

# Влияние доменных стенок на диэлектрическую проницаемость и теплоёмкость сегнетоэлектриков

А.С. Старков<sup>1,2</sup>, И.А. Старков<sup>2,1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

**Аннотация:** В рамках уравнения Ландау-Гинзбурга разработана теоретическая модель, описывающая влияние плотности доменных стенок в сегнетоэлектрике на тепловые и электрические характеристики плёнки. Результаты модели проиллюстрированы на примере плёнок титаната бария, легированного марганцем. Приведено физическое обоснование полученных зависимостей влияния плотности доменных стенок на энтропию, диэлектрическую восприимчивость и теплоёмкость.

**Ключевые слова:** доменные стенки, энтропия, уравнения Гинзбурга-Ландау, диэлектрическая проницаемость, сегнетоэлектрические плёнки, титанат бария.

## 1. Введение

Сегнетоэлектрические тонкие плёнки по своим свойствам могут сильно отличаться от объёмных образцов. Так, согласно экспериментальным данным работы [1] диэлектрическая проницаемость плёнок  $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  толщиной 150 нм может отличаться от объёмной в 6-78 раз. Данное явление объясняется влиянием доменных стенок (ДС). Описание движущихся ДС в сегнетоэлектриках исследовалось во множестве работ (см., например, [2]). В то же время вклад ДС в свойства сегнетоэлектриков практически не изучен. Трудности исследования диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  и диэлектрической восприимчивости  $\chi$  связаны с тем обстоятельством, что для их нахождения нужно знать производную от поляризации  $P$  по электрическому полю  $E$ . Хорошо известно [2,3], что при  $E \neq 0$  плоская доменная стенка движется с постоянной скоростью. Однако, прямое дифференцирование выражения для поляризации, приведённого в [2,3], приводит к расходящимся величинам. Ввиду этого необходимо использовать альтернативные подходы. Один из таких подходов предложен в данной работе. На основе модели Гинзбурга-Ландау (ГЛ) изучено влияние ДС на  $\chi$ , энтропию  $S$ , добавочную часть теплоёмкости  $C$  и пирозлектрический коэффициент  $p$ . Именно эти величины являются основными при расчёте твердотельного охладителя на электрокалорическом эффекте и знание их зависимости позволит обеспечить их функционирование с наибольшей эффективностью [4,5]. Цель данной работы – определить влияния наличия доменных стенок на электрические и тепловые характеристики сегнетоэлектрика в модели ГЛ.

## 2. Одномерная доменная стенка

Для описания движения доменной стенки будем использовать уравнение Гинзбурга-Ландау, которое основано на свободной энергии вида [6]

$$F = a \frac{P^2}{2} + b \frac{P^4}{4} + g \frac{(\nabla P)^2}{2} - EP. \quad (1)$$

Здесь  $a, b$  – коэффициенты ГЛ,  $g$  – градиентный коэффициент,  $E$  – напряжённость электрического поля,  $P$  – поляризация. Свободная энергия (1) позволяет описывать

фазовые переходы второго рода. Для описания фазовых переходов первого рода в правую часть (1) следует добавить шестую степень поляризации. Предполагается, что от температуры  $T$  зависит только коэффициент  $a = a_0(T - T_0)$ . Здесь  $T_0$  – температура фазового перехода,  $a_0$  – коэффициент, обратный постоянной Кюри. В дальнейшем будем рассматривать температуры, меньшие температуры фазового перехода  $T < T_0$ , так как при более высоких температурах ДС отсутствуют [6].

Определим обычным образом диэлектрическую восприимчивость, энтропию, добавочную часть теплоёмкости и пирозлектрический коэффициент через свободную энергию:  $\chi = \partial P / \partial E$ ,  $S = -\partial F / \partial T$ ,  $C = T \partial S / \partial T$ ,  $p = \partial P / \partial T$ . В отсутствии доменных стенок ( $g = 0$ ) для нахождения поляризации используется стационарное уравнение Ландау, которое получается при нахождении экстремумов  $F$ ,

$$E = aP + bP^3, \quad (2)$$

Из (2) вытекают следующие выражения для рассматриваемых величин

$$\chi = \frac{1}{a + 3bP^2}, \quad S = -a_0 \frac{P^2}{2}, \quad p = -a_0 P \chi, \quad C = -a_0 p P. \quad (3)$$

Значение этих величин при отсутствии электрического поля будем снабжать индексом 0. В дальнейшем ограничимся нахождением формул для  $C, S, \chi$ , так как пирозлектрический коэффициент может быть выражен через данные величины по формулам (3).

При наличии ДС ( $g \neq 0$ ) варьирование (1) приводит к уравнению

$$g \Delta P = aP + bP^3 - E. \quad (4)$$

Зависимость поляризации без учёта влияния электрического поля принято описывать выражением вида  $P_{\text{dw}} = P_s \operatorname{th} x / \Delta H$  [2], где  $P_s = \sqrt{-a/b}$  есть спонтанная поляризация,  $\Delta H = \sqrt{-2g/a}$  – толщина доменной стенки, а  $P_{\text{dw}}$  есть стационарное решение уравнения (4) при  $E = 0$ . В результате простых преобразований находим координатную зависимость тепловых величин

$$C = C_0 \left( 1 + \frac{z \operatorname{th} z - 1}{\operatorname{ch}^2 z} \right), \quad S = S_0 \left( 1 - \frac{1}{\operatorname{ch}^2 z} \right), \quad (5)$$

где введено обозначение  $z = x / \Delta H$ . Величина  $z$  имеет смысл расстояния, измеренного в длинах волн. Отсюда следует, что влияние ДС ограничивается расстояниями порядка её толщины  $\Delta H$ , а при большем удалении от доменной стенки энтропия и добавочная теплоёмкость стремятся к своим постоянным значениям, определяемым (3). Кроме того, наличие ДС ведёт к уменьшению указанных величин и при  $z = 0$  (в середине ДС),  $C = S = 0$ . Естественно, что наличие множества доменных стенок также должно приводить к уменьшению тепловых характеристик плёнки.

Перейдём к нахождению локальной диэлектрической восприимчивости  $\chi$ . Имеющейся формулы для  $P_{\text{dw}}$  недостаточно для определения  $\chi$ . Для её нахождения необходимо получить выражение для производной поляризации по электрическому полю. Для этого продифференцируем обе части уравнения (4) по  $E$ . В результате получим дифференциальное уравнение для определения координатной зависимости  $\chi(z)$

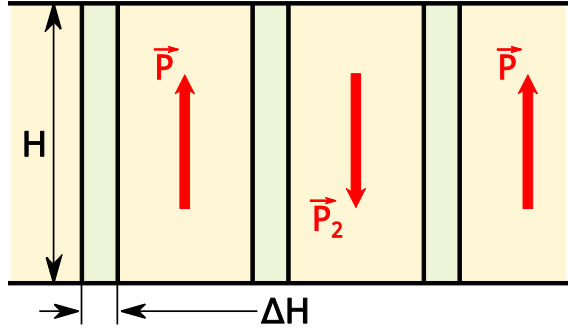


Рисунок 1. Распределение поляризации для модели Киттеля.

$$g \frac{d^2 \chi}{dx^2} = (a + 3bP^2) \chi - 1. \quad (6)$$

Нетрудно проверить, что его приближённое решение, которое при  $x, z \rightarrow \infty$  стремится к  $\chi_0$ , имеет вид

$$\chi(x) = \chi_0 + 3 \frac{\sqrt{2bg}}{2a} \frac{\partial^2 P_{dw}}{\partial x \partial a}. \quad (6)$$

После вычисления производных в (7) получаем окончательное выражение для локальной диэлектрической восприимчивости

$$\chi = \chi_0 \left( 1 + 3 \frac{z \operatorname{th} z - 1}{\operatorname{ch}^2 z} \right). \quad (7)$$

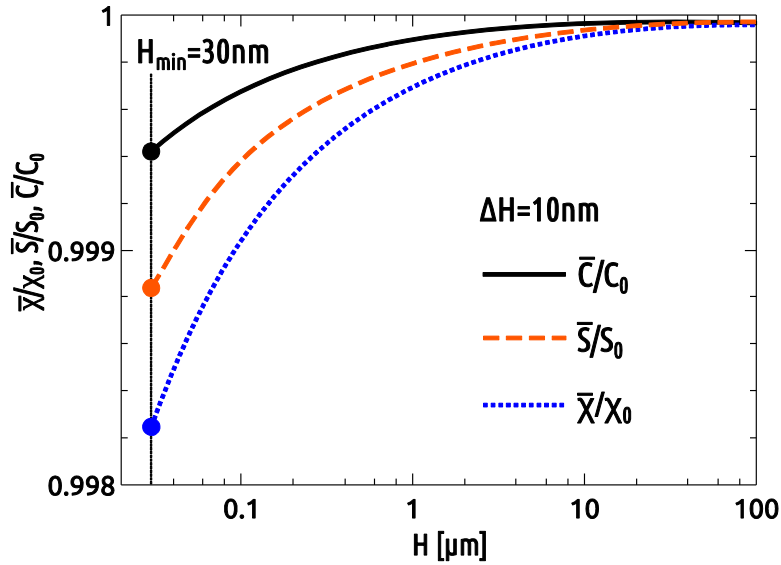
Отметим, что полученные выражения (5), (8) для локальных координатных зависимостей  $C, S, \chi$  являются универсальными: они зависят только от безразмерной координаты  $z$  и не зависят от отдельных параметров  $a, b, g$  сегнетоэлектрика.

Выведенные формулы (5), (8) для локальных значений исследуемых величин используем для нахождения их усреднённых значений  $\bar{C}, \bar{S}, \bar{\chi}$ . Будем предполагать, что имеется не одна ДС, а бесконечный набор параллельных друг другу стенок. Среднее расстояние между соседними стенками в обозначим через  $l$ , а безразмерный параметр  $\Delta H / l$  обозначим через  $\lambda = \Delta H / l$ . Влиянием ДС друг на друга будем пренебрегать. Это можно сделать в предположении, что толщина доменной стенки  $\Delta H$  много меньше расстояния между соседними ДС,  $\lambda \ll 1$ . Произведём усреднение по элементарной ячейке, заменив интегрирование по ней на интегрирование по всей прямой. В результате получаем следующие выражения для усреднённых величин

$$\bar{\chi} = \chi_0(1 - 3\lambda), \quad \bar{S} = S_0(1 - 2\lambda), \quad \bar{C} = C_0(1 - \lambda). \quad (8)$$

Полученное выражение (9) описывает зависимость средних значений величин  $\bar{\chi}, \bar{S}, \bar{C}$  от плотности доменов  $\lambda$ .

Так как плотность доменов зависит от толщины плёнки, то выведенные соотношения (9) могут быть использованы для нахождения зависимостей исследуемых величин от толщины плёнки. Зависимость плотности доменов  $\lambda$  от толщины доменной стенки  $\Delta H$  и толщины плёнки  $H$  вычислялась согласно модели Киттеля  $\lambda = \sqrt{\Delta H / H}$  [7]. Схематичное изображение распределения поляризации для модели Киттеля представлено на рисунке 1. В качестве примера был рассмотрен титанат бария с добавлением марганца. Результаты расчётов  $\bar{C}, \bar{S}, \bar{\chi}$  при  $\Delta H = 10 \text{ нм}$



**Рисунок 2.** Зависимости усреднённых значений диэлектрической восприимчивости  $\bar{\chi}$ , энтропии  $\bar{S}$  и теплоёмкости  $\bar{C}$  от толщины сегнетоэлектрической плёнки.

представлены на рисунке 2. Вычисления производились, начиная с минимальной толщина плёнки  $H_{\min} = 30\text{нм}$ .

### 3. Результаты и выводы

Значения исследуемых величин в бездоменном сегнетоэлектрике определяются коэффициентами Ландау-Гинзбурга  $a$  и  $b$ , а поправки к ним, вызванные существованием доменов, от этих коэффициентов не зависят. Иначе говоря, приведённые зависимости (9) носят универсальный характер и справедливы для всех сегнетоэлектриков, испытывающих фазовый переход второго рода. Заметим, что аналогичный результат имеет место для экстремального значения свободной энергии [8]. Зависимость от плотности доменных стенок  $\lambda$  всех величин  $\bar{\chi}, \bar{S}, \bar{C}$  является линейной. Вызвано это явление уменьшением локальных значений вышеперечисленных величин в ДС. Наиболее сильно меняется диэлектрическая восприимчивость, а наиболее слабо – теплоёмкость. Причём, наличие ДС ведёт к уменьшению диэлектрической восприимчивости, энтропии и добавочной теплоёмкости  $\bar{\chi}, \bar{S}, \bar{C}$ . Для восприимчивости и энтропии это легко предсказать из физических соображений. Поляризация в ДС обращается в 0 и меньше, чем вдали от неё. Следовательно, отклик поляризации на изменение электрического поля при наличии ДС будет меньше, что и ведёт к уменьшению восприимчивости. Энтропия, зависящая от электрического поля, в модели ЛГ пропорциональна квадрату поляризации. Значит, уменьшение поляризации в ДС ведёт также к уменьшению энтропии. Интересно отметить, что в малой окрестности ДС диэлектрическая восприимчивость является отрицательной величиной. Отсюда вытекает возможность существования веществ с отрицательной диэлектрической проницаемостью [9]. В то же время минимальное значение тепловых величин –  $C$  и  $S$  равно 0, т.е. данные величины не могут быть отрицательными даже при очень высокой плотности доменов.

При изучении зависимости свойств сегнетоэлектрических плёнок от их толщины следует принимать во внимание множество различных факторов [10]. Одним из определяющих является наличие упругих сил, возникающих при контакте плёнки с любыми веществами. Кроме того, необходимо принимать во внимание зависимость энергии диполя от расстояния до границы [11]. В данной работе исследована

зависимость только от плотности доменов и рассматривалась одномерная модель доменной стенки в сегнетоэлектрике. Реальные ДС представляют собой существенно более сложную структуру. Ввиду этого одной из ближайших задач описания сегнетоэлектриков является описания влияния  $90^\circ$  ДС и разработка простейшей модели для сегнетоэлектриков, испытывающих фазовый переход первого рода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (**проект № 19-79-10074**).

#### Список литературы

1. Xu R. et al. Stationary domain wall contribution to enhanced ferroelectric susceptibility //Nature communications. – 2014. – Т. 5. – №. 1. – P. 1-7.
2. Meng Q. et al. Velocity of domain-wall motion during polarization reversal in ferroelectric thin films: Beyond Merz's Law //Physical Review B. – 2015. – Т. 91. – №. 5. – P. 054104.
3. Starkov A. S., Starkov I. A. Domain wall motion in the electric field of a piezoforce microscope probe: the effect of curvature and geometry of the domain wall //Ferroelectrics. – 2019. – Т. 539. – №. 1. – P. 28-32.
4. Karmanenko S. et al. New approaches to electrocaloric-based multilayer cooling //Electrocaloric Materials. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2014. – P. 183-223.
5. Starkov A. S., Pakhomov O. V., Starkov I. A. Theoretical model for thin ferroelectric films and the multilayer structures based on them //Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2013. – Т. 116. – №. 6. – P. 987-994.
6. Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. – М.: Наука: Физматлит, 1995.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. Теоретическая физика //Т. VIII. М.: Наука. – 1992.
8. Morozovska A. N. et al. Interaction of a 180 ferroelectric domain wall with a biased scanning probe microscopy tip: Effective wall geometry and thermodynamics in Ginzburg-Landau-Devonshire theory //Physical Review B. – 2008. – Т. 78. – №. 12. – P. 125407.
9. Iniguez J. et al. Ferroelectric negative capacitance //Nature Reviews Materials. – 2019. – Т. 4. – №. 4. – P. 243-256.
10. Starkov A. S., Pakhomov O. V., Starkov I. A. Account for mutual influence of electrical, elastic, and thermal phenomena for ferroelectric domain wall modeling //Ferroelectrics. – 2013. – Т. 442. – №. 1. – P. 10-17.
11. Starkov I. A., Starkov A. S. The thickness dependence of dielectric permittivity in thin films //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2016. – Т. 741. – №. 1. – C. 012004.