

Усиление магнитоэлектрического эффекта в тонких сегнетоэлектрических слоях

© И.Е. Чупис

Физико-технический институт низких температур Национальной академии наук Украины,
61103 Харьков, Украина

E-mail: chupis@ilt.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 6 ноября 2002 г.)

Предсказано усиление нелинейного магнитоэлектрического эффекта в магнитном поле в сегнетоэлектрической пленке в слоистой системе сегнетоэлектрик–параэлектрик вблизи сегнетоэлектрического размерного фазового перехода. Наибольшая величина рассмотренного эффекта ожидается в сегнетоэлектриках-полупроводниках.

Сегнетоэлектрики не относятся в веществам с линейным магнитоэлектрическим (МЕ) эффектом, в которых МЕ взаимодействие проявляется наиболее сильно. МЕ эффекты в сегнетоэлектриках нелинейны, и одним из них является незначительный сдвиг температуры Кюри во внешнем магнитном поле [1,2]. Магнитное поле воздействует прежде всего на электронную подсистему, изменяя электронные состояния (эффект Зеемана), а затем благодаря электрон-фононному взаимодействию и эффекту Яна-Теллера происходят деформация и поляризация кристаллической решетки [3,4]. Прямое воздействие магнитного поля на ионы также имеет место, но оно значительно слабее воздействия на электронную подсистему. Поэтому и величина сдвига температуры сегнетоэлектрического перехода под действием магнитного поля в сегнетоэлектриках-полупроводниках [1] на порядок выше, чем в диэлектриках [2].

Известно, что величина МЕ восприимчивости тем больше, чем больше диэлектрическая восприимчивость (см., например, [5]). В последнее время наблюдались гигантские значения диэлектрической восприимчивости в слоистых структурах, состоящих из тонких сегнетоэлектрических (РbTiO₃) и параэлектрических слоев [6,7]. Диэлектрическая восприимчивость в тонком сегнетоэлектрическом слое на три порядка превышала восприимчивость массивного образца. Этот эффект объясняют пиннингом доменных границ на дефектах и сегнетоэлектрическим размерным фазовым переходом (SPT) [8–10]. Поскольку эффект наблюдался в системах, где сегнетоэлектрические слои перемежались с параэлектрическими и не взаимодействовали друг с другом, эффект может иметь место и в отдельной сегнетоэлектрической пленке.

В настоящей работе показано, что в сегнетоэлектрической пленке, электрическая поляризация которой на границе отсутствует, в окрестности SPT имеет место значительное усиление МЕ эффекта.

Рассмотрим пленку кубического сегнетоэлектрика толщиной l ($0 < z < l$) с направлением электрической поляризации \mathbf{P} в плоскости пленки (x, y) во внешнем постоянном магнитном поле \mathbf{H} , направление которого для дальнейшего несущественно. Свободную энергию

системы запишем в виде

$$F = \frac{1}{l} \int_0^l \left[-\frac{a}{2} P^2 + \frac{b}{4} P^4 + \frac{\lambda}{2} \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2} \gamma P^2 H^2 \right] dz. \quad (1)$$

Постоянная $a = a_0(T_c - T)$, $a_0 > 0$, T_c — температура Кюри массивного образца. Последнее слагаемое в (1) есть МЕ энергия взаимодействия электрической поляризации с магнитным полем.

Уравнение для равновесных значений поляризации находим, варьируя по P функционал (1)

$$aP - bP^3 + \lambda P'' - \gamma PH^2 = 0. \quad (2)$$

Пусть на границе пленки электрическая поляризация отсутствует (это соответствует экспериментальной ситуации, когда сегнетоэлектрические слои чередуются с параэлектрическими), т. е.

$$P(z = 0, l) = 0. \quad (3)$$

Нас интересует МЕ восприимчивость $\alpha = (\partial P / \partial H)$, уравнение для которой получаем дифференцированием по H уравнения (2)

$$\lambda \alpha'' + (a - 3bP_s^2) \alpha - 2\gamma H P_s = 0. \quad (4)$$

В дальнейшем магнитное поле считается слабым, поэтому в (4) оставлены лишь линейные по H члены и положено $P = P_s$. Спонтанная поляризация P_s удовлетворяет уравнению (2) при $H = 0$ с граничными условиями (3) и при $T < T_c$ равна [10]

$$P_s(z) = P_{st} \sqrt{\frac{2m}{1+m}} \operatorname{sn} \left(\frac{z}{l_0 \sqrt{1+m}}, m \right), \quad (5)$$

где $P_{st} = (a/b)^{1/2}$ — спонтанная поляризация толстой пленки, $l_0 = (\lambda/a)^{1/2}$ — корреляционная длина, $\operatorname{sn}(u, m)$ — эллиптический синус, параметр которого m определяется из уравнения

$$l = 2l_0 \sqrt{1+m} K(m), \quad 0 \leq m \leq 1, \quad (6)$$

$K(m)$ — полный эллиптический интеграл первого рода.

После перехода к переменной $u = z/l_0\sqrt{1+m}$ уравнение для МЕ восприимчивости и граничные условия к нему принимают вид

$$\alpha'' + [1+m-6m\operatorname{sn}^2(u, m)]\alpha = -2\sqrt{2m(1+m)}\alpha_t \operatorname{sn}(u, m),$$

$$\alpha_t = -\frac{\gamma H}{\sqrt{ab}}, \quad \alpha(u=0, 2K) = 0. \quad (7)$$

Здесь α_t — МЕ восприимчивость массивного образца, которую легко получить из уравнения (4) в случае однородной электрической поляризации.

Решение уравнения (7) имеет вид

$$\alpha(u) = c_1\alpha_1 + c_2\alpha_2 + \alpha_3, \quad (8)$$

где α_1, α_2 — решения однородного, а α_3 — неоднородного уравнения

$$\alpha_1 = \operatorname{cn}(u, m) \operatorname{dn}(u, m),$$

$$\alpha_2 = \left[u - \frac{1+m}{1-m} E(amu, m) \right] \operatorname{cn}(u, m) \operatorname{dn}(u, m) + (1-m)^{-1} \operatorname{sn}(u, m) [\operatorname{dn}^2(u, m) + m^2 \operatorname{cn}^2(u, m)],$$

$$\alpha_3 = -\alpha_t(1-m)^{-2} \sqrt{2m(1+m)} \times \begin{cases} [(1-m)u - 2E(amu, m)] \operatorname{cn}(u, m) \operatorname{dn}(u, m) \\ + (1+m) \operatorname{sn}(u, m) \operatorname{cn}^2(u, m) \operatorname{dn}^2(u, m) \\ + \operatorname{sn}^3(u, m) [\operatorname{dn}^2(u, m) + m^2 \operatorname{cn}^2(u, m)]. \end{cases} \quad (9)$$

В (9) $E(amu, m)$ — эллиптический интеграл второго рода, $\operatorname{cn}(u, m), \operatorname{dn}(u, m)$ — соответственно эллиптический косинус и дельта амплитуды. Постоянные c_1, c_2 определяем из граничных условий (7)

$$c_2 = \frac{\alpha_t \sqrt{2m(1+m)}}{(1-m)} \frac{[K(1-m) - 2E]}{[K(1-m) - (1+m)E]}, \quad c_1 = 0; \quad (10)$$

здесь E — полный эллиптический интеграл второго рода.

Среднее значение МЕ восприимчивости $\bar{\alpha}$ в сегнетоэлектрическом слое

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{l} \int_0^l \alpha(z) dz = \frac{1}{2K} \int_0^{2K} \alpha(u) du$$

находим с помощью выражений (8)–(10). Получаем

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_t \sqrt{2m(1+m)}}{(1+m)E - (1-m)K}. \quad (11)$$

Если параметр $m \rightarrow 1$, то величина K логарифмически растет, $K(1-m) \rightarrow 0$, $E \rightarrow 1$, и из (11) получаем, что $\bar{\alpha} \rightarrow \alpha_t$. Значение $m = 1$ соответствует массивному образцу. При этом, как следует из соотношения (6), $l \gg l_0$.

Значение же $m \rightarrow 0$ соответствует SPT [9,10]. При этом имеют место соотношения

$$K(0) = E(0) = \pi/2,$$

$$E(1+m) - K(1-m) \cong 3\pi m/4, \quad (12)$$

и для МЕ восприимчивости (11) получаем выражение

$$\bar{\alpha} \cong \frac{4\sqrt{2}}{3\pi} \frac{\alpha_t}{\sqrt{m}}. \quad (13)$$

Из (6) следует, что при $m \rightarrow 0$ толщина пленки l стремится к своему наименьшему значению $l \rightarrow \pi l_0 = l_c$, при котором спонтанная поляризация равна нулю. Для значений $l < l_c$ спонтанной поляризации не существует. Поэтому переход из сегнетоэлектрического состояния в параэлектрическое при фиксированной температуре $T < T_c$ может произойти при уменьшении толщины пленки (так называемый SPT). При толщине пленки $l > l_c$ температура сегнетоэлектрического фазового перехода T_{cl} зависит от толщины [9,10]

$$T_{cl} = T_c \left[1 - \left(\frac{l_{c0}}{l} \right)^2 \right], \quad l_{c0} = \pi \sqrt{\frac{\lambda}{a_0 T_c}}, \quad (14)$$

где l_{c0} — критическая толщина пленки при $T = 0$. При $l < l_{c0}$ величина $T_{cl} < 0$, т.е. переход в сегнетоэлектрическое состояние невозможен. При малых значениях m из (6) для пленок с толщиной, близкой к критической, получаем

$$m \cong \frac{4}{3} \left(\frac{l}{l_c} - 1 \right), \quad \bar{\alpha} \cong \frac{2\sqrt{2}}{\pi\sqrt{3}} \frac{\alpha_t}{\sqrt{\frac{l}{l_c} - 1}}, \quad l - l_c \ll l_c. \quad (15)$$

Из (15) следует, что МЕ восприимчивость пленки с $l > l_c$ при фиксированной температуре $T < T_c$ будет превышать МЕ восприимчивость массивного образца α_t при этой температуре в меру близости толщины пленки l к критической толщине l_c .

С другой стороны, используя зависимость корреляционной длины l_0 от температуры через параметр a и соотношение (14), вблизи T_{cl} имеем

$$m \cong \frac{2}{3} \frac{l^2}{l_{c0}^2} \frac{(T_{cl} - T)}{T_c}, \quad T_{cl} - T \ll T_c. \quad (16)$$

Вблизи T_{cl} при $l = l_c = \pi l_0$ с помощью выражений (6), (7), (13) и (16) для МЕ восприимчивости сегнетоэлектрика получаем

$$\bar{\alpha} = -\frac{4\gamma H}{\pi\sqrt{3}a_0 b} \frac{1}{\sqrt{T_{cl} - T}}. \quad (17)$$

Аналогичную выражению (17) температурную зависимость имеет МЕ восприимчивость массивного образца α_t (7) вблизи T_c , когда $a \rightarrow 0$. Отметим, что МЕ

восприимчивость нелинейного эффекта вблизи температуры сегнетоэлектрического перехода аномально возрастает, в то время как МЕ восприимчивость линейного эффекта в магнитоэлектриках, наоборот, уменьшается и обращается в нуль при температуре магнитного перехода.

Параметр МЕ взаимодействия γ можно ценить по результатам смещения температуры Кюри в магнитном поле в BaTiO_3 [2]. Это смещение означает перенормировку параметра $a = a_0(T_c - T)$ в энергии (1) ($a \rightarrow a - \gamma H^2$). Получаем

$$|\gamma| = \frac{a_0 |\Delta T_c|}{H^2}, \quad (18)$$

где $|\Delta T_c|$ — величина смещения температуры Кюри. Для BaTiO_3 $\Delta T_c = 0.1^\circ$ при $H = 10$ Т [2]. Значения параметров a_0, b для BaTiO_3 можно получить, используя значения этих параметров для PbTiO_3 [11] и сравнительные данные для этих соединений [12]. В результате для BaTiO_3 имеем $a_0 = 18.4 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, $b = 9.4 \cdot 10^{-13} \text{ CGSE}$. Получаем $|\gamma| = 1.8 \cdot 10^{-15} \text{ CGSE}$. Отсюда для среднего значения МЕ восприимчивости в BaTiO_3 вблизи SPT имеем оценку

$$\bar{\alpha} \approx \frac{10^{-7} H}{\sqrt{T_{cl} - T}}. \quad (19)$$

Такой же порядок величины МЕ восприимчивости получаем в PbTiO_3 вблизи SPT ($T_{cl} \cong 533 \text{ К}$ [6,7]), используя значения $a_0 = 7.7 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, $|b| = 4.27 \cdot 10^{-13} \text{ CGSE}$ [11] и величину параметра γ для BaTiO_3 .

Выражение (19) показывает, что в магнитном поле порядка 10 Т МЕ восприимчивость может достигать значений, сравнимых с наибольшими известными в настоящее время значениями восприимчивости линейного МЕ эффекта в магнитоэлектриках (например, в LiCoPO_4 , где $\alpha \approx 10^{-2}$).

Для оценок использовались значения параметров a_0, b в массивном образце, поэтому выражение (19) дает также порядок величины МЕ восприимчивости в массивном образце вблизи температуры Кюри, если в (19) заменить $T_{cl} \rightarrow T_c$. В использованной здесь модели коэффициенты в функционале (1) считались независимыми от размеров образца. В действительности величина постоянной Кюри $C \sim a_0^{-1}$ в тонкой пленке PbTiO_3 [7] на два порядка больше постоянной Кюри массивного образца, и поэтому вблизи SPT следует ожидать больших значений МЕ восприимчивости, чем следуемые из выражения (19).

В полупроводниковых сегнетоэлектриках смещение температуры Кюри в магнитном поле на один-два порядка больше, чем в BaTiO_3 (например, в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ $\Delta T_c \cong 1^\circ$ в поле $H = 3$ Т). Поэтому значение постоянной γ и соответственно МЕ восприимчивости (19) будет на порядок выше, чем в непроводящих сегнетоэлектриках.

Для рассмотренного эффекта необходимо обращение спонтанной электрической поляризации в нуль на границе слоя. Это условие, в частности, выполняется в случае

контакта с параэлектрическими слоями. Поэтому рассмотренный эффект возможен как в сегнетоэлектрических пленках, так и в слоистых системах параэлектрик–сегнетоэлектрик [6,7].

Список литературы

- [1] S. Takaoka, K. Murase. Phys. Rev. **20**, 2823 (1979).
- [2] D. Wagner, H.J.M. Hanley. Phys. Lett. **83A**, 347 (1981).
- [3] Б.Г. Вехтер, В.П. Зенченко, И.Б. Берсукер. ФТТ **18**, 8, 2325 (1976).
- [4] И.Б. Берсукер, В.З. Полингер. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. Наука, М. (1983). 336 с.
- [5] Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис. УФН **137**, 415 (1982).
- [6] A. Erbil, Y. Kim, R.A. Gerhardt. Phys. Rev. Lett. **77**, 1628 (1996).
- [7] Y. Kim, R.A. Gerhardt, A. Erbil. Phys. Rev. B **55**, 8766 (1997).
- [8] Y. Ishibashi, H. Orihara, D.R. Tilley. J. Phys. Soc. Jap. **67**, 9, 3292 (1998).
- [9] M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, V.A. Stephanovich, M.G. Karkut, R. Farhi. Cond-mat/0004258.
- [10] М.Д. Глинчук, Е.А. Елисеев, В.А. Стефанович. ФТТ **44**, 912 (2002).
- [11] Е.Г. Фесенко, Н.Г. Гавриляченко, Е.В. Зароченцев. Изв. АН СССР. Сер. физ. **34**, 2541 (1970).
- [12] B.D. Qu, W.L. Zhong, R.H. Prince. Phys. Rev. B **55**, 11 218 (1997).