

PHASE TRANSITIONS
IN FERROELECTRIC
CRYSTALS
WITH DEFECTS

B. A. STRUKOV

Defects influence upon phase transitions and physical properties of ferroelectric crystals are considered. The possibilities of crystal properties modification due to directed implantation of impurities or ionizing irradiation, influence of defects on the anomalies of the crystal properties in the region of the phase transitions and on the domain structure of ferroelectric crystals are analyzed.

Рассматривается воздействие дефектов кристаллической структуры на фазовые переходы и физические свойства сегнетоэлектрических кристаллов. Анализируются возможности модификации свойств сегнетоэлектриков с помощью направленного введения примесей либо воздействием ионизирующих излучений, влияние дефектов на аномалии физических свойств в области фазовых превращений и доменную структуру кристаллов сегнетоэлектриков.

© Струков Б.А., 1996

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ С ДЕФЕКТАМИ

Б. А. СТРУКОВ

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что кристаллы одного химического состава могут существовать в различных модификациях, различающихся структурой и симметрией. Каждая из модификаций (будем называть их фазами) имеет определенную область существования на многомерной фазовой диаграмме температура–давление–концентрация компонент–электрическое (магнитное) поле. Между фазами возможны фазовые переходы 1-го или 2-го рода. Последние характеризуются тем, что в точке фазового перехода происходит изменение симметрии кристалла из группы в подгруппу (исчезают или появляются некоторые элементы симметрии: оси симметрии, плоскости симметрии, центр инверсии). При фазовых переходах 2-го рода в кристаллах зачастую появляются новые физические свойства: спонтанная электрическая поляризация (в сегнетоэлектриках), спонтанная намагниченность (в ферромагнетиках), сверхпроводимость (в сверхпроводниках) и т.д. Физический параметр, который появляется в точке фазового перехода при понижении температуры и изменяет указанным образом симметрию кристалла, называют параметром фазового перехода или параметром порядка. В сегнетоэлектрических кристаллах параметром порядка является величина, пропорциональная спонтанной электрической поляризации кристалла P_s . Свойства сегнетоэлектрических кристаллов достаточно подробно описаны в нашей статье [5]. Напомним, что температурная зависимость величины P_s и ее изменение под действием электрического поля имеют вид, представленный на рис. 1, а. Наиболее известные и хорошо изученные сегнетоэлектрические кристаллы BaTiO_3 (титанат бария), KH_2PO_4 (дигидрофосфат калия), $(\text{CH}_3\text{NH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (триглицинсульфат), $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (сегнетова соль) имеют на фазовых диаграммах линии точек Кюри – фазовых переходов 2-го рода, разделяющих фазы различной симметрии и зависимости $P_s(T, E)$, представленные на рис. 1.

Существенно, что ниже температуры фазового перехода – в области сегнетоэлектрической фазы – поляризация кристалла неоднородна по объему. Вследствие стремления системы к минимуму свободной энергии, а также относительной независимости

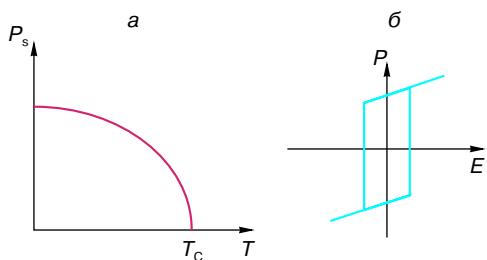


Рис. 1. а – зависимость от температуры параметра порядка – спонтанной поляризации P_s сегнетоэлектрического кристалла; б – зависимость поляризации от электрического поля E .

формирования полярной фазы в удаленных частях кристалла он разбивается на макроскопические области, которые называют доменами, с различно ориентированными векторами спонтанной поляризации \mathbf{P}_s . В силу взаимной компенсации электрических моментов отдельных доменов суммарная поляризация кристалла оказывается равной нулю. Формирование равновесной доменной структуры в сегнетоэлектрическом кристалле после охлаждения его ниже точки Кюри – сложный и длительный процесс, зависящий от электрических граничных условий и степени дефектности кристалла. Домены с различной ориентацией вектора \mathbf{P}_s разделены доменными стенками, толщина и ориентация которых определяются многими факторами. Как правило, энергетически выгодным является расположение доменных стенок вдоль определенных кристаллографических плоскостей.

При наложении на кристалл внешнего электрического поля \mathbf{E} те домены, в которых вектор \mathbf{P}_s параллелен \mathbf{E} , расширяются (за счет движения доменных стенок), а те, в которых эти векторы антипараллельны, сжимаются. В результате при непрерывном изменении электрического поля, например, по синусоидальному закону мы получаем зависимость, представленную на рис. 1, б.

Домены возникают при сегнетоэлектрических фазовых переходах всегда и влияют на важные для приложений свойства кристаллов: пьезо- и пироэлектрический эффекты, электрооптику и др. В значительной степени проблема зарождения и перемещения доменных стенок – это проблема реального кристалла, поскольку, как показали исследования, решающую роль в этих процессах играют нарушения идеальности кристаллической структуры образца – дефекты. Дефекты структуры оказывают существенное воздействие не только на доменную структуру, но и на сами фазовые превращения, на аномальные изменения свойств вещества вблизи точек фазовых превращений. Ниже мы рассмотрим, каким образом дефекты определенного типа влияют на характер критических аномалий и доменную структуру сегнетоэлектрических кристаллов.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДЕФЕКТНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

Для того чтобы понять, каким образом дефекты кристаллической структуры оказывают воздействие на сегнетоэлектрические фазовые переходы, определимся прежде всего с моделью дефектов, которые мы будем рассматривать. Речь идет о точечных дефектах, вызывающих локальные искажения в расположении атомов и нарушающих периодичность кристаллической решетки. Таковыми могут быть, например, внедренные в решетку инородные атомы, которые располагаются либо в междуузлиях, либо в узлах, замещая атомы базовой кристаллической решетки. При этом предполагается, что дефекты расположены в кристалле совершенно произвольным образом, хаотически и их концентрация может изменяться в широких пределах. Как будет происходить фазовый переход 2-го рода в кристалле с дефектами? Будем для простоты рассматривать дефекты двух типов. Во-первых, возможны “полярные” дефекты, вызывающие локальное упорядочение, то есть создающие в своей окрестности отличное от нуля значение дипольного момента уже в симметричной фазе и понижающие локальную симметрию. Легко представить себе и “неполярные” дефекты, которые не приводят к появлению локального дипольного момента, но локально изменяют константы кристалла, определяющие, в частности, температуру фазового перехода (рис. 2). Отметим, что дефекты могут быть имплантированы в кристаллическую матрицу не только в процессе выращивания кристалла с помощью посторонних примесей, но также путем воздействия на кристалл высокоэнергетических частиц или квантов электромагнитного излучения (например, γ -квантов).

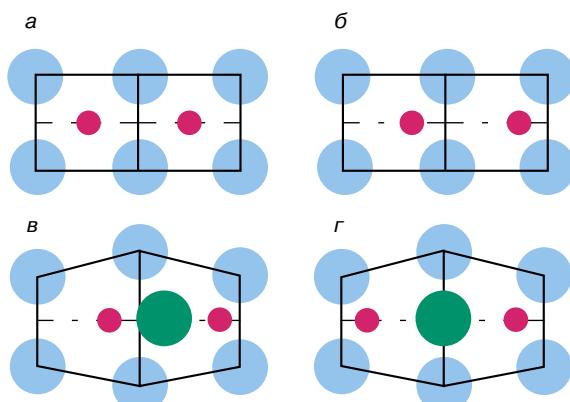


Рис. 2. Плоская модель изменения кристаллической структуры при фазовом переходе в идеальном и дефектном сегнетоэлектрике: а – параэлектрическая фаза ($T > T_c$, T_c – температура фазового перехода); б – сегнетоэлектрическая фаза ($T < T_c$); в – полярный дефект в сегнетоэлектрической фазе; г – неполярный дефект в сегнетоэлектрической фазе.

Модельной системой, на которой были проведены исследования влияния дефектов на фазовые переходы и сегнетоэлектрические свойства, являются кристаллы триглицинсульфата, имеющие фазовый переход 2-го рода при температуре $T_c = 49,2^\circ\text{C}$. Обладая довольно сложной кристаллической структурой (моноклинный кристалл, более 100 атомов в элементарной ячейке), эти кристаллы имеют сравнительно простой механизм фазового перехода. На рис. 3 показана проекция структуры кристалла вдоль оси c ; полярной осью, вдоль которой возникает спонтанная поляризация, является ось b . Основной реориентируемый диполь связан с глициновой группой I; в процессе обращения поляризации эта группа переходит в свое зеркальное отражение путем поворота вокруг оси a . Выше температуры фазового перехода молекула глицина-1 является неупорядоченной, то есть совершает перескоки относительно плоскости симметрии m' , и ее средний дипольный момент равен нулю; также только “в среднем” существует и сама эта плоскость симметрии. Ниже T_c она исчезает в силу того, что молекулы глицина-1 частично упорядочиваются и возникает спонтанная поляризация вдоль оси b . Степень упорядоченности

такой структуры может быть охарактеризована параметром порядка

$$\eta = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} = \frac{(N_+ - N_-)\mu}{(N_+ + N_-)\mu} = \frac{P_s}{P_0}.$$

Здесь N_+ и N_- – число элементарных ячеек (групп глицин-1) с отрицательной и положительной полярностью, μ – дипольный момент, P_0 – предельная величина спонтанной поляризации. При комнатной температуре у кристалла триглицинсульфата $\eta = 0,77$, и эта величина может быть легко определена экспериментально через измерение спонтанной поляризации.

В кристаллах триглицинсульфата полярные дефекты могут быть введены при выращивании из водного раствора с небольшим (около 0,1%) содержанием примеси молекул L-аланина, которые структурно и химически достаточно схожи с молекулами глицина и поэтому замещают их в кристалле (рис. 3). Молекулы L-аланина также обладают дипольным моментом, однако реориентация этих диполей невозможна. При этом кристалл, выращенный выше точки фазового перехода, будет иметь систему полярных дефектов, хаотически

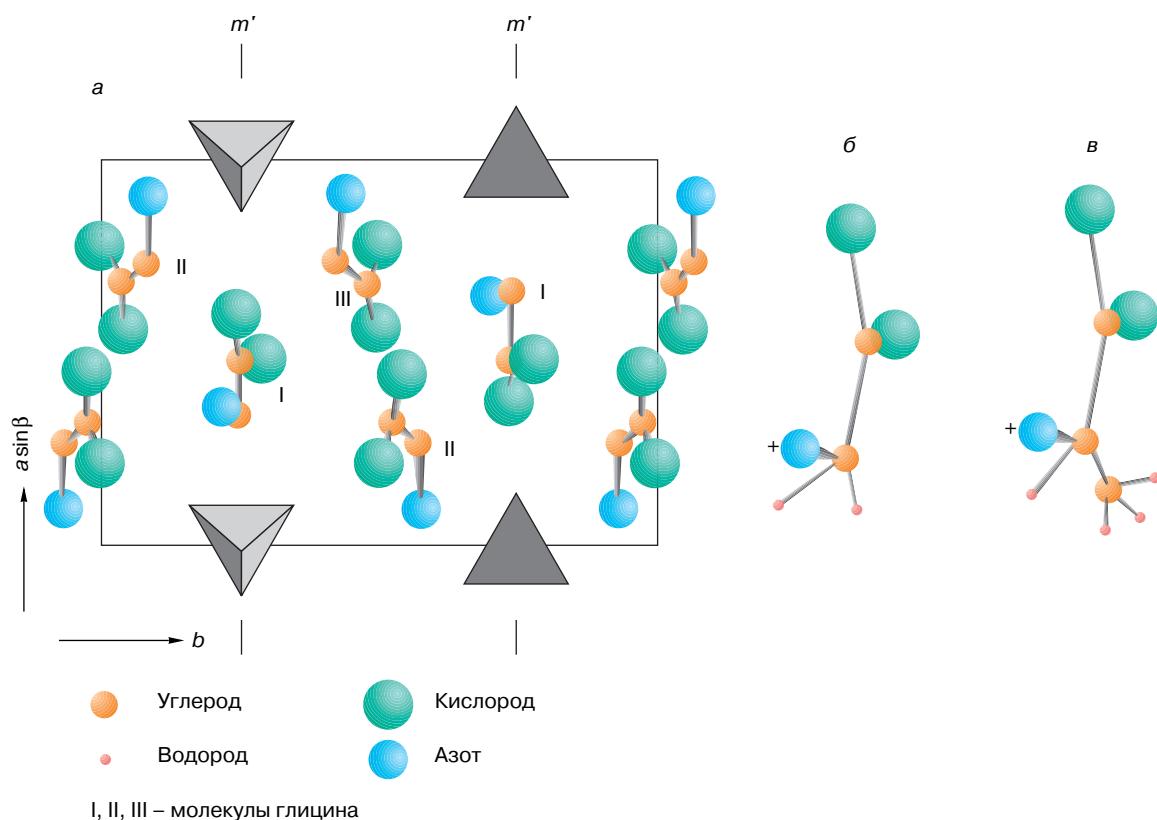


Рис. 3. а – вид на проекцию структуры кристалла триглицинсульфата вдоль оси c ; б – молекула глицина, в – молекула L-аланина. Треугольники – группы SO_4 .

распределенных по объему кристалла, и дипольный момент, направленный равновероятно вдоль положительного или отрицательного направления оси b . Напротив, кристалл, полученный ниже точки Кюри, будет иметь полярные примеси с преимущественной ориентацией дипольных моментов по одному направлению — вдоль вектора спонтанной поляризации.

Эксперимент показывает, что решеточные дефекты при их умеренной концентрации приводят к следующим основным изменениям в поведении сегнетоэлектрических кристаллов вблизи точек фазовых превращений:

- изменение (понижение) температуры фазового перехода;
- изменение критических индексов, описывающих температурные зависимости физических параметров (диэлектрической проницаемости, пироэлектрического коэффициента, пьезоэлектрических модулей и др.) в сочетании с последующим размытием фазового перехода, — при увеличении концентрации дефектов;
- уменьшение избыточной энергии, связанной с фазовым переходом, то есть необходимой для полного разрушения дипольного упорядочения.

Температурные зависимости теплоемкости чистых и γ -облученных кристаллов триглицинсульфата, приведенные на рис. 4, наглядно иллюстрируют эволюцию связанной с фазовым переходом 2-го рода аномалии. Примечательно, что в дефектных кристаллах с малыми концентрациями дефектов возникают избыточная аномальная теплоемкость выше температуры фазового перехода, а также максимум теплоемкости в самой точке T_C . Эти эффекты находят объяснение в рамках теории структурных фазовых переходов в дефектных кристаллах, разви-

той в работах А.П. Леванюка и А.С. Сигова. Действительно, каждый полярный дефект при $T > T_C$ представляет собой как бы зародыш несимметричной полярной фазы внутри симметричной матрицы. Радиус этого зародыша примерно равен радиусу корреляции параметра порядка r_c — линейному масштабу, определяющему размеры области в кристалле, где происходит согласованное (коррелированное) смещение атомов.

Температурная зависимость радиуса корреляции, как и других физических параметров кристалла, может быть определена в рамках теории фазовых переходов 2-го рода Л.Д. Ландау. Эта теория исходит из возможности использования малости параметра порядка вблизи T_C для представления свободной энергии кристалла в виде ряда по четным степеням η

$$F(\eta, T) = F_0 + \frac{1}{2}\alpha(T - T_C)\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 + \dots \quad (1)$$

Здесь F_0 , α , β — постоянные коэффициенты. При любой температуре выше или ниже T_C равновесное значение параметра порядка η_0 (в нашем случае поляризации) определяется из условия минимальности функции $F(\eta, T)$:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \eta}\right)_{\eta_0} = [\alpha(T - T_C) + \beta\eta_0^2]\eta_0 = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{\eta_0} > 0, \quad (2)$$

откуда имеем

$$P = 0 \quad \text{при} \quad T > T_C, \quad (3a)$$

$$P_s = \pm \left(\frac{\alpha(T - T_C)}{\beta} \right)^{1/2} \quad \text{при} \quad T < T_C. \quad (3b)$$

Именно такая зависимость, представленная на рис. 1, *a*, наблюдается в сегнетоэлектрических кристаллах с фазовым переходом 2-го рода. Константы, входящие в свободную энергию кристалла,

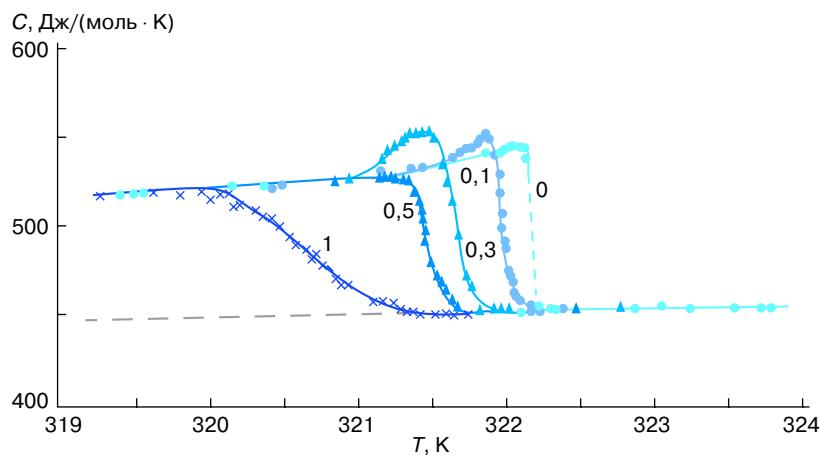


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости кристаллов триглицинсульфата, чистых и подвергнутых γ -облучению. Цифры около кривых — дозы γ -облучения в мегарентгенах.

определяют аномалии в точке фазового перехода — скачок теплоемкости $\Delta C = \alpha^2 T / (2\beta)$, аномалию диэлектрической проницаемости $\epsilon \sim (T - T_c)^{-1}$ как выше, так и ниже точки Кюри. Температурная зависимость упомянутого выше радиуса корреляции имеет вид

$$r_c^2 = \frac{\delta}{\alpha(T - T_c)} \quad \text{при } T > T_c, \quad (4a)$$

$$r_c^2 = -\frac{\delta}{2\alpha(T - T_c)} \quad \text{при } T < T_c. \quad (4b)$$

Видно, что структурный фазовый переход заключается в том, что по мере приближения к T_c как со стороны симметричной, так и со стороны несимметричной фазы радиус корреляции увеличивается и в самой точке фазового перехода обращается в бесконечность. Это означает, что во всем объеме кристалла происходит скоррелированное смещение атомов, изменяющее его симметрию.

Возвращаясь к кристаллу с дефектами, мы приходим к выводу, что вокруг каждого полярного дефекта уже в симметричной фазе вблизи T_c образуется область зародыша полярной фазы — область скоррелированных смещений размером порядка r_c . Можно показать, что приближенно зависимость параметра порядка от расстояния до дефекта описывается функцией корреляции

$$P(r) = \frac{A}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_c}\right), \quad (5)$$

которая охватывает все больший объем пространства по мере приближения к точке фазового перехода. Детальный расчет показывает, что при учете этих эффектов изменяется температурная зависимость физических параметров кристалла при $T \rightarrow T_c$. Так, теплоемкость в симметричной фазе не равна нулю и испытывает аномальное увеличение по закону $C \sim (T - T_c)^{-3/2}$, а не скачок. Экспериментальное обнаружение указанных аномалий подтверждает выводы теории. Более того, детальное исследование критических явлений (аномалий различных параметров) в области фазовых превращений в дефектных кристаллах позволяет оценивать концентрацию полярных дефектов в сегнетоэлектрической матрице.

Общим свойством всех сегнетоэлектрических кристаллов является размытие фазового перехода при увеличении концентрации дефектов. Это размытие, хорошо видное на рис. 4 и 5, означает, что в сильно дефектных кристаллах сингулярность в поведении материальных констант исчезает. По-видимому, это связано с тем, что в таких кристаллах фазовый переход происходит не по всему объему образца при температуре T_c , а появляется некоторое распределение локальных температур перехода, значения которых зависят от распределения дефектов по различным локальным областям кристалла. Кроме того, при введении полярных дефектов в сег-

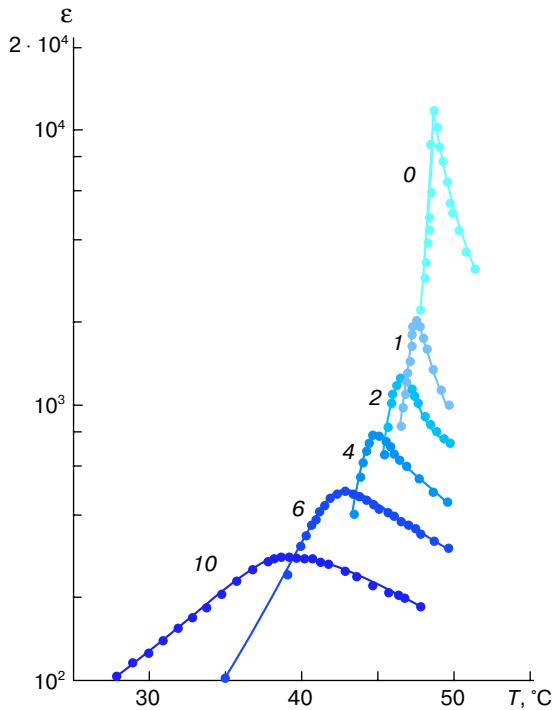


Рис. 5. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ кристалла триглицинсульфата для различных доз облучения электронами с энергией 0,45 МэВ при потоке электронов $2,1 \cdot 10^{13}$ электрон/($\text{см}^2 \cdot \text{мин}$). Цифры около кривых соответствуют времени облучения в минутах.

нетоэлектрической фазе в кристалле возникает внутреннее смещающее электрическое поле, также размывающее переход. Явления, связанные с этим полем, будут рассмотрены ниже.

ВНУТРЕННЕЕ СМЕЩАЮЩЕЕ ПОЛЕ И ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА В ДЕФЕКТНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

Разбитый на домены сегнетоэлектрический кристалл не имеет макроскопической электрической поляризации, поскольку электрические моменты различных доменов взаимно компенсируются. Поэтому его аномальные пироэлектрические (изменение поляризации при изменении температуры), пьезоэлектрические (изменение поляризации при механическом сжатии или растяжении) и другие макроскопические свойства, весьма полезные для разнообразных практических применений, макроскопически не проявляются.

Когда к кристаллу прикладывается внешнее электрическое поле, происходит переключение спонтанной поляризации, которое связано с движением доменных границ. Во внешнем электрическом поле энергетически выгодным становится монодоменное

состояние — однородная поляризация по всему объему кристалла. Это связано с тем, что член, описывающий в свободной энергии взаимодействие спонтанной поляризации с электрическим полем, имеет вид $-P_s E$ и минимален, когда векторы P_s и E параллельны. Сохранение монодоменного состояния в сегнетоэлектриках в течение длительного времени и при отсутствии внешнего поля — практическая важная проблема, нашедшая решение в последние годы в связи с развитием физики реальных кристаллов.

Именно полярные и неполярные дефекты кристаллической решетки определяющим образом влияют на возможность сохранения устойчивого монодоменного состояния в сегнетоэлектриках. Оказалось, что введением одинаковым образом ориентированных полярных примесей в сегнетоэлектрическую матрицу можно создать в кристалле внутреннее смещающее электрическое поле, которое будет поляризовать кристалл!

Действительно, пусть дипольный момент примеси μ_d . В случае, если в кристалле имеется система одинаковым образом ориентированных полярных дефектов, они создают объемную поляризацию $P_d = n\mu_d$ (n — количество дефектов в единице объема). При этом происходит следующее: во-первых, в кристалле возникает макроскопическое электрическое поле (эквивалентное внешнему электрическому полю), которое может быть устранено, например, выбором подходящих электрических условий на границах образца; во-вторых, возникает дополнительное локальное электрическое поле, действующее на переключающиеся сегнетоэлектрические диполи, не зависящее от граничных условий и, подобно внешнему полю, постоянно подполаризовывающее кристалл. Возникающий объемный эффект находит яркое проявление в изменении формы петли гистерезиса, то есть зависимости $P(E)$ в кристаллах, содержащих полярные нереверсируемые примесные центры. Эта зависимость для идеального кристалла имеет вид, представленный на рис. 1, б.

Кристаллы триглицинсульфата, выращенные в сегнетоэлектрической фазе из раствора, содержащего в небольшом количестве примесь молекул L-аланина, будут состоять из доменов с противоположными направлениями вектора спонтанной поляризации. При этом в каждом домене появится обусловленное дефектами внутреннее поле, и направление этого поля будет соответствовать направлению вектора спонтанной поляризации в данном домене. Поэтому петля гистерезиса разбивается на два лепестка, и положение по оси поля каждого из лепестков определяется величиной внутреннего смещающего электрического поля в доменах разной полярности E_{b1} и E_{b2} (рис. 6, б). Точно такой же эффект может быть получен при γ -облучении разбитого на домены кристалла. Если перед облучением кристалл был монодоменизирован, то есть его

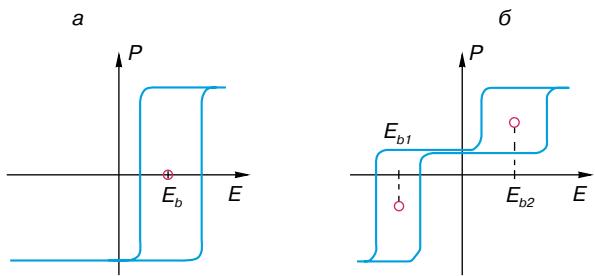


Рис. 6. Зависимость поляризации P от электрического поля E кристалла триглицинсульфата, подвергнутого облучению рентгеновскими лучами в сегнетоэлектрической фазе: а — облучение монодоменного кристалла; б — облучение полидоменного кристалла.

поляризация была однородна, внутреннее поле также будет однородным и это будет приводить к смещению петли гистерезиса как целого на величину смещающего поля E_b (рис. 6, а). Таким образом, удалось решить проблему создания в сегнетоэлектриках устойчивых монодоменных состояний.

Важнейшее свойство сегнетоэлектрических кристаллов — возможность реверсировать направление вектора спонтанной поляризации электрическим полем также находит широкое практическое применение. При этом важнейшими параметрами, определяющими возможности их использования, являются:

- величина электрического поля, при котором происходит переключение спонтанной поляризации;
- величина самой спонтанной поляризации;
- время переключения поляризации.

Эксперимент показывает, что поля, при которых начинается процесс переключения, то есть перемещение по объему кристалла доменных границ, а также время переключения в значительной мере определяются реальной дефектной структурой кристалла. Это связано с тем, что происходит закрепление доменных стенок на дефектах, так называемый пиннинг. Из теории доменных границ известно, что их толщина связана с радиусом корреляции (см. (4)): внутри доменной границы параметр порядка меняется по закону

$$P(x) = \pm \sqrt{\frac{\alpha(T_c - T)}{\beta}} \operatorname{th} \frac{x}{r_c},$$

то есть величина r_c является ее эффективной толщиной. Видно, что толщина доменной стенки неограниченно возрастает по мере приближения температуры к T_c . В идеальном кристалле стенка может свободно перемещаться по кристаллу под действием электрического поля сколь угодно малой величины. На самом деле в реальном кристалле

стенка оказывается привязанной к дефектам — за-пиннингованной, и, для того чтобы оторвать ее от центров пиннинга — полярных и иных дефектов, необходимо приложить к кристаллу достаточно большое электрическое поле, причем оно будет различным для разных областей кристалла. Ясно, что это особенно существенно вдали от температуры фазового перехода, где доменные стенки узкие и эффективно взаимодействуют с дефектами. Проблема взаимодействия доменных границ с дефектами кристаллической структуры — одна из интересных и практически важных в физике сегнетоэлектрических кристаллов, особенно в связи с успехами, достигнутыми в последние годы в получении тонких сегнетоэлектрических пленок, обладающих реверсируемой спонтанной поляризацией и используемых для создания электрически управляемых элементов памяти с большой плотностью переключающихся элементов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой статье мы акцентировали внимание на тех специфических особенностях свойств сегнетоэлектрических кристаллов, которые непосредственно связаны с отклонениями от идеальности кристаллической решетки. На самом деле кристалл с дефектами — весьма сложная физическая система, не допускающая пока строгого теоретического анализа. Идентификация типов дефектов, характера их распределения в структуре кристалла, зависимость его свойств от концентрации дефектов — это предмет многочисленных исследований разнообразными методами. Если проблема создания сверхчистых (свободных от примесей и дефектов) сегнетоэлектрических кристаллов, а также кристаллов, в которых

заданным образом имплантировано определенное количество дефектов известной структуры, будет решена, мы существенно продвинемся в создании новых многофункциональных устройств на сегнетоэлектриках и в понимании природы влияния дефектов на свойства кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1995.
2. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981.
3. Levanyuk A.P., Sigov A.S. Defects and Structural Phase Transitions. N.Y.: Gordon and Breach, 1988.
4. Hilczer B. Influence of Lattice Defects on the Properties of Ferroelectrics. In: Key Engineering Materials. Trans. Techn. Publ., 1995.
5. Струков Б.А. Сегнетоэлектричество в кристаллах и жидких кристаллах: природа явления, фазовые переходы, нетрадиционные состояния вещества // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 4. С. 81 – 89.

* * *

Борис Анатольевич Струков, профессор, доктор физико-математических наук, зав. кафедрой общей физики для естественных факультетов физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Автор более 200 статей, книг, научно-популярных изданий по физике сегнетоэлектрических явлений.