

формируется, как показано в работе [3], в результате смешения неидеальных газов, каковыми являются пары воды и сухой атмосферный воздух, и связанного с этим выделения тепла. Вследствие этого увеличение испарения влечет за собой рост инверсии температуры.

Указанная зависимость хорошо согласуется с результатами измерений в штле-вую погоду при сплошной облачности (рисунок, в, з), когда перепад температуры в слое инверсии составляет в среднем 0,8 К днем и почти полностью исчезает ночью, а плотность потока q_2 равна 190 и 130 Вт/м² соответственно. Это, по-видимому, связано с увеличением влажности воздуха, происходящим обычно при сильной облачности и вызывающим, таким образом, уменьшение потока тепла на испарение.

При сильном ветре ($V_{\text{вет}} > 5$ м/с) в безоблачную погоду вследствие интенсивно-го динамического перемешивания слоев воздуха проявлялась тенденция к выравнива-нию температурного профиля (рисунок, д, е). Однако полного исчезновения инверсии не отмечено ни в одной серии измерений. В этом случае, вероятно, возрастание влия-ния динамического перемешивания компенсировалось увеличением потока тепла из моря в атмосферу, плотность которого доходила до 520 Вт/м² днем и 310 Вт/м² ночью. В пасмурную погоду при ветре более 3 м/с картина распределения температуры (ри-сунок ж, з) существенно не отличалась от предыдущей, хотя инверсия была более сильной, что можно объяснить несколько меньшими скоростями ветра.

Таким образом, на основании натуральных наблюдений, проведенных в августе 1984 г. на Черном море, можно сделать следующие выводы: в открытом море между горизонтами 0,2 и 0,4 м над морской поверхностью имеет место устойчивое инвер-сионное распределение температуры, причем величина разности температур в слое ин-версии возрастает с ростом суммарного потока тепла от моря в атмосферу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Андреев Е. Г., Хунджуа Г. Г. Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон., 1975, № 1, с. 54. [2] Скорохватов Н. А., Андреев Е. Г., Хунджуа Г. Г. Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон., 1978, 19, № 1, с. 36. [3] Хунджуа Г. Г., Анд-реев Е. Г. ДАН СССР, 1980, 255, с. 829.

Поступила в редакцию
11.03.85

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1985, Т. 26, № 6

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 539.2.537.226

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ОДНООСНОМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

Б. А. Струков, А. В. Давтян, Е. Л. Соркин, В. Т. Калинин

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

В настоящее время понимание основных закономерностей критиче-ского поведения кристаллов вблизи точек структурных фазовых пере-ходов является достаточно полным, по крайней мере для случая одно-осных сегнетоэлектриков, где дальнедействующие кулоновские силы яв-ляются определяющим взаимодействием, приводящим к фазовому пре-ращению. Для таких кристаллов сейчас вряд ли можно отыскать яв-ления, не находящие адекватного объяснения в феноменологической теории.

Поэтому представляется естественным расширить область исследо-ваний обращением к неравновесным условиям, связанным, например, со стационарным переносом тепла через кристалл при наличии в по-следнем температурных градиентов. В этом случае, в принципе, воз-можны новые эффекты: возникновение электрической поляризации в центросимметричной фазе ($T > T_K$) [1—3], смещение точки фазового перехода [4], «размытие» фазового перехода и т. д. — явления, для интерпретации которых необходимо использовать методы неравновес-

ной термодинамики. Кроме того, в ряде практических применений кристалл находится в существенно неравновесных условиях, и представляют интерес «действующие», т. е. эффективные, значения его термодинамических характеристик. Следует отметить, что ранее систематических исследований в этом направлении не проводилось.

В данной работе были поставлены следующие задачи: на модельных одноосных сегнетоэлектрических кристаллах исследовать характер изменения основных макроскопических свойств — диэлектрической проницаемости и электрической поляризации при переходе от равновесных условий к неравновесным. В качестве объекта был выбран кристалл триглицинсульфата (ТГС) $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, равновесные термодинамические свойства которого достаточно хорошо изучены [5, 6]. Кристалл имеет фазовый переход II рода при температуре $49,1^\circ\text{C}$ с изменением симметрии $2/m \rightarrow 2$, т. е. является одноосным собственным сегнетоэлектриком. Эксперименты проводились на образце весьма высокого качества, равновесные параметры которого вблизи T_K с большой точностью соответствовали «классическим» зависимостям

$$P_c^2 = -\frac{\alpha}{\beta} (T_K - T) \quad (1)$$

для спонтанной поляризации и

$$\varepsilon^{-1} = \frac{\alpha}{4\pi} (T - T_K) \quad (2)$$

при $T > T_K$ для обратной диэлектрической проницаемости. Для $T < T_K$ диэлектрическая проницаемость также следовала закону Кюри — Вейса в соответствии с предсказаниями термодинамической теории; при этом коэффициенты разложения термодинамического потенциала кристалла по четным степеням поляризации оказались равными

$$\alpha = 3,44 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}, \quad \beta = 5,27 \cdot 10^{-10} \text{ ед. СГС}, \quad \gamma = 1,68 \cdot 10^{-18} \text{ ед. СГС}$$

в хорошем согласии с литературными данными [5].

Экспериментальная установка позволила исследовать свойства кристаллов как в равновесных условиях, так и при поддержании на образце объемом $1 \div 2 \text{ см}^3$ стационарного температурного режима в пределах $0,01 \div 10 \text{ К/см}$ в интервале температур $20 \div 80^\circ\text{C}$. Образец помещался между двумя массивными медными блоками, температура каждого из которых измерялась платиновым термометром сопротивления; один из блоков находился в тепловом контакте с ширмой — тепловым экраном. Аналоговые регуляторы температуры поддерживали температуру медных блоков и ширмы с точностью $5 \cdot 10^{-4} \text{ К}$. Стационарность условий и постоянство градиента температуры контролировались системой медь-константановых термопар. В равновесных условиях температуры медных блоков и ширмы были одинаковы; задание температурного градиента осуществлялось нагревом одного из медных блоков. В режиме автоматического регулирования температурные условия в термостате поддерживались неизменными в течение 8 и более часов.

Диэлектрическая проницаемость измерялась прецизионным логарифмическим мостом фирмы «Сюлливан» на частоте 10^4 Гц при напряженности электрического поля $0,5 \text{ В/см}$ вдоль полярной оси кристалла Y ; температурный градиент создавался как вдоль этой же оси, так и в перпендикулярном направлении — вдоль оси Z .

Поляризация кристалла определялась статическим методом; измерялся статический электрический заряд, возникающий на конденсаторе с емкостью C_0 , соединенном последовательно с образцом ($C_0 \gg C_K, C_N$ —

емкость кристалла). Применялся метод статических петель гистерезиса; заряд, соответствующий меняющейся по объему кристалла поляризации, определялся путем экстраполяции зависимости $P(E)$ к значению $E=0$.

Если допустить, что в неравновесных условиях реализуется квазиравновесное распределение термодинамических параметров по объему кристалла (т. е. имеется однозначное соответствие температура — координата — параметр), то легко показать, что эффективная диэлектрическая проницаемость образца вдоль полярной оси может быть представлена в виде

$$\epsilon_{\text{eff}} = \begin{cases} (T_2 - T_1) \left(\int_{T_1}^{T_2} [\epsilon(T)]^{-1} dT \right)^{-1} & \text{при } P_c \parallel \frac{dT}{dt} \mathbf{n}, \\ (T_2 - T_1)^{-1} \int_{T_1}^{T_2} \epsilon(T) dT & \text{при } P_c \perp \frac{dT}{dt} \mathbf{n}, \end{cases} \quad (3a)$$

$$(36)$$

где \mathbf{n} — единичный вектор в направлении вектора градиента температуры, а T_1, T_2 — температуры торцов кристалла.

Эффективная поляризация (равная плотности связанного заряда на торцах кристалла, перпендикулярных полярной оси) определялась как

$$P_c^* = v^{-1} \int_v P_c dv. \quad (4)$$

Наиболее интересна ситуация, когда $T_1 < T_K < T_2$, т. е. образец представляет собой двухфазную систему. С учетом (1) из (4) получаем для этого случая

$$P_c^* = \frac{2}{3} \frac{(\alpha/\beta)^{1/2}}{(T_2 - T_1)} (T_K - T_1)^{3/2}. \quad (5)$$

На рис. 1 представлены рассчитанные в соответствии с (36) зависимости эффективной диэлектрической проницаемости от средней температуры образца ($T = (T_2 - T_1)/2$) при различных значениях и направлениях градиента температуры на образце, а на рис. 2 — определенная в соответствии с (5) плотность связанного заряда в функции T_1 — температуры «холодного» торца кристалла. Характер влияния температурного градиента на величину ϵ зависит от того, каким образом ориентированы друг относительно друга полярная ось и вектор градиента температуры. Естественно, что это связано с различной ориентацией слоев кристалла с $\epsilon = \text{const}$ относительно вектора спонтанной поляризации.

Сравним зависимости, представленные на рис. 1 и 2, с экспериментальными результатами. На рис. 3 приведены экспериментальные данные для диэлектрической проницаемости. Когда вектор градиента температуры перпендикулярен P_c , имеется качественное различие между расчетными и экспериментальными кривыми: на экспериментальных кривых даже при значительных градиентах температуры четко выражены максимумы, отсутствующие на расчетных кривых. Отметим, что, когда вектор градиента температуры направлен вдоль полярной оси, экспериментальные и расчетные кривые весьма близки.

Температурная зависимость эффективной спонтанной поляризации кристалла ТГС представлена на рис. 4; крайняя правая кривая отвечает равновесной ситуации и показывает температурный ход спонтан-

ной поляризации кристалла. Эти зависимости оказываются одинаковыми для различных ориентаций векторов P_c и p . Видно, что по мере увеличения градиента температуры зависимость $P_c(T_1)$ смещается в

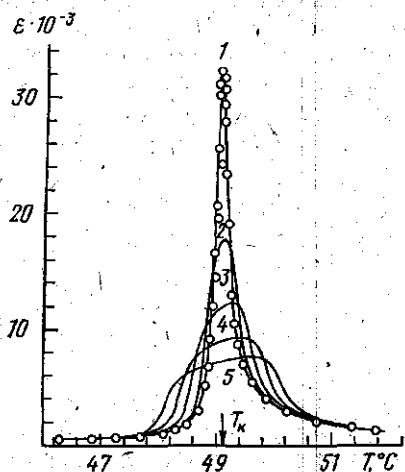


Рис. 1. Температурная зависимость эффективной диэлектрической проницаемости кристалла ТГС, рассчитанная в соответствии с уравнением (36) при градиенте температур, направленном вдоль оси Z : dT/dl (К/мм) = 0 (1); 0,038 (2); 0,076 (3); 0,114 (4) и 0,152 (5). Равновесная кривая 1 — экспериментальная

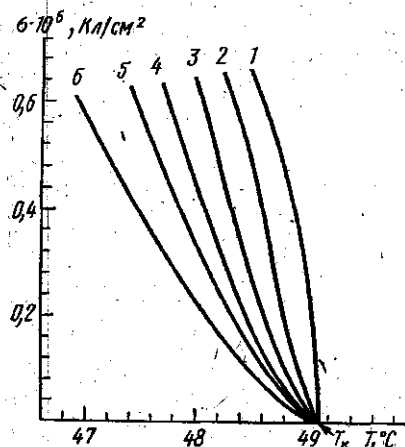


Рис. 2. Температурная зависимость плотности связанного заряда на границах образца, перпендикулярных полярной оси, рассчитанная в соответствии с уравнением (5), для значений градиента температуры dT/dy (К/мм) = 0 (1); 0,04 (2); 0,07 (3); 0,10 (4); 0,14 (5) и 0,4 (6). По оси абсцисс $T=T_1$ — температура «холодного» торца образца

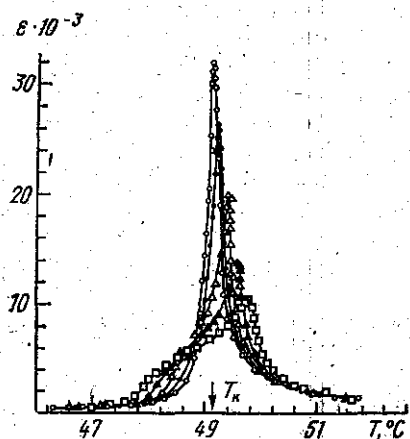


Рис. 3. Температурная зависимость эффективной диэлектрической проницаемости кристалла ТГС при градиенте температур, направленном вдоль оси Z : dT/dl (К/мм) = 0 (○); 0,038 (●); 0,076 (△); 0,114 (▲) и 0,152 (□)

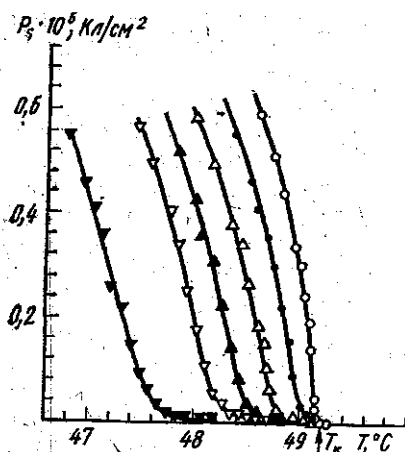


Рис. 4. Температурная зависимость эффективной поляризации кристалла ТГС для значений градиента температуры dT/dy (К/мм) = 0 (○); 0,04 (●); 0,07 (△); 0,10 (▲); 0,14 (▽) и 0,21 (▼)

сторону более низких температур, как это следует из (5); однако сравнение с расчетными кривыми (см. рис. 2) показывает, что рост величины P_c с понижением температуры происходит гораздо медленнее, чем это можно ожидать исходя из (3). Возможной причиной отмеченных расхождений можно было бы считать тенденцию к распаду макроскопической поляризации кристалла в условиях, когда $T_1 < T_K < T_2$ и плоскость $T = T_K$ находится внутри кристалла. Однако измерение эффективной поляризации кристалла в поле $E = 200$ В/см, заведомо приводящем образец, находящийся при температуре $T = T_1$, в монодоменное состояние, не намного уменьшает расхождение экспериментальных и расчетных данных.

Мы можем, таким образом, констатировать, что для описания поляризации кристалла, находящегося в неравновесных условиях, неприменимы соотношения, в основе которых лежит предположение о квазиравновесном распределении величины поляризации в объеме кристалла при наличии стационарного потока тепла, связанного с градиентом температуры. Нельзя исключить также и возможность относительной устойчивости доменной структуры кристалла в таких неравновесных условиях по отношению к приложенному внешнему электрическому полю: огромное значение диэлектрической проницаемости кристалла в той его части, где $T \sim T_K$, может существенно уменьшить действующее электрическое поле. В результате даже когда к кристаллу приложено достаточно высокое электрическое напряжение, макроскопическая поляризация возникает не при $T = T_K$, а при более низкой температуре — в той части кристалла, где диэлектрическая проницаемость уже мала, а электрическое поле велико и достаточно для поляризации кристалла. Из рис. 4 следует также, что при наличии температурного градиента остаточная электрическая поляризация кристалла возникает, когда плоскость, разделяющая в кристалле две фазы, приближается к середине образца.

Наши эксперименты показали, что температурный градиент вызывает электрическую поляризацию кристалла ТГС и в случае, когда весь образец находится в высокотемпературной centrosимметричной фазе, — эффект, который обсуждался в работах [1—3] и впервые обнаружен в сегнетоэлектрических кристаллах с размытым фазовым переходом [7, 8]. Эффект (мы будем называть его электротермоградиентным) должен быть заметным в веществах с большой диэлектрической проницаемостью, т. е. в сегнетоэлектриках вблизи точки фазового превращения II рода. Таким образом, высококачественные кристаллы ТГС могут быть модельными объектами для обнаружения и изучения этого эффекта.

Эксперимент проводился следующим образом. Кристалл ТГС выдерживался при температуре $T > T_K$ в течение 2—3 ч и затем доводился до температуры $T_K + \Delta T$, где ΔT варьировалось в пределах $0,1 \div 1,0$ К. Далее один из торцов образца нагревали так, что в кристалле создавался градиент температуры. При этом происходило изменение статического заряда на гранях кристалла, причем знак заряда менялся при изменении знака градиента температуры. Отсутствие пироэлектрического эффекта контролировалось дополнительно: нагрев кристалла как целого не приводил к изменению статического заряда на образце.

На рис. 5, а показана зависимость величины поляризации кристалла от градиента температуры в образце для различных исходных температур эксперимента $T_K + \Delta T$. Видно, что вблизи T_K эффект максимален, а зависимость $P(dT/dy)$ нелинейна; с ростом температуры эффект уменьшается, а в зависимости $P(dT/dy)$ имеется тенденция к линейари-

зации. Если записать уравнение электротермоградиентного эффекта в виде

$$\Delta P_i = b_{ij} \frac{dT}{dx_j}, \quad (6)$$

то в нашем случае $i, j=2$ и константа b_{22} может быть определена из рис. 5, а. Очевидно, что она сильно зависит от температуры (см. рис. 5, б), уменьшаясь по мере удаления исходной температуры эксперимента от точки фазового перехода. Сравнивая зависимость $b_{22}(T)$ с аналогичной зависимостью диэлектрической проницаемости кристалла ТГС, мы установили, что величина

$$b_{22}^* = b_{22}/\chi_{22} \quad (7)$$

от температуры зависит весьма слабо ($\chi_{22} = \epsilon_{22}/(4\pi)$ — диэлектрическая восприимчивость кристалла). Для кристаллов ТГС $b_{22}^* = 5,6 \cdot 10^{-13} \text{ Кл/К}\cdot\text{см}$, и эта величина является, очевидно, «истинной» по-

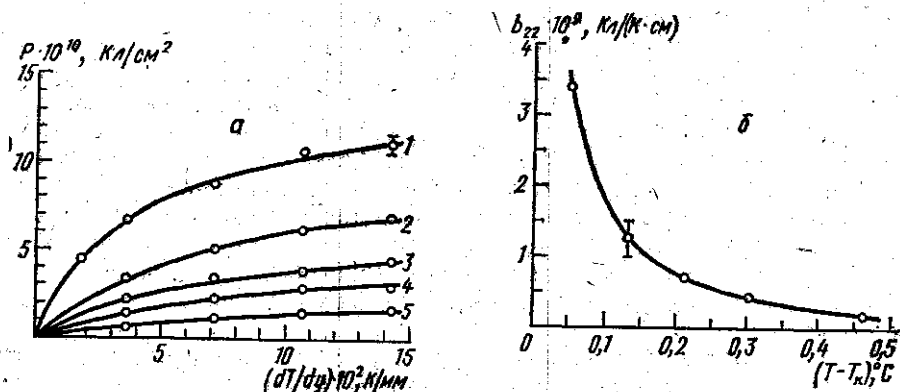


Рис. 5. а — Зависимость эффективной поляризации кристалла ТГС от градиента температуры вдоль полярной оси для следующих значений исходной температуры ($^{\circ}\text{C}$): 49,17 (1); 49,25 (2); 49,33 (3); 49,42 (4); 49,58 (5). б — Температурная зависимость величины $b_{22} = d(\Delta P_2)/d(dT/dy)$ для кристалла ТГС

стоянной электротермоградиентного эффекта. Электрическое поле, эквивалентное возникающей поляризации, не зависит, следовательно, от температуры, а определяется только величиной градиента температуры, создаваемого в кристалле. Несмотря на сравнительно небольшую величину ($\sim 0,3 \text{ В/см}$ для градиента $dT/dy \approx 1 \text{ К/см}$), это поле может обусловить ряд важных физических эффектов. В частности, при быстром охлаждении массивных образцов сегнетоэлектрических кристаллов с переходом через точку Кюри возникающие значительные температурные градиенты могут определить величину и направление спонтанной поляризации кристалла в полярной фазе. Это явление может быть использовано для направленного получения заданных доменных конфигураций в кристаллических и керамических сегнетоматериалах.

Суммируя кратко полученные результаты, отметим наиболее существенные моменты проделанной работы:

1. Создана экспериментальная установка, позволяющая моделировать стационарные неравновесные условия в кристаллах сегнетоэлектриков путем создания температурных градиентов.

2. Проведены исследования основных термодинамических характеристик модельного сегнетоэлектрического кристалла (ТЭС) в неравновесных условиях и установлены определенные отклонения от квазиравновесного распределения параметров по объему кристалла при наличии температурных градиентов.

3. В параэлектрической фазе обнаружен и исследован электро-термоградиентный эффект и отмечены возможные способы его применения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Marvan M. Czech J. Phys. (B), 1969, 19, p. 1240. [2] Гуревич В. Л. ФТТ, 1981, 23, с. 2357. [3] Гуревич В. Л., Таганцев А. К. Письма в ЖЭТФ, 1982, 35, с. 106. [4] Струков Б. А., Давтян А. В., Соркин Е. Л. ФТТ, 1983, 25, с. 108. [5] Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. [6] Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. [7] Холкин А. Л., Трепачков В. А., Смоленский Г. А. Письма в ЖЭТФ, 1982, 35, с. 103. [8] Смоленский Г. А. и др. Изв. АН СССР, сер. физ., 1983, 47, с. 1032.

Поступила в редакцию
21.11.84

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1985, Т. 26, № 6

УДК 539.211

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК Ti, Zr, Hf, ПОЛУЧЕННЫХ РАСПЫЛЕНИЕМ В РАЗРЯДЕ С ОСЦИЛЛИРУЮЩИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Л. В. Козловский, Э. М. Рейхрудель, Г. В. Смирницкая

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

В последнее время для нанесения тонких пленок начинают использоваться магнетронные системы ионного распыления. К магнетронным системам относится также устройство, в котором применяется разряд с осциллирующими электронами. Вследствие низкого давления рабочих газов в этих системах (10^{-1} — 10^{-2} Па) заметное влияние на свойства получаемых пленок оказывает род рабочего газа [1]. Это связано с бомбардировкой конденсатов в процессе их получения быстрыми нейтральными атомами инертных газов, образующимися на поверхности распыляемой мишени. Концентрация инертных газов в металлических пленках, нанесенных в разряде, может достигать больших значений вследствие непрерывного внедрения атомов газа в пленку и последующего замуровывания их осаждаемыми слоями металла [2].

В настоящей работе исследуется структура и субструктура пленок Ti, Zr, Hf, нанесенных в разряде с осциллирующими электронами. Методика получения и экспериментальная установка описаны в работах [3, 4]. Структура пленок на полированных подложках из стекла К6 исследовалась с помощью рентгеновского дифрактометра УРС-50 ИМ. Использовалось $Co-K_{\alpha}$ -излучение. Субструктурные характеристики пленок (средние размеры блоков когерентного рассеяния $\langle L \rangle$ и величины микродеформаций $\langle \epsilon \rangle$) определялись методом аппроксимаций с точностью до 30%. Разделение K_{α} -дублета, определение величин $\langle L \rangle$ и $\langle \epsilon \rangle$ проводилось с помощью методик, предложенных в работах [5, 6].

Полученные дифрактограммы поликристаллических пленок Ti, Zr, Hf свидетельствуют о сильно выраженной преимущественной ориентации блоков кристаллическими плоскостями {010} и {001} параллельно подложке (текстура зарождения). В качестве примера на рисунке приведена дифрактограмма пленки Ti толщиной $t=361$ нм, полученной распылением в Кг.

Для пленок толщиной менее 50 нм наблюдалась преимущественная ориентация блоков плоскостями {001} параллельно подложке (текстура зарождения). Следует заметить, что на дифрактограммах, соответствующих пленочным образцам Ti, Zr, Hf, отсутствовала линия (011), соответствующая плоскости {011}, интенсивность которой максимальна в случае порошковых образцов указанных металлов. Метод аппроксимаций применялся для анализа линий (002) и (004), (010) и (020). Субструктура пленок Ti не изучалась из-за слабой интенсивности линий (004) и (020). В табл. 1