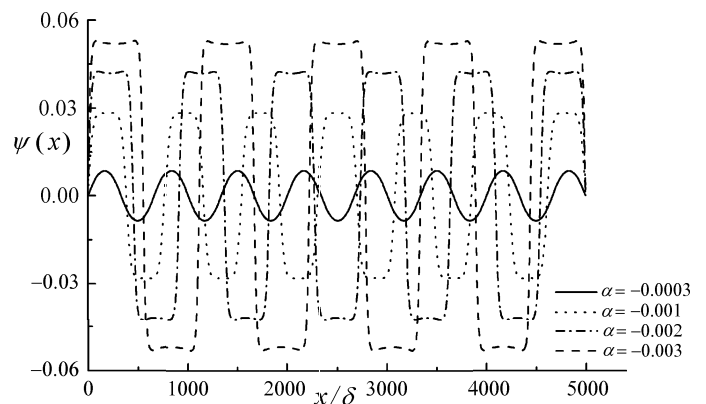


Рис. 4. Результаты минимизации эффективного гамильтониана (3) численно методом сопряженных градиентов на длине 5000 ат.ед. для разных значений параметра α ниже точки фазового перехода при значении $\beta = 10^{-6}$. По мере уменьшения α синусоидальный профиль модуляции, соответствующий несоизмерной фазе, преобразуется в прямоугольный профиль доменной структуры с заметно большим периодом

постепенно преобразуется в прямоугольный профиль со значительно большим периодом, соответствующий доменной структуре. Каждое дискретное изменение периода модуляции соответствует фазовому переходу первого рода, что связано с ограниченностью размеров исследуемого образца.

Заключение

Таким образом, нами построена математическая модель, позволяющая описать возникновение доменной структуры при переходе из парафазы в сегнетофазу в кристаллах типа KDP. Однако следует высказать ряд замечаний. Во-первых, данная модель не учитывает наличия флуктуаций, которые могут сделать невозможным наблюдение прогиба доменного профиля и разрушить несоизмерную фазу. Во-вторых, принимая во внимание, что фазовый переход в кристаллах типа KDP имеет скорее характер перехода типа порядок–беспорядок, чем

перехода типа смещения, по-видимому, следовало бы при дальнейшем рассмотрении процессов формирования доменной структуры перейти от непрерывных к дискретным значениям спонтанной поляризации. При этом причиной фазового перехода в такой одномерной модели Изинга с дальнедействием будет служить не переход α через нуль, а уменьшение амплитуды тепловых флуктуаций по мере охлаждения системы при постоянном отрицательном значении α .

Авторы благодарят А.Н.Рубцова за ценные комментарии. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 02-02-16843).

Литература

1. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976.
2. Вильсон К.Дж. // УФН. 1983. **141**. С. 193.
3. Rubtsov A.N., Hlinka J., Janssen T. // Phys. Rev. 2000. **E61**. P. 126.
4. Kittel C. // Phys. Rev. 1946. **70**. P. 965.
5. Mitsui T., Furuichi J. // Phys. Rev. 1953. **90**. P. 193.
6. Janssen T., Tjon J.A. // J. Phys. C: Solid St. Phys. 1983. **16**. P. 4789.
7. Rychetsky I., Hudak O. // Ferroelectrics. 1997. **191**. P. 79.
8. Ozaki T. et al. // J. Phys. Soc. Japan. 1993. **62**. P. 3027; Ferroelectrics. 1994. **157**. P. 87.
9. Ozaki T., Ohgami J. // J. Phys.: Condens. Matter. 1995. **7**. P. 1711.
10. Kulik S.P., Kitaeva G.Ch., Penin A.N. // Ferroelectrics. 1995. **172**. P. 469.
11. Блинц Р., Жекиш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М.: Мир, 1975.
12. Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю. // УФН. 1992. **162**. С. 139.
13. Iizumi M. et al. // Phys. Rev. 1977. **B15**. P. 4392.
14. You J.-G., Kim J.-J. // Ferroelectrics. 1997. **190**. P. 19.
15. Kretschmer R., Binder K. // Phys. Rev. 1979. **B20**. P. 1065.
16. Zhong W.L. et al. // Phys. Rev. 1994. **B50**. P. 12375.
17. Janssen T., Tjon J.A. // Phys. Rev. 1982. **B25**. P. 3767.

Поступила в редакцию
21.11.01