

有电畴的铁电薄膜中的相变

王春雷 钟维烈 张沛霖

山东大学物理系, 济南 250100

1992年11月15日收到

本文用朗道自由能展开研究了有电畴的铁电薄膜的相变特性. 畴壁的存在使自发极化和居里温度降低, 使临界尺寸增大. 随着温度升高, 反转长度离开表面. 随着厚度减小, 膜将成为单畴.

PACC: 7780; 6890

一、引 言

薄膜的相变特性一般与体块材料的不同, 这在磁膜^[1]和超导膜^[2]中已进行了深入研究. 近年来, 人们对铁电体中表面和尺寸对相变的影响也用朗道自由能展开进行了研究^[3-6]. 在铁电薄膜的自由能表示式中, 除开描述体块材料自由能的参量^[7]以外, 还引入了两个新的参量: 一个描述极化在空间的畸变导致的能量增加, 另一个是外推长度, 它描述表面效应引起的能量变化. 由这种自由能导出的有关结果主要是^[3-6]: 当外推长度为正时, 膜的居里温度较体块的低, 极化随与表面的距离增大而增大, 到膜中心时其值为 P_0 , 该值仍低于体块材料的极化; 当外推长度为负时, 膜的居里温度较体块的高, 极化随与表面的距离增大而减小, 到膜中心时其值仍高于体块材料的极化. 最近我们研究了半无限系统的电畴结构^[8], 发现畴壁只存在于外推长度为正的情况. 随着温度升高, 反转长度离开表面, 到居里点时达到外推长度. 本文研究有畴结构的铁电膜的相变特性.

二、表达式

厚度为 L 的铁电膜的朗道自由能是

$$F/S = \int_{-L/2}^{L/2} dz \left[\frac{1}{2} A (T - T_0) P^2 + \frac{1}{4} B P^4 + \frac{1}{2} D \left(\frac{dP}{dz} \right)^2 \right] + \frac{1}{2} \frac{D}{\delta} (P_+^2 + P_-^2), \quad (1)$$

式中 F 是自由能, S 是表面积, A, B 和 D 是唯象参量, T_0 是体块材料的居里点, δ 是外推长度, P_+ 和 P_- 分别是 $z = L/2$ 和 $-L/2$ 处 (即表面) 的极化. 在对称边界条件下, $P_+ = P_- = P_1$. 表面法线沿 z 轴. $D(dP/dz)^2$ 来自表面和畴壁引起的极化畸变. 在研究铁电薄膜的相变时, 人们普遍采用 (1) 式所描述的模型或作适当的推广^[3-6]. 这种形式的自由能也被用来描述 LiNbO_3 和 LiTaO_3 晶体中的周期性层状畴^[9,10]. 如果考虑退极化场对薄膜性质的影响, 则问题变得非常复杂. 本文中为了简单, 只讨论极化位于膜面内的情况. 自由能取极小值的原理给出如下的运动方程:

$$A(T - T_0)P + BP^3 - D\left(\frac{d^2P}{dz^2}\right) = 0, \quad (2)$$

边界条件是

$$\frac{dP}{dz} \pm \frac{P}{\delta} = 0, \quad z = \pm \frac{1}{2}. \quad (3)$$

在边界条件(3)式以及 $P_1 > 0$ 和 $\delta \geq 0$ 时方程(2)的解已有充分的研究^[3-6]. 结果表明表面极化相对于膜内可减弱或增强, 但尚未讨论过有畴壁时的解. 方程(2)在边界条件(3)式下的第一次积分是

$$\left(\frac{dP}{dz}\right)^2 = \frac{A}{D}(T - T_0)P^2 + \frac{BP^4}{2D} + \text{常数}, \quad (4)$$

式中

$$\text{常数} = P_1^2 \left[\frac{1}{\delta^2} - \frac{A(T - T_0)}{D} \right] - \frac{BP_1^4}{2D}. \quad (5)$$

在膜中心, 极化达到极大或极小, 也就是说, 当 $z=0$ 时

$$\frac{dP}{dz} = 0, \quad P = P_0. \quad (6)$$

由(4)、(5)和(6)式可得出表面极化 P_1 与膜中心极化 P_0 的关系:

$$\frac{P_0^2}{P_b^2} = 1 - \left[1 - 2\left(1 + \frac{D}{\delta^2 BP_b^2}\right) \frac{P_1^2}{P_b^2} + \frac{P_1^4}{P_b^4} \right]^{1/2}, \quad (7)$$

式中 $P_b = [A(T_0 - T)/B]^{1/2}$ 是体块材料的自发极化. 计及方程(5)和(7)的条件下, 对方程(4)积分即可得出极化随厚度的变化关系. 对于单畴膜, 在 $-L/2 < z < 0$ 时极化与厚度的关系是

$$z = -\frac{L}{2} + \int_{P_1}^P \frac{dP}{f(P)}, \quad (8)$$

式中函数:

$$f(P) = \left[\frac{P_1^2}{\delta^2} + \frac{A(T - T_0)(P^2 - P_1^2)}{D} + \frac{B(P^4 - P_1^4)}{2D} \right]^{1/2}. \quad (9)$$

在有畴壁的情况下, 表面极化与膜中心极化的符号相反, 我们取表面极化为负, 膜中心极化为正, 于是有

$$z = -\frac{L}{2} + \int_{-P_1}^P \frac{dP}{f(P)}. \quad (10)$$

在(8)和(10)式中, 当 z 趋于零(即膜中心)时, 积分上限 P 趋于 P_0 . 量度极化是零的点与膜表面距离的反转长度^[8]是

$$L_R = \int_0^{P_1} \frac{dP}{f(P)}. \quad (11)$$

在(10)式中, L 是有畴壁的膜的厚度. 我们将膜分成两部分: 厚度是 L_s 的单畴部分和厚度为 L_D 的畴层部分, 于是由(8)和(10)式得

$$\frac{L}{2} = \int_{-P_1}^{P_1} \frac{dP}{f(P)} + \int_{P_1}^{P_0} \frac{dP}{f(P)} = L_D + \frac{L_s}{2}, \quad (12)$$

式中

$$L_D = \int_{-P_1}^{P_1} \frac{dP}{f(P)} = 2L_R, \quad (13)$$

$$\frac{L_s}{2} = \int_{P_1}^{P_0} \frac{dP}{f(P)}. \quad (14)$$

L_s 和 L_D 的物理意义可由图1看出. 在居里点附近, P_1 和 P_0 都很小, 将(13)和(14)式线性化以后, 得到居里点的表示式是

$$\frac{T_c}{T_0} = 1 - \frac{Dx^2}{AT_0}, \quad (15)$$

式中 T_c 是膜的居里点. 对于单畴膜, 由(14)式可知 x 满足下式:

$$x \tan\left(\frac{xL_s}{2}\right) = \frac{1}{\delta}. \quad (16)$$

对于畴层部分, 由(13)式可得

$$x \cot\left(\frac{xL_D}{2}\right) = \frac{1}{\delta}. \quad (17)$$

三、结果与讨论

(15), (16)和(17)式与 Tilley 等人在文献[4]中所得结果相同. 由(17)式可以看到, 当膜的居里点 T_c 趋近于体块材料的居里点 T_0 时, 畴层厚度 L_D (它包含两个反转长度) 趋近于 2δ . 这与我们对半无限系统^[8]的计算结果相符. 在半无限系统中, 温度趋近居里点时, 反转长度趋近于 δ .

根据(8), (9)和(10)式进行数值积分, 得出膜的极化与厚度的关系如图1所示. 表面效应使极化减小, 畴壁的存在使减小的程度更大. 有无畴壁两种情况下, 表面极化和膜的居里点与厚度的关系示于图2. 可以看到, 两种情况下 T_c 和 P_1 的差别随厚度增加而减小, 当膜厚趋于无穷大时, 差别趋于零. 由图2还可看到, 存在着临界尺寸或者说膜的临界厚度, 在厚度小于临界厚度的膜中没有铁电相. 畴壁的存在使临界厚度增大. 这表明存在着一个厚度范围, 在此范围内, 膜只能是单畴的.

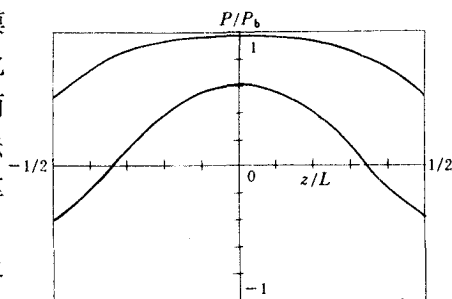


图1 有畴壁和无畴壁的铁电膜的极化与厚度的关系

反转长度、表面极化和膜中心极化的温度依赖性如图3所示. 在绝对零度时, 反转长度 L_R 仍不为零, 这表示畴中心不可能出现于表面. 随着温度升高, 反转长度向膜内深入.

四、结 论

铁电薄膜中畴壁的存在使自发极化减小, 居里点降低. 随着温度升高, 畴壁从离表面一定距离处向膜内移动. 当膜的厚度很薄但大于临界厚度时, 膜将处于单畴状态.

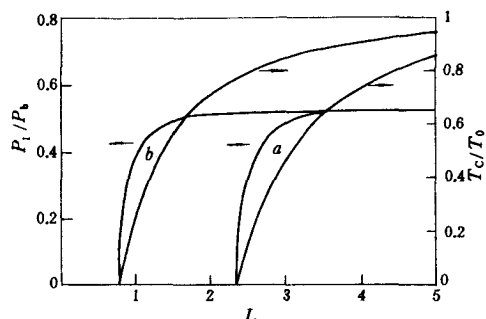


图2 有畴壁(a)和无畴壁(b)两种情况下,表面极化和膜的居里点与厚度的关系

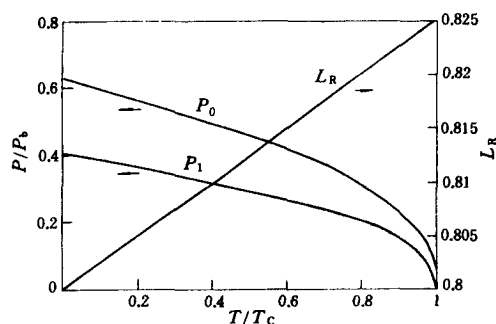


图3 有电畴的铁电膜中,反转长度、表面极化和膜中心极化与温度的关系

- [1] M. G. Cottam and D. R. Tilley, *Introduction to Surface and Superlattice Excitations*, Cambridge University Press, Cambridge, (1989).
- [2] D. Saint-James and P. G. de Gennes, *Phys. Lett.*, **7**(1963),306.
- [3] K. Binder, *Ferroelectrics*, **35**(1981),99.
- [4] D. R. Tilley and B. Zeks, *Solid State Commun.*, **49**(1984),823.
- [5] M. G. Cottam, D. R. Tilley and B. Zeks, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **17**(1984),1793.
- [6] J. F. Scott, H. M. Duiker, P. D. Beale, B. Pouligny, K. Dimmler, M. Parris, D. Butler and S. Eaton, *Physica*, **B150**(1988),160.
- [7] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford, (1977).
- [8] C. L. Wang, *Solid State Commun.*, **82**(1992),743.
- [9] J. Chen, Q. Zhou, J. F. Hong, W. Wang, N. B. Ming, D. Feng and C. G. Gang, *J. Appl. Phys.*, **66**(1989),336.
- [10] Y. Y. Zhu, N. B. Ming and W. H. Jiang, *Phys. Rev.*, **B40**(1989),8536.

PHASE TRANSITION IN FERROELECTRIC FILMS WITH DOMAIN STRUCTURE

WANG CHUN-LEI ZHONG WEI-LIE ZHANG PEI-LIN

Department of Physics, Shandong University, Jinan 250100

(Received 15 November 1992)

ABSTRACT

The phase transition characteristics of ferroelectric films with domain structure were studied using Landau free energy expansion. The existence of domain walls reduces both the spontaneous polarization and the Curie temperature, and increases the critical size. The reversal length moves away from the surfaces as temperature increases. As the film becomes thinner, the film will turn into single domain.

PACC: 7780; 6890