

## بررسی لایه‌های فروالکتريک به وسیله مدل آیزینگ در يك ميدان عرضي

صابر فرجامي شايسته و محمدعلي سلیماني: دانشگاه گیلان

### چکیده

فیلم‌های فروالکتريک را با استفاده از مدل آیزینگ در يك ميدان عرضي، تحت تقریب میدان متوسط مورد بحث و بررسی قرار داده‌ایم. فیلم  $N$  لایه‌ای با تقارن مکعبی ساده و برهم‌کنش نزدیکترین همسایه را در نظر می‌گیریم، و چنان فرض می‌کنیم که قدرت تبادل شبه اسپین‌ها و میدان عرضي لایه‌های سطحی نسبت به لایه‌های کیه‌ای متفاوت باشد. ما با این مدل روابط واضحی برای دیاگرام‌های فاز، نیمرخ پارامتر نظم به دست می‌آوریم. در چنین فیلم‌هایی دمای کوری فیلم نسبت به دمای کوری کپه می‌تواند به هر مقدار بالاتر یا پایین‌تر منتقل شود. اگر قدرت تبدالی شبه اسپین‌های سطحی به اندازه کافی بزرگ باشد، حتی وقتی مقدار میدان عرضي بزرگتر از حالت بحرانی شود، هنوز گذار فاز به حالت فروالکتريک وجود دارد. در فیلم‌هایی با قطبش سطحی افزایش یافته و  $N_s \geq 2$  ماکزیم پارامتر نظم در لایه‌های مجاور بیرونی‌ترین لایه سطحی رخ می‌دهد.

### مقدمه

اثرات اندازه و سطح روی گذار فاز فیلم‌های نازک فروالکتريک مدتهاست که مورد بررسی واقع شده است، اما به دلیل تنوع مواد فروالکتريک و دشواری آماده‌سازی نمونه‌های نیک بلور با کیفیت بالا، تهیه گزارش‌های جامع و مفید سخت است. فروالکتريک‌های نوع پناسیم دی هیدروژن فسفات (KDP) موضوع مطالعه ماست. این نوع فروالکتريک‌ها را می‌توان به وسیله يك مدل شبه اسپینی به نام مدل آیزینگ در يك ميدان عرضي (TIM) بررسی کرد. اثرات سطوح روی دمای کوری و طیف برانگیخته موج شبه اسپین به وسیله «بلینک و زکس در ۱۹۷۴» [۱] و «کتام و همکاران در ۱۹۸۴» [۲] جستجو شده است و در اغلب این بحثها از سیستم نیمه متناهی استفاده کرده‌اند. تغییر شکل سطح، قدرت تبدالی سطح را نشان می‌دهد؛ اما درکارهای اخیر وابستگی دمای کوری به ضخامت (تعداد لایه‌های اتمی) يك فیلم نازک به خوبی با تغییر سطح و ثابت تبدالی و میدان عرضي، با استفاده از تئوری میدان متوسط [۳] و تئوری اثر میدان [۴] بررسی شده است. به عنوان مثال، خواص مغناطیسی فیلم‌های TIM روی يك شبکه مکعبی مرکز حجمی (BCC) به وسیله تئوری اثر میدان در

واژه‌های کلیدی: مدل آیزینگ، تقریب میدان متوسط، دیاگرام فاز و پارامتر نظم، دمای کوری، قدرت تبدالی، میدان عرضي.

۱۹۹۲ توسط ونگ تحقیق شده است [۵]. در این کارها فرض شده است که پارامترهای مدل (قدرت تبدلی و میدان عرضی)، تنها در خارجی‌ترین لایه‌های سطحی با مقادیر کپه‌ای تفاوت دارند. در اینجا بحث اصلی بررسی اثر تغییرات دمایی کوری روی گذار فاز و نیمرخهای قطبش یک فیلم نازک فروالکتريک است.

### ۱- مبانی تئوری و هامیلتونی مدل آیزینگ

یک فیلم فروالکتريک با شبه اسپین‌هایی را که روی شبکه‌ای مکعبی و ساده قرار گرفته و از  $N$  لایه اتمی در جهت محور  $Z$  تشکیل شده است در نظر می‌گیریم. سیستم را می‌توان به وسیله هامیلتونی آیزینگ در یک میدان عرضی، به شکل زیر توصیف کرد [۱]:

$$H = -\sum_i \Omega_i S_i^x - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i^z S_j^z \quad (1)$$

در اینجا  $S_i^x$  و  $S_i^z$  مولفه‌های عملگر اسپین  $\frac{1}{2}$  در جایگاه  $i$  ام هستند که قطبش موضعی  $P_i$  با متوسط گرمایی  $S_i^z$  متناسب است و  $\Omega_i$  میدان عرضی است که برای فروالکتريک‌هایی که دارای پیوند هیدروژنی هستند، توانایی یک پروتون به تونل زنی از وضعیتی به وضعیت دیگر را نشان می‌دهد، و  $J_{ij}$  توانایی تبادل بین شبه اسپین‌های مکانهای  $i$  ام و  $j$  ام است که  $i$  و  $j$  ز روی همه نقاط شبکه اعتبار دارند. فرض می‌کنیم  $\Omega_i$  برای لایه‌های اتمی سطحی  $J_s$  و در سایر جاها  $\Omega$  باشد و قدرت برهمکنش نزدیکترین همسایه برای هر دو شبه اسپین در لایه‌های سطحی  $J_s$  و در سایر جاها  $J$  باشد.

در شکل (۱) نمودار طرحوار قدرت تبدلی و میدان عرضی فیلم‌های با یک لایه سطحی (الف) و دو لایه سطحی (ب) نشان داده شده است،  $N_s$  تعداد لایه‌های سطحی در مرز و  $N$  تعداد کل لایه‌های فیلم را نشان می‌دهد.

خواص آماری هامیلتونی رابطه (۱) را با استفاده از تقریب میدان متوسط بررسی می‌کنیم. با مشتق‌گیری از متوسط حرارتی رابطه (۱) متوسط حرارتی شبه اسپینها  $R_i = \langle S_i \rangle$  به صورت رابطه زیر داده می‌شود [۲]:

$$R_i = \langle S_i \rangle = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_i^z}{|\varepsilon_i|} \tanh\left[\frac{|\varepsilon_i|}{2K_B T}\right] \quad (2)$$

که در اینجا  $\varepsilon_i$  میدان متوسطی است که روی اسپین  $i$  ام عمل می‌کند.

$$|\varepsilon_i| = [\Omega_i^2 + (\sum_j J_{ij} \langle S_j^z \rangle)^2]^{1/2} \quad (3)$$

برای یک فیلم نازک فروالکتريک با دو لایه سطحی متوسط حرارتی اسپین‌ها را از روابط زیر به دست می‌آوریم. برای لایه‌های سطحی داریم:

$$R_1 = \frac{4J_s R_1 + J_s R_2}{2L_1} \cdot \tanh\left[\frac{L_1}{2k_B T}\right] \quad (4)$$

$$R_2 = \frac{4J_s R_2 + J_s R_1 + J R_3}{2L_2} \cdot \tanh \frac{L_2}{2k_B T} \quad (5)$$

و برای لایه‌های توده‌ای

$$R_n = \frac{4J R_n + J R_{n-1} + J R_{n+1}}{2L_n} \cdot \tanh \frac{L_n}{2k_B T} \quad (6)$$

که در روابط فوق داریم.

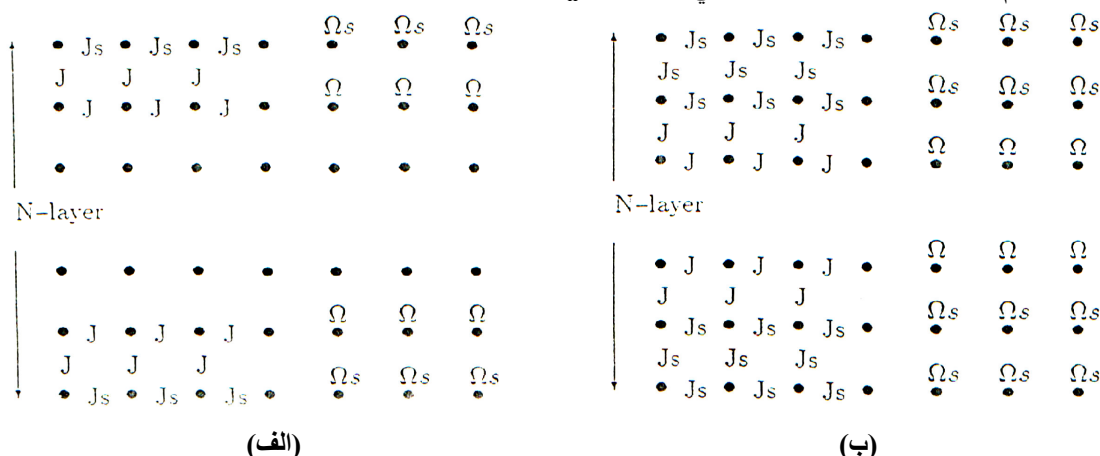
$$L_1 = \sqrt{\Omega_s^2 + (4J_s R_1 + J_s R_2)^2} \quad (7)$$

$$L_2 = \sqrt{\Omega_s^2 + (4J_s R_2 + J_s R_1 + J R_3)^2} \quad (8)$$

$$L_n = \sqrt{\Omega^2 + (4J R_n + J R_{n-1} + J R_{n+1})^2} \quad (9)$$

اغلب محاسبات بعدی برپایه، معادلات فوق، یا مشابه آنها، برای فیلم‌هایی با تعداد لایه‌های سطحی بیشتر از ۲

هستند. لازم به ذکر است که قطبش سطحی متناسب با  $R_n$  است.



شکل ۱ نمودار طرحوار قدرت تبادلی و میدان عرضی در (الف) مدل یک لایه سطحی (ب) دو لایه سطحی

## ۲ - دمایی کوری و دیاگرام‌های فاز

وقتی از دماهای پایین به دمایی کوری  $T_c$  نزدیک می‌شویم؛ متوسط حرارتی اسپین‌ها به صفر میل می‌کنند. از آنجا که جملات مرتبه بالاتر  $R_n$  سریعتر صفر می‌شوند، لذا در دمایی  $T_c$  تنها جملات خطی  $R_n$  را نگه می‌داریم. اگر روابط (۴) تا (۶) را برای  $T_c$  بنویسیم، به دستگاه معادلات زیر می‌رسیم.

$$\left(4 \frac{J_s}{J} - X_s\right) R_1 + \frac{J_s}{J} R_2 = 0 \quad (10)$$

$$\frac{J_s}{J} R_1 + \left(4 \frac{J_s}{J} - X_s\right) R_2 + R_3 = 0 \quad (11)$$

$$R_{n-1} + (4 - X) R_n + R_{n+1} = 0 \quad (12)$$

که در معادلات فوق

$$X = \frac{2\Omega}{J} \text{Coth}\left(\frac{\Omega}{2K_B T_c}\right) \quad (13)$$

$$X_s = \frac{2\Omega_s}{J} \text{Coth}\left(\frac{\Omega_s}{2K_B T_c}\right) \quad (14)$$

دمای کوری فیلم  $(J_s, \Omega_s, \Omega)$  را  $T_c$  می‌توان از این شرط که در دستگاه معادلات همگن برای داشتن جواب غیرصفر باید دترمینان ضرایب صفر شود، به دست آورد. با دنبال کردن عبارات می‌توان دمای کوری یک فیلم  $N$  لایه‌ای با تعداد لایه‌های سطحی متفاوت را به دست آورد.

برای یک لایه سطحی ( $N_s=1$ )

$$(X_s - \frac{4J_s}{J})B_{M-1} - B_{M-2} = 0 \quad (15)$$

و برای دو لایه سطحی ( $N_s=2$ )

$$[(X_s - \frac{4J_s}{J})^2 - (\frac{J_s}{J})^2]B_{M-2} - (X_s - \frac{4J_s}{J})B_{M-3} = 0 \quad (16)$$

در این معادلات برای فیلم‌هایی با تعداد لایه‌های زوج ( $M = \frac{N}{2}$ )

$$B_M = \frac{\text{Sinh}[(M+1)\Phi] - \text{Sinh}[M\Phi]}{\text{Sinh}\Phi} \quad (17)$$

و برای فیلم‌هایی با تعداد لایه‌های فرد ( $M = \frac{N+1}{2}$ )

$$B_M = 2\text{Cosh}[M\Phi] \quad (18)$$

که در این روابط داریم:

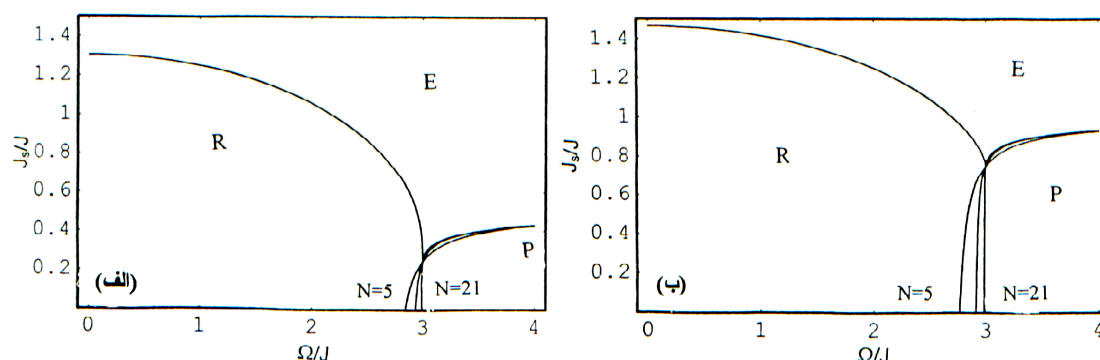
$$\text{Cosh}\Phi = \frac{X-4}{2} \quad (19)$$

وقتی  $X-4 < 2$  باشد معادلات فوق هنوز حفظ می‌شوند؛ اما توابع هیپربولیک به توابع مثلثاتی تبدیل می‌شوند. به منظور به دست آوردن دیدی کلی از دیاگرام‌های فاز رهیافت سارمنتو و تاکر در ۱۹۹۳ را دنبال می‌کنیم [۴].

دیاگرام فاز را در صفحه  $(\frac{J_s}{J}, \frac{\Omega}{J})$  برای  $N_s$  و  $\frac{\Omega_s}{J}$  مختلف به صورت پارامتری رسم می‌کنیم. برای تشخیص سه ناحیه دیاگرام‌های فاز، فاز پارالکتريک را با  $P$ ، فاز فروالکتريک با قطبش سطحی کاهش یافته را با  $R$  که در این حالت  $T_c(\text{film}) < T_c(\text{bulk})$  و فاز فروالکتريک با قطبش سطحی افزایش یافته را با  $E$  که در این حالت  $T_c(\text{film}) > T_c(\text{bulk})$  نشان می‌دهیم. نمودارهای دیاگرام فاز به ازای  $T=T_c$  و برای تعداد لایه‌های سطحی  $N_s$  مختلف از معادلات (۱۵) و (۱۶) به دست می‌آیند. این نمودارها دارای دو شاخه هستند. شاخه اول که مرز میان  $R$  و  $E$  و مستقل از ضخامت فیلم (تعداد لایه‌های اتمی) است، به ازای  $x=6$  و

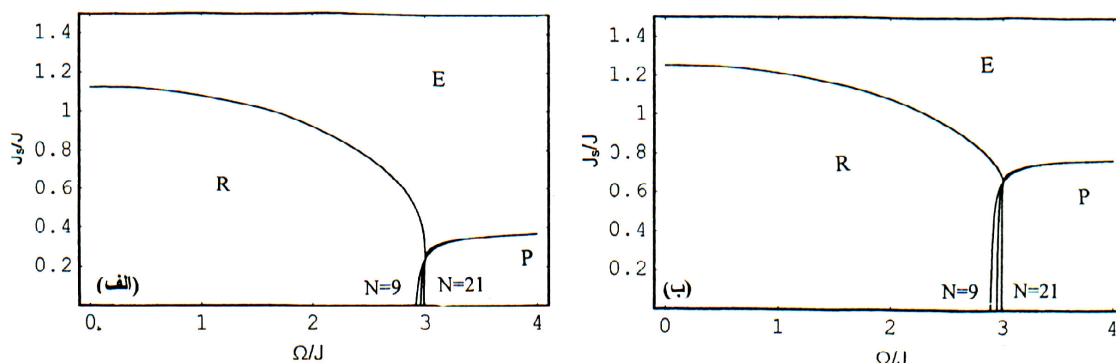
مستقل از  $N$  می‌شوند. بنابراین مرز  $R/E$  مستقل از ضخامت فیلم است؛ در حالی که مرز  $R/P$  وابسته به ضخامت فیلم است و با افزایش ضخامت به سمت ناحیه  $p$  جا به جا می‌شود.

شکل (۲) دیاگرام‌های فاز فیلم‌هایی با یک لایه سطحی ( $N_s=1$ ) را برای دو مقدار متفاوت  $\Omega_s/J$  را نشان می‌دهد. به منظور بحث در این منحنی‌ها معادله هامیلتونی (۱) را فراخوانی می‌کنیم. میدان تونلی  $\Omega$  اساساً یک عامل بی‌نظمی در سیستم است. از این رو چنانکه  $\Omega$  افزایش می‌یابد، دمای کوری  $T_c$  کم می‌شود؛ به طوری که برای  $\frac{\Omega}{J} = 3$  دمای کوری صفر خواهد شد. پس با توجه به اثر میدان تونلی در ناحیه  $\Omega > \Omega_s$  نظم سطحی بهتر از نظم کپه است و برای  $\Omega < \Omega_s$  برعکس با بزرگ شدن  $\frac{J_s}{J}$  نظم سطحی بهتر می‌شود، به طوری که اگر  $\frac{J_s}{J}$  به اندازه کافی بزرگ شود، اثر کاهش تعداد مختصات در لایه سطحی را جبران می‌کند.



شکل ۲. دیاگرام‌های فاز در صفحه  $(\Omega_s/J, J_s/J)$  برای فیلم‌هایی با یک لایه سطحی ( $N_s=1$ ) که در آن مربوط به فاز  $R$  گاهش یافته  $(T_c(\text{film}) < T_c(\text{bulk}))$  و  $E$  مربوط به فاز افزایش یافته  $(T_c(\text{film}) > T_c(\text{bulk}))$  و  $P$  فاز پارالکترونیک است. (الف)  $\Omega_s/J=1$  (ب)  $\Omega_s/J=2$

افزایش تعداد لایه باعث جا به جایی مرز  $R/P$  به سمت ناحیه پارالکترونیک می‌شود. در شکل (الف-۲) برای  $\Omega$  های کوچک مقدار  $\frac{J_s}{J}$  در مرز  $R/E$  به گونه‌ای است که کاهش تعداد مختصات در لایه سطحی و همچنین کوچکی  $\Omega_s$  را برآورد می‌کند. با افزایش  $\Omega$  و در نتیجه کاهش  $T_c(\text{bulk})$ ، مرز  $R/E$  به سمت مقادیر کوچک  $\frac{J_s}{J}$  جابجا می‌شود و برآمدگی جزئی آن از این حقیقت که  $\Omega_s$  ثابت نگه داشته شده ناشی می‌شود، در شکل (ب-۲) دیده می‌شود که برای  $\Omega$  های کوچک با بزرگ شدن  $\Omega_s$ ، مقدار  $\frac{J_s}{J}$  برای گذار  $R/E$  افزایش می‌یابد. همانطور که انتظار می‌رود، افزایش  $\Omega_s$  باعث کاهش نظم سطحی شده و در نتیجه تمام منحنی‌های مرز  $R/E$  به سمت مقادیر بزرگتر  $\frac{J_s}{J}$  جا به جا می‌شود. نمودارهای مربوط به فیلم‌های دو لایه سطحی در شکل (۳) نشان داده شده است. با مقایسه با شکل (۲) از آنجا که تعداد لایه‌های سطحی کسر بزرگتری از حجم کل فیلم را تشکیل می‌دهند، منحنی‌های مرز به سمت مقادیر کوچکتر  $\frac{J_s}{J}$  حرکت می‌کنند.



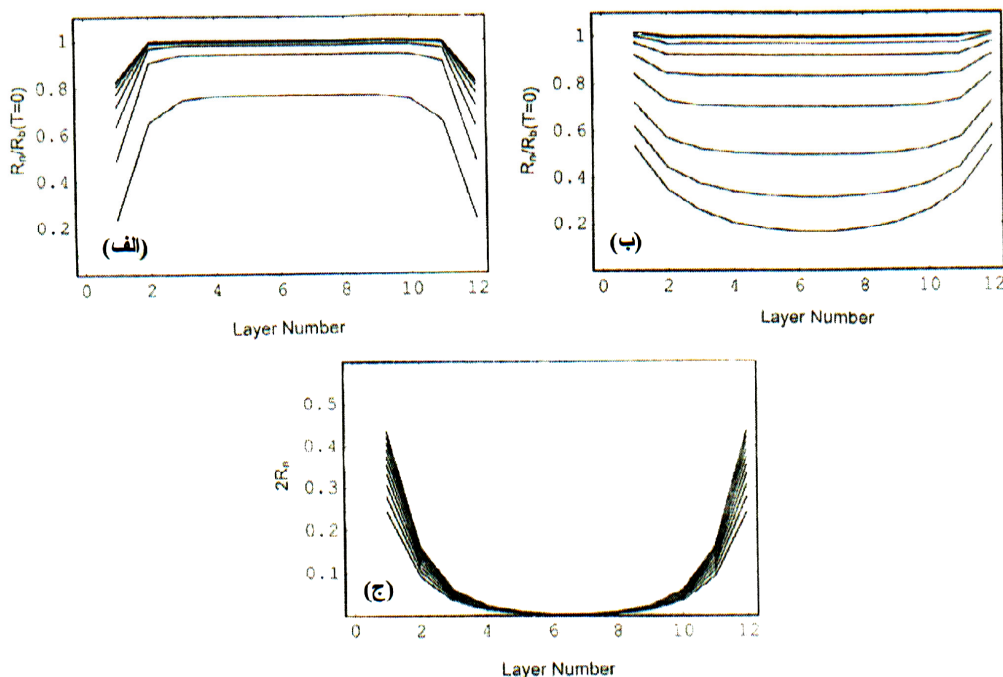
شکل ۳. دیاگرام‌های فاز در صفحه  $(\Omega_s/J, \Omega/J)$  برای فیلم‌های با دو لایه سطحی  $(N_s = 2)$ . (الف)  $\Omega_s/J = 1$  (ب)  $\Omega_s/J = 2$

### ۳ - بررسی نیمرخ‌های قطبش در لایه‌های نازک فروالکتريک

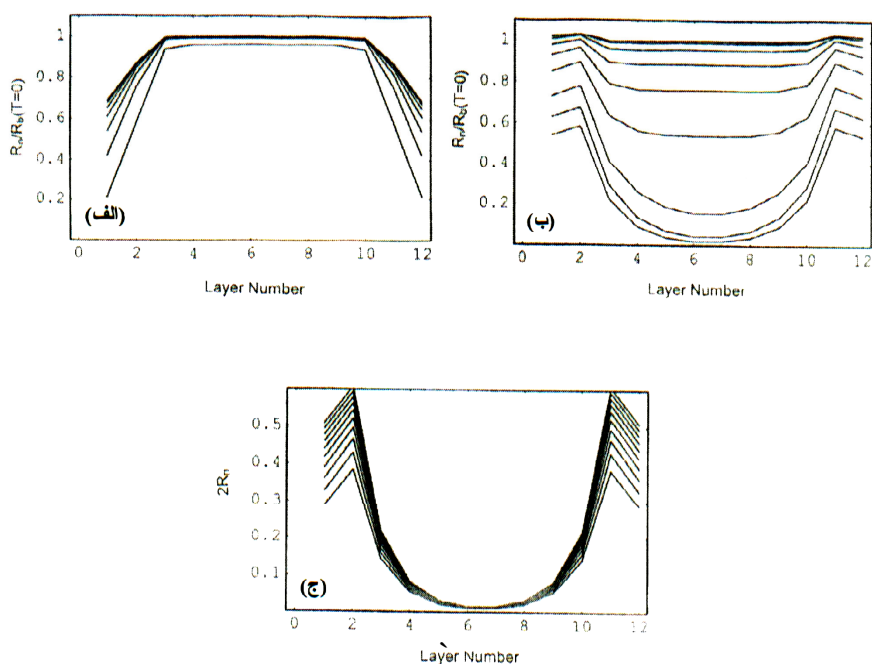
مقدار موضعی قطبش در فیلم‌های فروالکتريک با کمیت بدون بُعد  $R_n$  که در معادله (۲) تعریف شده، متناسب است و معادلات (۴) تا (۹) را برای  $N_s = 2$  برآورد می‌کند. این معادلات را می‌توان به طور عددی حل کرده و نمودارهای  $R_n$  بر حسب  $n$  را رسم کرد. این جواب‌ها معادل منفصل نیمرخ‌های پارامتر نظم هستند، که از تئوری پیوستگی کتام و همکارانش [۵] در ۱۹۸۴ و تیلی [۶] در ۱۹۹۳ به دست آمده‌اند. برای رسم نیمرخ‌های قطبش به روش عددی، حل تقریبی معادلات (۴) تا (۹) را از طریق الگوریتم نیوتون - رافسون به دست می‌آوریم. در این روش شروع حل در پایینترین دم حدس زده می‌شود و متعاقباً در دمایی داده شده حل خود سازگاری از دمایی پیشین به دست می‌آید. تغییرات دما را به صورت نسبت  $\frac{T}{T_c(film)}$  در نظر می‌گیریم.

شکل (۴) نیمرخ‌های قطبش را برای یک فیلم دوازده لایه‌ای و برای  $N_s = 1$  (فیلم‌هایی با یک لایه سطحی) نشان می‌دهد هر سه نمودار برای  $\frac{\Omega_s}{J} = 1$  که مربوط به دیاگرام فاز (۲-الف) می‌شود، رسم شده‌اند. پارامترهای نمودار (۴-الف) مربوط به نقطه‌ای در ناحیه R (قطبش سطحی کاهش یافته) دیاگرام فاز شکل (۲-الف) است، با توجه به شکل (۴) قطبش در سطح فیلم در همه دماها به پایین منحرف شده است. انحناي قطبش مرکز فیلم تنها در نزدیکی دمایی کوری قابل تشخیص است. نمودار (۴-ب) برای نقطه‌ای در ناحیه E (قطبش سطحی افزایش یافته) دیاگرام فاز است، که مقدار  $R_n$  در نزدیکی سطح افزایش یافته است. نمودار (۴-ج) نیز برای نقطه دیگری در ناحیه E دیاگرام فاز که در آنجا  $\frac{\Omega}{J} > 3$  است، رسم شده است، که در این مورد در کپه فاز پارالکتريک محسوس است. اثر افزایش تعداد لایه‌های سطحی باعث انتقال ماکزیمم قطبش به زیر لایه‌های  $n=2$  و  $n=11$  می‌شود. کاهش قطبش در لایه‌های سطحی  $n=1$  و  $n=12$  مربوط به اثر کاهش تعداد مختصات در سطح است. در فیلم‌های با دو لایه سطحی انحناي قطبش مرکز فیلم از مقادیر توده‌ای بیشتر است. مشاهده می‌شود و  $R_n$  تنها در نزدیکی سطوح مقدار قابل توجهی دارد. نمودارهای مربوط به حالت دو لایه سطحی  $N_s = 2$  در شکل (۵) نشان

داده شده است. تفاوت شکل (۵) با شکل (۴) بیشتر در منحنی ناحیه E (شکل ۵-الف و ب) منعکس است.



شکل ۴. نیمرخ‌های پارامتر نظم  $R_n$  بر حسب  $n$  برای یک فیلم دوازده لایه ای با  $N_s=1$  که پارامترها به صورت (الف)  $J_g/J=0.5, \Omega_g/J=1$ , (ب)  $J_g/J=1, \Omega_g/J=1$  و (ج)  $J_g/J=1.5, \Omega_g/J=1$  است. در (الف) و (ب)  $R_0$  مقدار  $R$  برای مواد کیه ای در دمای صفر است و در (ج) محور قائم  $2R_n$  است. منحنی‌ها مربوط به نسبت دماهای  $0.9$  و  $0.8$  و غیره  $(\frac{T}{T_c(film)})$  است. پائین‌ترین منحنی مربوط به بالاترین نسبت دما است.



شکل ۵. نیمرخ‌های پارامتر نظم و  $R_n$  بر حسب  $n$  برای فیلم‌های دوازده لایه‌ای  $N_s=2$  که پارامترهای شکل‌های (الف، ب و ج) همان پارامترهای شکل (۴) است

### نتیجه گیری

ما تئوری میدان متوسط را برای فیلم‌های نازک فروالکتريک که با استفاده از مدل آیزینگ توصیف شده‌اند، بسط داده‌ایم و عبارات کلی دمای کوری را برای پارامترهای مختلف مدل به دست آورده‌ایم. در اینجا مشاهده می‌شود که دیاگرام‌های فازدارای سه ناحیه هستند. فاز فروالکتريک با قطبش سطحی کاهش یافته  $R$ ، فاز فروالکتريک با قطبش سطحی افزایش یافته  $E$  و فاز پارالکتريک که مرزی بین  $R$  و  $E$  مستقل از ضخامت فیلم است. اما مرز بین فاز فروالکتريک و پارالکتريک وابسته به ضخامت است و با افزایش ضخامت به سمت ناحیه پارالکتريک جا به جا می‌شود. وقتی قدرت تبادل سطحی خیلی قوی است، حتی جایی که هیچ گذار فاز کپه‌ای وجود ندارد هنوز گذار فاز در فیلم‌ها دیده می‌شود. برای فاز فروالکتريک با قطبش سطحی کاهش یافته همواره قطبش در سطح به سمت پایین خمیده می‌شود و همانطور که تعداد لایه‌های سطحی افزایش می‌یابد قطبش لایه‌های داخلی‌تر به پایین خمیده می‌شود. برای فاز فروالکتريک با قطبش سطحی افزایش یافته در فیلمی با یک لایه سطحی ماکزیمم قطبش در خارجی‌ترین لایه سطحی دیده می‌شود، اما وقتی که تعداد لایه‌های سطحی بیشتر از یکی می‌شود این ماکزیمم قطبش به لایه دوم منتقل می‌شود. دلیل آن رقابت تعداد مختصات و قدرت تبدالی شبه اسپین‌ها است.

### تشکر و قدر دانی

بدینوسیله از زحمات جناب آقای دکتر نجفی معاونت محترم پژوهشی دانشکده علوم در رابطه با پی‌گیری‌های لازم جهت تهیه امکانات برای انجام تحقیقات تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

### مراجع

1. R. Blinc and B. Zeks, Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectris (Amsterdam: North-Holland) (1974).
2. M.G. Cottam, D. R. Tilley and B. Zeks, J.Phys. C: Solid State Phys. Vol.17, (1984) 1793.
3. H. K. Sy, J.Phys.: Condens. Matter 5, (1993) 1213
4. E. F. Sarmiento and J.W. Tucker, J.Magen.Magen.Mater.118, (1993) 133.
5. Wang Xuan-Zhang, Jian Xiv-Ye and Wang Jaing-Jv, J. Phys.:Condens.Matter 4 (1992) 3651.
6. D.R. Tilley, Ferroelectric Ceramics de N Setter and E L Colla (Basel: Birkhauser) (1993)163.