
ПОЛЯРИЗАЦІЯ ТА ПІРОЕЛЕКТРИЧНИЙ КОЕФІЦІЄНТ В ОКОЛІ АНТИФЕРОДИСТОРСІЙНИХ ДОМЕННИХ ГРАНИЦЬ (НА ПРИКЛАДІ SrTiO₃)

Я.В. ЯКОВЕНКО,^{1,2} Є.А. ЄЛІСЄЄВ,³ С.В. СВЄЧНИКОВ,²
Г.М. МОРОЗОВСЬКА⁴

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Просп. Академіка Глушкова, 2, корп. 1, Київ 03187)

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03028)

³Інститут проблем матеріалознавства НАН України
(Вул. Крижанівського, 3, Київ 03142)

⁴Інститут фізики НАН України
(Просп. Науки, 46, Київ 03680)

УДК 539
© 2012

Із використанням теорії Ландау–Гінзбурга–Девоншира проведено аналітичні та чисельні дослідження просторових характеристик і температурних залежностей локальної поляризації і піроелектричного коефіцієнта в околі антиферодисторсійних фазових границь у SrTiO₃ при температурах, нижчих за температуру антиферодисторсійного структурного фазового переходу (≈ 105 K). Причиною поляризації пристіночної зони вважається флексоелектричний ефект і ротаційна стрикція (флексо-ротаційний ефект).

1. Вступ

Значну увагу дослідників привертають унікальні властивості поверхонь перовськітних окислів. У приповерхневих шарах спостерігається двовимірний колективізований електронний газ та пов'язана з ним двовимірною надпровідність [1–3], заряджені доменні стінки [4], магнетизм [5, 6] і мультифероїчні властивості [7, 8]. Приповерхневим областям за своєю природою властиві градієнти таких параметрів порядку, як спонтанна деформація, обертання оксигенних октаєдрів, поляризація, спіні. Ці параметри порядку можуть бути сильно зв'язані через рівняння стану, що індукуює нові явища, відсутні у відповідних об'ємних матеріалах.

У приповерхневих шарах перовськітних окислів з антиферодисторсійними фазовими переходами існують градієнти деформації u_{ij} і кутів повороту оксигенних октаєдрів (O₆-октаєдрів), що характеризуються аксіальним вектором Φ_i ($i = 1, 2, 3$) [9]. Як наслідок, в приповерхневих шарах спостерігаються явища флексоелектричного ефекту, тобто утворення поляризації пропорційної градієнту деформації, та ротаційної стрикції (РС), тобто квадратичного зв'язку між поворотами октаєдрів і пружною деформацією. Зв'язок між цими явищами може приводити до сегнетоелектричної поляризації в області, де існує градієнт значення кутів повороту оксигенних октаєдрів. Раніше було передбачено, що вектор спонтанної поляризації P_i , як вторинний параметр порядку, може з'явитися всередині сегнетоеластичної доменної стінки через наявність біквадратного зв'язку $\eta_{ijkl} P_i P_j \Phi_k \Phi_l$ [10]. Із використанням теорії ЛГД [11] та моделюванням методом молекулярної динаміки було показано, що такий член зв'язку індукуює поляризацію на сегнетоеластичних доменних стінках у CaTiO₃ [12]. Нещодавно Salje та ін. [13] спостерігали сегнетоелектричну поляризацію в околі сегнетоеластичних доменних стінок у CaTiO₃ при кімнатній температурі методом електронної мікроскопії на пропускання з атомарною роздільною здатністю. Zubko та ін [14] експеримен-

тально спостерігали сильні зміни коефіцієнта прямого флексоелектричного ефекту в SrTiO₃ нижче температури антиферодисторсійного структурного фазового переходу ($T_S \approx 105$ K), і вважали, що можливо ефект викликаний появою поляризації в околі доменних стінок між пружним двійниками.

Флексоелектричний зв'язок, який існує в усіх матеріалах і відносно сильний у багатьох перовськітах [14–17, 18], повинен приводити до появи спонтанної поляризації в сегнетоеластичних доменних стінках несегнетоелектричних перовськітів. Появу поляризації, індукованої флексо-ефектом поблизу антиферодисторсійних фазових границь (АФГ) не було досліджено **аналітично**. Це мотивувало нас провести **аналітичні** та чисельні розрахунки на основі ЛГД-розкладу густини вільної енергії, щоб дослідити вплив флексоелектричного зв'язку на спонтанну поляризацію та піроелектричний коефіцієнт поблизу АФГ в несегнетоелектричних перовськітах (із взаємно розвернутими O₆-октаедрами), на прикладі SrTiO₃.

2. Основні рівняння

Проаналізуємо енергію доменних стінок використовуючи функціонал вільної енергії, що відповідає прототипній фазі перовськіта для полярного параметра порядку та структурного параметра порядку – кута повороту O₆-октаедрів. В прототипній фазі вище температури структурного фазового переходу, де відсутній спонтанний кут повороту октаедрів та спонтанна поляризація, густина вільної енергії має вигляд [23]:

$$\begin{aligned}
 F_d = & \frac{a_i(T)}{2} P_i^2 + \frac{a_{ijkl}}{4} P_i P_j P_k P_l + \dots + \frac{1}{2} g_{ijkl} \times \\
 & \times \left(\frac{\partial P_i}{\partial x_j} \frac{\partial P_k}{\partial x_l} \right) - P_i \frac{E_i^d}{2} + q_{ijkl} u_{ij} P_k P_l + \\
 & + \frac{c_{ijkl}}{2} u_{ij} u_{kl} + r_{ijkl}^{(\Phi)} \Phi_k \Phi_l u_{ij} + \frac{f_{ijkl}}{2} \times \\
 & \times \left(\frac{\partial P_k}{\partial x_l} u_{ij} - P_k \frac{\partial u_{ij}}{\partial x_l} \right) + \\
 & + \frac{b_i}{2} \Phi_i^2 + \frac{b_{ij}}{4} \Phi_i^2 \Phi_j^2 + \frac{b_{ijk}}{6} \Phi_i^2 \Phi_j^2 \Phi_k^2 + \\
 & + \frac{\eta_{ijkl}}{2} P_i P_j \Phi_k \Phi_l + \frac{v_{ijkl}}{2} \left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial x_j} \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_l} \right)
 \end{aligned} \tag{1}$$

– це компоненти структурного параметра порядку (аксіальний вектор кута повороту O₆-октаедрів, який визначається зміщенням атомів кисню в структурній фазі), $u_{ij}(\mathbf{x})$ – тензор деформацій. Підсумовування виконується за повторюваними індексами. Залежність коефіцієнтів

$$a_i(T) = \alpha_T T_q^{(E)} \left(\coth \left(T_q^{(E)} / T \right) - \coth \left(T_q^{(E)} / T_0^{(E)} \right) \right)$$

та

$$b_i(T) = \beta_T T_q^{(\Phi)} \left(\coth \left(T_q^{(\Phi)} / T \right) - \coth \left(T_q^{(\Phi)} / T_S \right) \right)$$

від температури описується законом Барретта для квантових параелектриків [19–21]. Квадратичні форми зіставлені з тензорів градієнтних коефіцієнтів g_{ijkl} і v_{ijkl} відповідно є додатно визначеними; f_{ijkl} – тензор четвертого порядку флексоелектричного зв'язку, q_{ijkl} – тензор четвертого порядку електрострикції; $r_{ijkl}^{(\Phi)}$ – тензор ротаційної стрикції. Бікватратний зв'язок між компонентами кута повороту Φ_i і компонентами поляризації P_i визначені через константи η_{ijkl} . Тензор флексоелектричного ефекту f_{ijkl} і тензор ротаційної стрикції $r_{ijkl}^{(\Phi)}$ мають ненульові компоненти у всіх фазах і для будь-якої симетрії системи; E_i^d – компоненти електричного поля деполяризації (якщо таке наявне), зовнішнє поле вважається відсутнім. Розподіл компонент поляризації $P_i(x_i)$ породжує поле деполяризації всередині стінки [22]:

$$E_i^d(x_i) = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_b} P_i(x_i). \tag{2}$$

Тут $\varepsilon_0 \varepsilon_b$ – діелектрична проникність ґратки, ($i=1, 3$). Поле деполяризації $E_i^d(x_i)$ сильно зменшує компоненту $P_i(x_i)$ поляризації.

Рівняння стану Ейлера–Лагранжа отримуються шляхом мінімізації вільної енергії:

$$\frac{\partial F_b}{\partial \Phi_i} - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial F_b}{\partial (\partial \Phi_i / \partial x_j)} \right) = 0, \tag{3a}$$

$$\frac{\partial F_b}{\partial P_i} - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial F_b}{\partial (\partial P_i / \partial x_j)} \right) = 0, \tag{3b}$$

$$\frac{\partial F_b}{\partial u_{ij}} - \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{\partial F_b}{\partial (\partial u_{ij} / \partial x_k)} \right) = \sigma_{ij}. \tag{3c}$$

У правій частині (3c) введено тензор механічних напружень $\sigma_{ij}(\mathbf{x})$, який задовольняє три рівняння механічної рівноваги:

$$\partial \sigma_{ij}(\mathbf{x}) / \partial x_j = 0. \tag{3d}$$

Явний вигляд рівнянь стану наведений у Додатку А, Suppl. Materials в [23, 24]. У фазі з взаємно розвернутими оксигенними октаедрами деформації $u_{ij}(\mathbf{x})$ мають вигляд

$$u_{mn}(\mathbf{x}) = s_{mni j} \sigma_{ij}^{-2} R_{m n k l}^{(\Phi)} \Phi_k \Phi_l - F_{m n k l} \frac{\partial P_k}{\partial x_l} - Q_{m n k l} P_k P_l. \quad (4)$$

Тут $s_{mni j}$ – тензор пружної піддатливості; $R_{ijkl}^{(\Phi)} = s_{ijmn} r_{m n k l}^{(\Phi)}$ – тензор ротаційно-стрикційної деформації; $Q_{ijkl} = s_{ijmn} q_{m n k l}$ – тензор електрострикційної деформації; $F_{ijkl} = s_{ijmn} f_{m n k l}$ – тензор флексоелектричної деформації. Підстановка цих виразів для механічних напружень в рівняння (3с) приводить до замкненої системи рівнянь для компонент вектора поляризації і структурного параметра порядку.

3. Внесок флексо-ротаційного ефекту до пристінкової поляризації та пірокоефіцієнта

У структурній фазі з взаємно розвернутими O_6 -октаедрами, яка є стабільною при температурах $T < T_S$, в об'ємному SrTiO_3 з'являється одна компонента спонтанного структурного параметра порядку $\Phi_3^S(\mathbf{x})$, інші компоненти, Φ_1 і Φ_2 , можуть бути ненульовими в околі різних еластичних доменних стінок.

3.1. Прояв флексо-ротаційного ефекту на антиферодисторсійних фазових границях (АФГ)

АФГ підрозділяють на “м'які” та “жорсткі” [22], що різняться за величиною власної енергії доменної стінки, необхідної для її утворення. М'які АФГ мають істотно нижчу енергію, ніж жорсткі АФГ. Існування обох типів границь не визначається лише енергетичним балансом, а скоріше просторовим обмеженням (формою границь), а також природою зовнішніх впливів. Флексоелектричний ефект може індукувати поляризацію АФГ у всій структурній фазі [23], що узгоджується з експериментом [14].

“М'які” АФГ з $\Phi_3(x_3) \neq 0$, $\Phi_2 \equiv 0$, $\Phi_1 \equiv 0$ індуюють ненульові функціонально-парні або непарні типи розподілів поляризації $P_3(x_3)$, в той час як $P_1 \equiv 0$, $P_2 \equiv 0$ (див. рис. 1). Випадок м'яких АФГ найбільш придатний для побудови аналітичного розв'язку, хоча б наближеного.

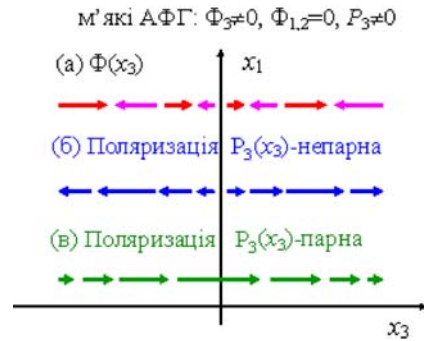


Рис. 1. Схематичний розподіл структурного параметра порядку $\Phi_3(x_3)$ та поляризації $P_3(x_3)$ поблизу АФГ [23]

Знак флексоелектричного коефіцієнта визначає появу голова-до-голови чи хвіст-до-хвоста P_3 -непарних розподілів поляризації; тому для SrTiO_3 з додатним значенням F_{12} реалізуються лише м'які голова-до-голови P_3 -непарні розподіли.

Незважаючи на те, що непарний розподіл є більш енергетично вигідним [23], треба поставити питання про експериментальне спостереження непарного розподілу поляризації і піроелектричного відгуку пристінкової зони, оскільки середнє значення поляризації у цьому випадку дорівнює нулю. Використання методу електронної мікроскопії на пропускання (ЕМП) дозволяє досягти пікометрової роздільної здатності і спостерігати спонтанну поляризацію в околі сегнетоеластичних доменних границь двійників [13]. Криві $e-f$ на рис. 2 у [13] демонструють ознаки парних розподілів поляризації на пружних двійниках у CaTiO_3 , тож ми сподіваємося, що локальна спонтанна поляризація пружних доменних стінок може надійно спостерігатися у сегнетоеластиках CaTiO_3 , SrTiO_3 , і EuTiO_3 за допомогою ЕМП.

Просторовий розподіл піроелектричного коефіцієнта (локальний піроелектричний відгук) був безпосередньо виміряний піроелектричною скануючою зондовою мікроскопією (ПіроСЗМ) з роздільною здатністю 50 нм [25]. Подібно до звичайної п'єзоелектричної силової мікроскопії, де поперечна роздільна здатність принаймні у 2–5 разів краща за величини, які визначаються ефективними розмірами зонда (див., наприклад, рис. 12 у роботі [26]), роздільна здатність ПіроСЗМ, в першу чергу, визначається радіусом викривлення вістря зонда. Отож, сканування зондом із радіусом викривлення вістря 5–10 нм [27] дозволяє реєструвати локальний п'єзовідгук із поперечною роздільною здатністю $\approx 2\text{--}5$ нм (див., наприклад, пос. [27, 28] та посилання там же). Отже, використовуючи зонд із розмірами 5 нм, можливо поміряти локальний

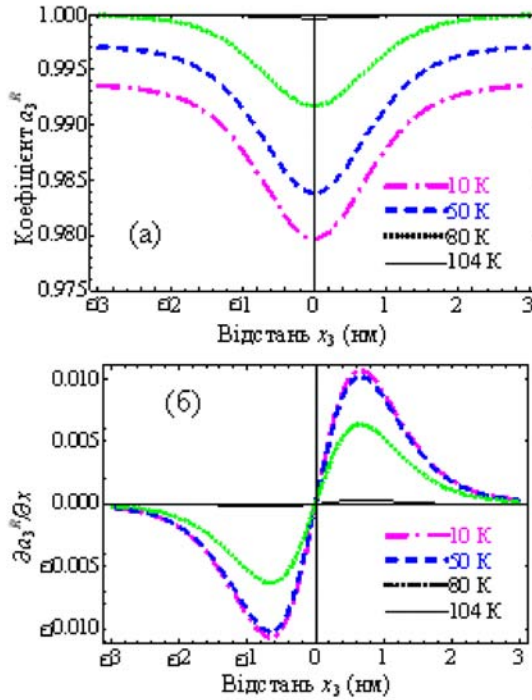


Рис. 2. Просторовий розподіл коефіцієнта a_3^R , нормованого на максимальне значення (а), та його похідної по координаті (б), при різних температурах (позначені різними стилями кривих)

піроелектричний відгук з роздільною здатністю $\approx 2-5$ нм. Нижче ми обчислюємо максимальне значення піроелектричного коефіцієнта, а також його середнє значення.

Для випадку м'яких АФГ (розв'язок залежний від x_3) можна отримати вираз для поля механічних напружень, що задовольняє рівняння механічної рівноваги $\partial\sigma_{ij}(\mathbf{x})/\partial x_j = 0$, і має вигляд

$$\sigma_{11}(x_3) = \sigma_{22}(x_3) = \frac{U(x_3)}{s_{11} + s_{12}}. \quad (5)$$

За умови

$$\sigma_{33} = \sigma_{13} = \sigma_{12} = \sigma_{23} = 0. \quad (6)$$

функція $U(x_3)$ має вигляд

$$U(x_3) = R_{12}^{(\Phi)} \left((\Phi_3^S)^2 - \Phi_3^2 \right) - \left(Q_{12} P_3^2 - F_{12} \frac{\partial P_3}{\partial x_3} \right). \quad (7)$$

За умови (6) рівняння (3d) приводить до замкненої системи рівнянь для компоненти поляризації і кута повороту O_6 -октаєдрів:

$$2 \left(b_1 - \eta_{11} P_3^2 - \frac{2R_{12}^{(\Phi)} U}{s_{11} + s_{12}} \right) \Phi_3 + 4b_{11} \Phi_3^3 - v_{11} \frac{\partial^2 \Phi_3}{\partial x_3^2} = 0, \quad (8a)$$

$$2 \left(a_1 - \eta_{11} \Phi_3^2 - \frac{2Q_{12} U}{s_{11} + s_{12}} \right) P_3 + 4a_{11} P_3^3 - g_{11} \frac{\partial^2 P_3}{\partial x_3^2} = E_3^{\text{ext}} + E_3^d + \frac{2F_{12}}{s_{11} + s_{12}} \frac{\partial U}{\partial x_3}. \quad (8b)$$

Граничні умови для компоненти аксіального вектора $\Phi_3(x_3 \rightarrow \pm\infty) = \pm\Phi_3^S$, $\Phi_3(x_3 = 0) = 0$, де $\Phi_3^S = \sqrt{-b_1(T)/(2b_{11})}$ – компонента спонтанного кута повороту в монодоменому стані з взаємно розвернутими O_6 -октаєдрами. Граничні умови для поляризації $P_3(x_3 \rightarrow \pm\infty) = 0$ і $P_3(0) = 0$ (непарний розв'язок). Поле деполяризації $E_3^d(x_3) = -P_3(x_3)/(\epsilon_0\epsilon_b)$, зовнішнє поле відсутнє $E_3^{\text{ext}}(x_3) = 0$.

У першому порядку теорії збурень за малою поляризацією ми приходимо до спрощеної форми системи (8):

$$2 \left(b_1^- \frac{2(R_{12}^{(\Phi)})^2 \Phi_3^2}{s_{11} + s_{12}} \right) \Phi_3 + 4 \left(b_{11} + \frac{(R_{12}^{(\Phi)})^2}{s_{11} + s_{12}} \right) \Phi_3^3 - v_{11} \frac{\partial^2 \Phi_3}{\partial x_3^2} = 0, \quad (9a)$$

$$2a_3^R P_3 + 4a_{11} P_3^3 - \left(g_{11} + \frac{2F_{12}^2}{s_{11} + s_{12}} \right) \frac{\partial^2 P_3}{\partial x_3^2} = - \frac{2F_{12} R_{12}^{(\Phi)}}{s_{11} + s_{12}} \frac{\partial \Phi_3^2}{\partial x_3}. \quad (9b)$$

Тут коефіцієнт

$$a_3^R = a_1 + 1/(\epsilon_0\epsilon_b) - \eta_{11} \Phi_3^2 - 2Q_{12} R_{12}^{(\Phi)} \left((\Phi_3^S)^2 - \Phi_3^2 \right) / (s_{11} + s_{12}) \approx a_1 + 1/(\epsilon_0\epsilon_b) \quad (10)$$

практично не залежить від координати (див. рис. 2). З рис. 2 видно, що коефіцієнт a_3^R практично не залежить від координати (його відхилення від значення вдалині від стінки не перевищує 3%) і досить слабо залежить від температури, тому його похідними за координатою можна нехтувати навіть в безпосередньому околі доменної стінки.

Після запису рівняння (9a) в компактній формі,

$$4b_{11} (-\Phi_3^2 \Phi_3 + \Phi_3^3) + \frac{4(R_{12}^{(\Phi)})^2 (\Phi_3^2 - \Phi_3^S^2)}{s_{11} + s_{12}} \Phi_3 -$$

$$-v_{11} \frac{\partial^2 \Phi_3}{\partial x_3^2} = 0,$$

можна побачити, що залежність компоненти структурного параметра порядку Φ_3 , який характеризує кут повороту O_6 -октаєдрів, може бути добре апроксимована як

$$\Phi_3(x_3) = \Phi_S \tanh(x_3/l_\Phi), \quad (11)$$

де

$$l_\Phi(T) = \sqrt{-v_{11} / \left(b_1(T) \left(1 + \frac{(R_{12}^{(\Phi)})^2}{(s_{11} + s_{12}) b_{11}} \right) \right)}$$

– кореляційна довжина. Розподіл $\Phi_3(x_3)$ слабо залежить від поляризації, в той час як поляризація P_3 сильно залежить від вектора кута повороту октаєдрів і змінюється пропорційно флексо-ротаційному (ФР) полю, що фігурує у правій частині рівняння (9b). ФР-поле має вигляд

$$E_3^{\text{FR}}(x_3) = -\frac{2F_{12}R_{12}^{(\Phi)}}{s_{11} + s_{12}} \frac{\partial \Phi_3^2}{\partial x_3} \approx -\frac{4F_{12}R_{12}^{(\Phi)} \Phi_S^2}{s_{11} + s_{12}} \frac{\sinh(x_3/l_\Phi)}{l_\Phi \cosh^3(x_3/l_\Phi)}. \quad (12)$$

Отже, $E_3^{\text{FR}}(x_3)$ є непарною функцією x_3 . Таким чином, рівняння (9b) набуває форми

$$2a_3^R P_3 + 4a_{11} P_3^3 - g_{11}^R \frac{\partial^2 P_3}{\partial x_3^2} = -\frac{4F_{12}R_{12}^{(\Phi)} \Phi_S^2}{s_{11} + s_{12}} \frac{\sinh(x_3/l_\Phi)}{l_\Phi \cosh^3(x_3/l_\Phi)}. \quad (13)$$

Флексоелектричний зв'язок також приводить в (13) до перенормування коефіцієнта g_{11}^R при градієнтному члені в (1) до вигляду $g_{11}^R = (g_{11} + 2F_{12}^2/(s_{11} + s_{12}))$.

Дуже важливим для подальшого обговорення є те, що тривіальний розв'язок $P_3 \equiv 0$ не існує поблизу АФГ через наявність ненульового ФР-поля $E_3^{\text{FR}} \neq 0$. Компоненти поляризації P_3 , перпендикулярні до площини АФГ, індукуються тільки ФР-полем E_3^{FR} . Коли $a_3^R > 0$ “істинна” сегнетоелектрика відсутня, тобто нема гістерезису поляризації у зовнішньому полі E_3^{ext} , але піроелектричний коефіцієнт $\Pi_3 = dP_3/dT$, повинен бути ненульовим, оскільки компонента поляризації є температурно залежною.

Пробна функція поляризації має вигляд

$$P_3 = P_S p_0 \frac{\sinh(x_3/l_\Phi)}{\cosh^3(x_3/l_\Phi)} \quad (14)$$

та задовольняє граничні умови $P_3(x_3 \rightarrow \pm\infty) = 0$ і $P_3(0) = 0$. Характеристична поляризація $P_S = \sqrt{a_3^R/a_{11}}$, p_0 – безрозмірна варіаційна амплітуда, яка може бути знайдена шляхом мінімізації функціонала вільної енергії

$$F = \int_{-\infty}^{\infty} dx_3 \left(a_3^R P_3^2 + a_{11} P_3^4 + \frac{1}{2} \left(g_{11} + \frac{2F_{12}^2}{s_{11} + s_{12}} \right) \times \left(\frac{\partial P_3}{\partial x_3} \right)^2 - E_3^{\text{FR}}(x_3) P_3 \right). \quad (15)$$

Нехтуючи нелінійністю $a_{11} P_3^4$, отримуємо

$$p_0(T) = \frac{14F_{12}R_{12}^{(\Phi)} \Phi_S^2}{P_S l_\Phi (20F_{12}^2 l_\Phi^2 + (10g_{11} l_\Phi^2 + 7a_3^R) (s_{11} + s_{12}))} \sim -\frac{2F_{12}R_{12}^{(\Phi)} \Phi_S^2}{P_S a_3^R l_\Phi (s_{11} + s_{12})}. \quad (16)$$

Видно, що поляризація відсутня за відсутності флексоелектричного поля: біквдратний зв'язок у даному випадку не індукуює поляризацію. Амплітуда поляризації зменшується з підвищенням температури, в той час як форма профілю залишається однаковою.

На рис. 3 побудовано залежність поляризації $P_3(x_3)$ та піроефіцієнта $\Pi_3(x_3, T) = \frac{\partial P_3(x_3, T)}{\partial T}$ від відстані до АФГ для різних температур.

З рис. 3 видно, що поляризація спадає практично до нуля на відстанях 1 нм від АФГ, в той час як піроефіцієнт спадає до нуля на відстанях, більших за 3 нм. Максимальне значення поляризації зменшується з підвищенням температури, внаслідок зменшення структурного параметра порядку Φ_S^2 . Піроефіцієнт спочатку зростає, набуваючи найбільшого значення при температурах порядку 80 К, а потім зменшується, з підвищенням температури. В додатку Б ми наближено одержали, що максимум піроефіцієнта для SrTiO_3 спостерігається при $0,58 T_q^{(\Phi)} = 84,1$ К.

Поляризація локалізована в незмінному інтервалі поблизу АФГ, в той час як інтервал локалізації піроефіцієнта збільшується зі зростанням температури.

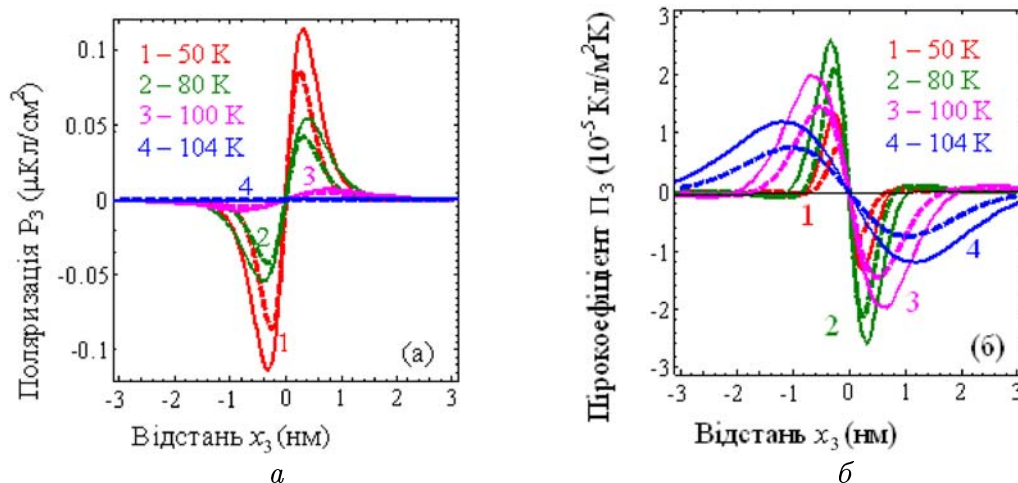


Рис. 3. Залежність компоненти поляризації P_3 від координат для різних температур 50, 80, 100, 104 К (вказані біля кривих). Суцільні криві – чисельний розв’язок, штриховані криві – аналітичний розв’язок (а). Просторовий розподіл пірокоєфіцієнта Π_3 для різних температур 0, 80, 100, 104 К (вказані біля кривих). Суцільні криві – чисельний розв’язок, штриховані криві – аналітичний розв’язок (б)

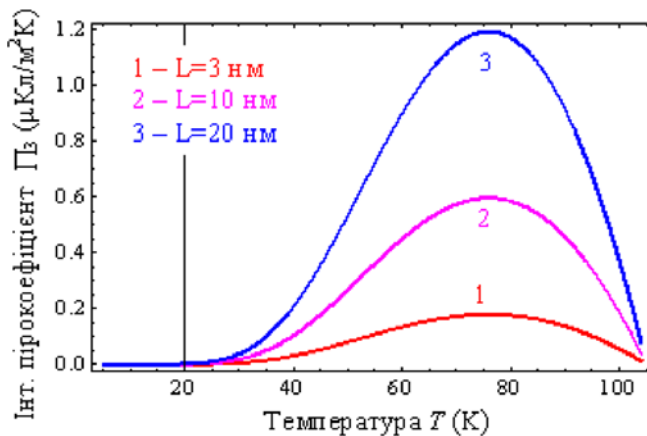


Рис. 4. Залежність інтегрального пірокоєфіцієнта від температури при різних інтервалах усереднення $L=3, 10, 20$ нм (криві 1, 2, 3)

Нижче 50 К поляризація втрачає температурну залежність і пірокоєфіцієнт прямує до нуля.

Для аналітичного розв’язку амплітуда пірокоєфіцієнта і поляризації менша, ніж для чисельного. Для аналітичного розв’язку положення максимуму поляризації і пірокоєфіцієнта зсунуто ближче до АФГ.

Інтегральний пірокоєфіцієнт має максимум при температурах 70 К і спадає до нуля наближуючись до температури структурного фазового переходу та нижче 30 К. Максимум інтегрального пірокоєфіцієнта збільшується зі збільшенням інтервалу усереднення.

Основні результати, отримані для АФГ, полягають у такому:

1. ФР-ефект індукує непарний розподіл поляризації, який більш енергетично вигідний, ніж парний.
2. ФР-ефект приводить до появи спонтанної поляризації при $T < T_S$ всередині найбільш енергетично вигідних м’яких АФГ.
3. Вперше побудований наближений аналітичний розв’язок для залежності спонтанної поляризації поблизу АФГ від температури, коефіцієнта флексоелектричного зв’язку та ротаційної стрикції.
4. Розраховані значення пірокоєфіцієнта лежать в інтервалі типових значень (10^{-4} – 10^{-7}) Кл/м²К [29], що дозволяє експериментально перевірити теоретичні розрахунки методом ПіроСЗМ.

4. Висновки

Флексо-ротаційний ефект може приводити до появи невласної спонтанної поляризації і, як наслідок, піроактивності в околі сегнетоеластичної антиферодисторсійної фазової границі у віртуальних сегнетоелектриках типу CaTiO_3 , SrTiO_3 , і EuTiO_3 . У SrTiO_3 флексо-ротаційний ефект приводить до більшої спонтанної поляризації при значно вищих температурах, ніж було передбачено, при попередньому розгляді інших механізмів зв’язку. Це узгоджується з раніше непооясненими експериментальними даними [14]. Оскільки цей ефект можливий для всіх поширених у природі структур із статично розвернутими октаедрами кисню, стає можливим розуміння причин

Т а б л и ц я

Параметр	СІ	Значення
ε_b	безрозмірна	43
α_T	10^6 м/(Ф·К)	0,75
$T_0^{(E)}$	К	30
$T_q^{(E)}$	К	54
a_{ij}	10^9 м ⁵ /(Кл ² ·Ф)	$a_{11}^u = 2,025, a_{12}^u = 1,215, a_{11}^\sigma = 0,820, a_{12}^\sigma = 1,396$
q_{ij}	10^{10} м/Ф	$q_{11} = 1,251, q_{12} = -0,108, q_{44} = 0,243$
Q_{ijkl}	м ⁴ /Кл ²	$Q_{11} = 0,051, Q_{12} = -0,016, Q_{44} = 0,020$
g_{ijkl}	10^{-11} В·м ³ /Кл	$g_{11} = g_{44} = 1, g_{12} = 0,5$
β_T	10^{26} Дж/(м ⁵ ·К)	9,1
T_S	К	105
$T_q^{(\Phi)}$	К	145
b_{ij}	10^{50} Дж/м ⁷	$b_{11}^u = 1,94, b_{12}^u = 3,96, b_{11}^\sigma = 0,93, b_{12}^\sigma = 3,88$
r_{ij}	10^{30} Дж/(м ⁵)	$r_{11} = 1,3, r_{12} = -2,5, r_{44} = -2,3$
R_{ij}	10^{19} м ⁻²	$R_{11} = 0,882, R_{12} = -0,777, R_{44} = -1,811$
η_{ijkl}	10^{29} (Ф·м) ⁻¹	$\eta_{11}^u = -3,366, \eta_{12}^u = 0,135, \eta_{44}^u = 6,3, \eta_{11}^\sigma = -2,095, \eta_{12}^\sigma = -0,849, \eta_{44}^\sigma = 5,860$
v_{ijkl}	10^{10} Дж/м ³	$v_{11} = 0,28, v_{12} = -7,34, v_{44} = 7,11$
c_{ij}	10^{11} Дж/м ³	$c_{11} = 3,36, c_{12} = 1,07, c_{44} = 1,27$
s_{ij}	10^{-12} м ³ /Дж	$s_{11} = 3,52, s_{12} = -0,85, s_{44} = 7,87$
F_{ijkl}	10^{-12} м ³ /Кл	$F_{11} = -13,80, F_{12} = 6,66, F_{44} = 8,48$
Φ_S	радiани	0,0235

П р и м і т к а: верхні індекси "u" і "σ" позначають коефіцієнти при сталій деформації і при сталому механічному напруженні відповідно.

виникнення полярних підповерхневих шарів у неполярних матеріалах.

ДОДАТКИ

А. Матеріальні параметри титанату стронція, використані в чисельних розрахунках (див. таблицю)

Параметри зібрано з робіт: [11, 14, 19–24].

Б. Виведення положення температурного максимуму піроелектричного коефіцієнта

Відповідно до рівняння (16) похідна по температурі від амплітуди поляризації має вигляд,

$$P_3(T) \sim \frac{dp_0(T)}{dT} \sim -\frac{d}{dT} \left(\frac{\Phi_S^2}{l_\Phi} \right) \sim \frac{d}{dT} (b_1(T))^{3/2}, \quad (\text{Д.1})$$

оскільки $\Phi_S^2(T) \sim -b_1(T)$, $l_\Phi(T) \sim \sqrt{-1/b_1(T)}$ та $\frac{\Phi_S^2}{l_\Phi} \sim (b_1(T))^{3/2}$. Використовуючи залежність $b_i(T) = \beta_T T_q^{(\Phi)} \left(\coth(T_q^{(\Phi)}/T) - \coth(T_q^{(\Phi)}/T_S) \right)$, маємо

$$P_3(T) \sim (b_1(T))^{1/2} \frac{db_1(T)}{dT} \sim \left(\frac{T_q^{(\Phi)}}{T} \right)^2 \times \sinh^{-2} \left(\frac{T_q^{(\Phi)}}{T} \right) \sqrt{\coth \left(\frac{T_q^{(\Phi)}}{T} \right) - \coth \left(\frac{T_q^{(\Phi)}}{T_S} \right)}. \quad (\text{Д.2})$$

З формули (Д.2) видно, що $P_3(T_S) = 0$ та $P_3(0) = 0$. Введемо безрозмірні змінні:

$$\frac{T_q^{(\Phi)}}{T} = \frac{1}{t}, \quad \frac{T_q^{(\Phi)}}{T_S} = \frac{1}{t_S} = \frac{145}{105} \quad (\text{згідно з таблицею}). \quad (\text{Д.3})$$

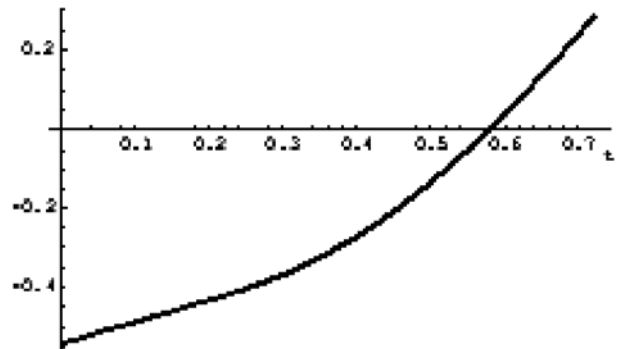


Рис. 5. Залежність лівої частини в (Д.4) від безрозмірної температури t

Тоді

$$P_3(t) \sim \frac{1}{t^2 \sinh^2(t)} \sqrt{\coth \left(\frac{1}{t} \right) - \coth \left(\frac{1}{t_S} \right)},$$

а похідна $\frac{dP_3(t)}{dt}$ дорівнює нулю за умови

$$4 \coth^2 \left(\frac{1}{t} \right) + 4t \coth \left(\frac{1}{t_S} \right) - 4 \coth \left(\frac{1}{t} \right) \times$$

$$\times \left(t + \coth \left(\frac{1}{t_S} \right) \right) + \cosh^{-2} \left(\frac{1}{t} \right) = 0. \quad (\text{Д.4})$$

Чисельний розв'язок цього рівняння є $t = 0,58$ (див. рис. 5), тобто максимум піроелектричного коефіцієнта досягається при температурі:

$$0,58 T_q^{(\Phi)} = 84,1 \text{ К}. \quad (\text{Д.5})$$

1. A. Ohtomo, D.A. Muller, J.L. Grazul, and H.Y. Hwang, *Nature*, **419**, 378, (2002).
2. A. Ohtomo and H.Y. Hwang, *Nature*, **427**, 423 (2004).
3. J.W. Park *et al.*, *Nature Communications* **1**, 94 (2010).
4. J. Seidel *et al.*, *Nature Materials* **8**, 229 (2009).
5. Ying-Hao Chu *et al.*, *Nature Materials* **7**, 478 (2008).
6. S. J. May *et al.*, *Nature Materials* **8**, 892 (2009).
7. M. Stengel, D. Vanderbilt, N.A. Spaldin, *Nature Materials* **8**, 392 (2009).
8. A. Vasudevarao *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 257602 (2006).
9. V. Gopalan and D.B. Litvin, *Nature Materials* **10**, 376 (2011).
10. M.J. Haun, E. Furman, T.R. Halemane, and L.E. Cross, *Ferroelectrics* **99**, 55 (1989), *ibidem* p. 13.
11. A.K. Tagantsev, E. Courtens, and L. Arzel, *Phys. Rev. B* **64**, 224107 (2001).
12. B. Houchmanzadeh, J. Lajzerowicz, and E. Salje, *J. Phys. Condens. Matter.* **3**, 5163 (1991).
13. Sandra Van Aert, Stuart Turner, Rémi Delville, Dominique Schryvers, Gustaaf Van Tendeloo, Ekhard K.H. Salje. DOI: 10.1002/adma.201103717.
14. P. Zubko, G. Catalan, A. Buckley, P.R.L. Welche, and J.F. Scott, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 167601 (2007).
15. M.S. Majdoub, P. Sharma, and T. Cagin, *Phys. Rev. B* **77**, 125424 (2008).
16. G. Catalan, B. Noheda, J. McAneney, L.J. Sinnamon, and J.M. Gregg, *Phys. Rev B* **72**, 020102 (2005).
17. E.A. Eliseev, A.N. Morozovska, M.D. Glinchuk, R. Blinc *Phys. Rev. B* **79**, No. 16, 165433-1-10, (2009).
18. D. Lee *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 057602 (2011).
19. J.H. Barrett, *Phys. Rev.* **86**, 118 (1952).
20. P.A. Fleury, and J.M. Worlock, *Phys. Rev.* **174**, 613 (1968).
21. Yijia Gu, Karin Rabe, Eric Bousquet, Venkatraman Gopalan, and Long-Qing, Chen. *Phys. Rev. B* **85**, 064117 (2012).
22. Rakesh K. Behera *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter.* **23**, 175902 (2011).
23. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk, Long-Qing Chen, and Venkatraman Gopalan, *Phys. Rev. B* **85**, 094107 (2012).
24. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, S.V. Kalinin, Long-Qing Chen, and Venkatraman Gopalan, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 142902 (2012).
25. J. Groten, M. Zirkel, G. Jakopic, A. Leitner, and B. Stadlober, *Phys. Rev. B* **82**, 054112 (2010).
26. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, S.L. Bravina, and S.V. Kalinin, *Phys. Rev. B* **75**, 174109 (2007).
27. N. Tayebi, Y. Narui, R.J. Chen, C.P. Collier, K.P. Giapis, and Y. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 103112 (2008).
28. S.V. Kalinin, A.N. Morozovska, L.Q. Chen, and B.J. Rodriguez, *Rep. Prog. Phys.* **73**, 056502 (2010).
29. S.B. Lang, *Physics Today*, **58**, No. 8, 31 (2005).
30. G. Rupprecht and R.O. Bell, *Phys. Rev.* **135**, A748 (1964).
31. G.A. Smolenskii, V.A. Bokov, V.A. Isupov, N.N. Krainik, R.E. Pasynkov, and A.I. Sokolov, *Ferroelectrics and Related Materials* (Gordon and Breach, New York, 1984).
32. N.A. Pertsev, A.K. Tagantsev, and N. Setter, *Phys. Rev. B* **61**, R825 (2000).
33. J. Hlinka and P. Marton, *Phys. Rev. B* **74**, 104104 (2006).
34. W. Cao and R. Barsch, *Phys. Rev. B* **41**, 4334 (1990).
35. P. Zubko, G. Catalan, A. Buckley, P.R.L. Welche, and J.F. Scott, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 167601 (2007).

Одержано 06.02.12

ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ
КОЭФФИЦИЕНТ АНТИФЕРРОДИСТОРСИОННЫХ
ДОМЕННЫХ ГРАНИЦ (НА ПРИМЕРЕ SrTiO₃)

Я.В. Яковенко, Е.А. Елисеев, С.В. Свечников,
А.Н. Морозовская

Резюме

Используя теорию Ландау–Гинзбурга–Девоншира проведены аналитические и численные исследования пространственных характеристик и температурных зависимостей локальной поляризации и пирозлектрического коэффициента в области антиферродисторсионных фазовых границ в SrTiO₃ при температурах, ниже температуры антиферродисторсионного структурного фазового перехода (≈ 105 K). Причиной поляризации пристеночной области считается флексоэлектрический эффект и ротационная стрикция (флексо-ротационный эффект).

POLARIZATION AND PYROELECTRIC COEFFICIENTS
OF ANTIFERRODISTORTIVE BOUNDARIES:
SrTiO₃ AS AN EXAMPLE

J. V. Jakovenko^{1,2}, *E. A. Eliseev*³, *S. V. Svechnikov*²,
*A. N. Morozovska*⁴

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
Faculty of Physics
(2, *Prosp. Academician Glushkov, Bld. 1, Kyiv 03187, Ukraine*)

²I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science,
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(3, *Krzhynhanivskiy Str., Kyiv 03142, Ukraine*)

³V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,

Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(41, *Prosp. Nauky, Kyiv 03028, Ukraine*)
⁴Institute of Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(46, *Prosp. Nauky, Kyiv 03680, Ukraine*)

S u m m a r y

The spatial distributions and the temperature dependences of a local polarization and the pyroelectric coefficient in a vicinity of antiferrodistortive boundaries in SrTiO₃ at temperatures lower than that of the antiferrodistortive structural phase transition (≈ 105 K) have been studied analytically and numerically in the framework of the Landau–Ginsburg–Devonshire theory. The polarization in the near-wall region is supposed to emerge as a result of the flexoelectric field and the rotostriction.