

ПОЛЯРИЗАЦИОННО-ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СОСТОЯНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ С РАЗМЫТЫМ ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ

© В.А.Исупов

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 7 сентября 1995 г.)

Обсуждаются возможные поляризационно-деформационные состояния сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом: субмикрополярное, макродоменное, многокластерное и двухкластерное, возникающие или в электрическом поле, или под механической нагрузкой, или же спонтанно при изменении температуры. Их превращения друг в друга в ряде случаев могут рассматриваться как фазовые переходы.

Важнейшим отличием кристаллов с размытым сегнетоэлектрическим фазовым переходом (РСЭФП) является существование некоторой температуры T_d , при которой образец, поляризованный при низких температурах или при охлаждении в поле, деполяризуется при нагревании без поля. Температура T_d лежит существенно ниже, чем T_m (температура максимума диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$, близкая к T_c^{av} — средней температуре РСЭФП). Температуру T_d можно связать с превращением из одного поляризационного состояния в другое. Впрочем, поскольку поляризация сопровождается электрострикционной деформацией, есть смысл говорить о поляризационно-деформационном состоянии. Кроме упомянутых возможны и другие поляризационно-деформационные состояния. Далее мы их рассмотрим.

Явления, происходящие при РСЭФП, объяснены автором (см. [1-3]) флуктуациями состава и существованием полярных областей (ПО) с размерами порядка 100 \AA . Из этого объяснения следует, что при низких температурах электрическое поле вызывает переход из неполяризованного состояния в поляризованное, которое сохраняется при снятии поля. Этот процесс рассматривается как переход из состояния с множеством ПО, имеющих разные направления дипольных моментов (по терминологии автора, из «субмикрополярного» состояния), в так называемое «макродоменное» состояние. В этом состоянии существует один домен, если поле совпадает с разрешенным направлением спонтанной поляризации P_s , или много макроскопических доменов с размерами порядка микронов.

В субмикрополярном состоянии перебросы дипольных моментов ПО, вызванные тепловым движением, обуславливают большой релак-

адонный вклад в диэлектрическую поляризацию и как следствие существенную диэлектрическую дисперсию кристалла в этом состоянии [2,3]. В макродоменном состоянии ПО отсутствуют (или по крайней мере их мало), и их релаксационный вклад незначителен.

Все было более или менее ясно до тех пор, пока не были обнаружены так называемые спонтанные переходы кристаллов с РСЭФП («релаксаторов») в состояние «нормального сегнетоэлектрика» (п-переходы), наблюдающиеся при охлаждении без поля [4-7]. При этом диэлектрические релаксация и дисперсия, характерные для исходного состояния исчезают при переходе в «состояние нормального сегнетоэлектрика» (так же как это происходило бы при воздействии электрического поля). В связи с этим на кривой $\epsilon'(T)$ при температуре этого перехода (обозначенной как T_{rn} [4-7]) наблюдается точка перегиба, вызванная падением диэлектрической проницаемости при $T < T_{rn}$. При нагревании аналогичная точка перегиба отмечается при $T_{nr} > T_{rn}$. Обращает на себя внимание очень большой температурный гистерезис (около 10°C [5]).

Так же как это делается в [1-3], авторы работ [4-7] связывают исходное состояние с существованием множества ПО. Состояние же «нормального сегнетоэлектрика» рассматривается как состояние с макродоменами. Между тем это предположение о низкотемпературном состоянии как о макродоменном вызывает сомнения: в отсутствие электрического поля спонтанная ориентация дипольных моментов хаотически расположенных ПО в одном направлении в макроскопических масштабах представляется маловероятной. В связи с этим вопрос о возможных поляризационно-деформационных состояниях кристаллов с РСЭФП заслуживает подробного обсуждения. Однако сначала нужно обсудить особенности ПО.

При фазовом переходе первого рода для образования ПО в неполярной матрице необходимо предварительное появление зародыша сегнетоэлектрической (СЭ) фазы критических размеров. В отличие от классических сегнетоэлектрических ФП этот зародыш растет не до бесконечности, а до образования ПО, т. е. области размером порядка 100 \AA [1-3]. Естественным является предположение, что дипольный момент и деформация элементарных ячеек максимальны в центре ПО и убывают по мере удаления от центра. Это удобно иллюстрировать рассмотрением деформации ячеек в решетке в области ПО (рис. 1). Очевидно, что когерентность атомных плоскостей не нарушается при образовании ПО. Эти плоскости только прогибаются (от центра ПО вдоль направления спонтанной поляризации P_s , но к ее центру — в перпендикулярном направлении). Из рис. 1, где схематически представлены две соседние ПО (для простоты тетрагональные), это изменение формы ячеек хорошо видно. Что еще существеннее: изменяется знак деформации в несегнетоэлектрической (НСЭ) фазе вблизи от поверхности ПО. Казалось бы, соседние ПО с одинаковым направлением P_s должны были бы слиться. Но из рис. 1 видно, что между ними образуется НСЭ-прослойка, в которой ячейки в направлении P_s укорачиваются (!). Это значит, что для того, чтобы две ПО, изображенные на рис. 1, слились в одну, нужно не только поляризовать, но и передеформировать НСЭ-прослойку.

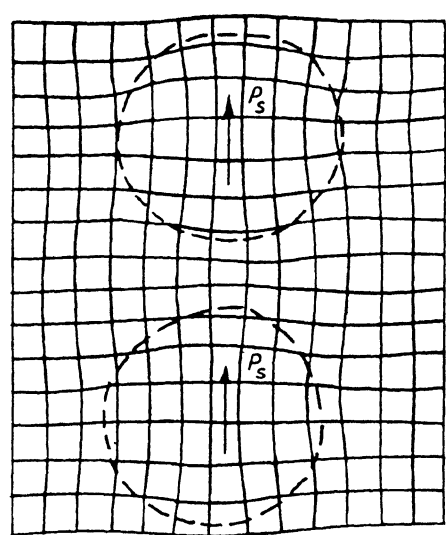


Рис. 1. Схематическое изображение искажений атомных плоскостей и элементарных ячеек при появлении полярных областей в кристалле с РСЭФП при тетрагональной симметрии СЭ-фазы.

в котором все ПО сливаются в один макродомен (и лишь кое-где разбросаны НСЭ-островки, т.е. те микрообъемы, где локальная температура Кюри ниже температуры кристалла [2]). При этом все ПО оказываются сильно связаны друг с другом. Ясно, что для восстановления относительной независимости ПО нужно вновь передеформировать и деполяризовать те участки макродомена, которые были ранее НСЭ-прослойками. Для этого нужна энергия. Поэтому снятие поляризирующего поля само по себе не ведет к дезориентации ПО и деполяризации кристалла. Нужны еще влияние теплового движения и нагрев до температуры T_d , при которой происходит распад макродомена на множество ПО и их дезориентация тепловым движением (хотя возможно, что, наоборот, дезориентация части ПО на подступах к T_d является причиной распада макродомена).

Из проведенного рассмотрения следует, что в тех местах, где вновь возникают прослойки между ПО, происходит переход из СЭ-состояния в НСЭ-состояние. Поскольку при T_d наблюдается выделение теплоты [8,9], можно рассматривать переход из макродоменового в субмикродоменовое состояние как своеобразный фазовый переход в термодинамическом смысле этого слова. С одной стороны, этот ФП охватывает весь кристалл от края до края; с другой стороны, он происходит только в части объема, занятой прослойками. Таких «прослоечных» ФП ранее известно не было: сильно неоднородные кристаллы были до сих пор вне поля зрения физики сегнетоэлектричества.

В случае упомянутого выше спонтанного перехода при охлаждении в нулевом поле при некоторой температуре $T_{smmc}(= T_{rn})$ происходит переход не в макродоменовое состояние (не в «нормальный» сегнетоэлектрик), а в «многокластерное» состояние (рис. 2, c), что и вынуж-

дает возможные состояния кристалла с РСЭФП схематически представлены на рис. 2. Для простоты изображения и понимания по-прежнему рассматривается кристалл с тетрагональной симметрией СЭ-фазы (хотя кристаллы с РСЭФП преимущественно являются ромбоэдрическими).

На рис. 2, a показано субмикродоменовое состояние, в котором ПО разделены НСЭ-прослойками и не сливаются друг с другом, а сохраняют свою индивидуальность. Множество слабо зависящих друг от друга ПО, дипольный момент которых под действием теплового движения может менять направление, обеспечивает большой вклад релаксационных процессов в диэлектрическую поляризацию.

Если при низких температурах кристалл поляризован сильным электрическим полем, он переходит в макродоменовое состояние (рис. 2, b), в

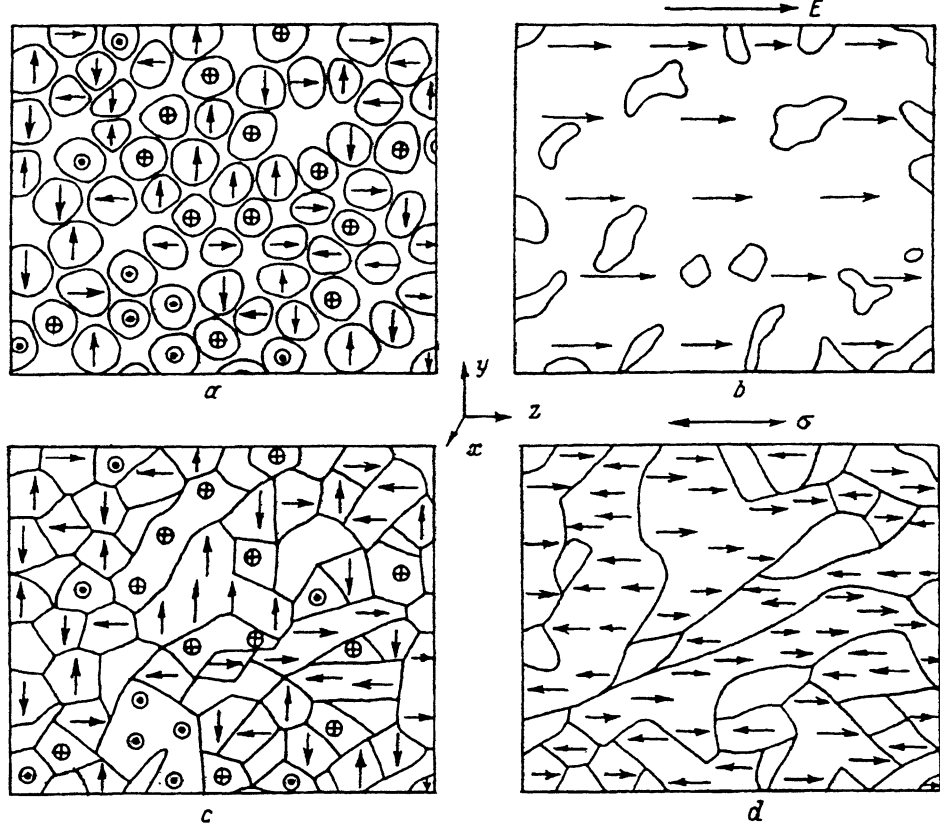


Рис. 2. Схематическое изображение различных поляризационно-деформационных состояний кристалла с РСЭФП при тетрагональной симметрии СЭ-фазы. *a* — субмикродомовое состояние, *b* — макродомовое состояние, *c* — многокластерное состояние, *d* — двухкластерное состояние. Электрическое поле и растягивающая сила ориентированы вдоль (001). Области без стрелок — несегнетоэлектрические островки, у которых локальная температура Кюри ниже температуры кристалла.

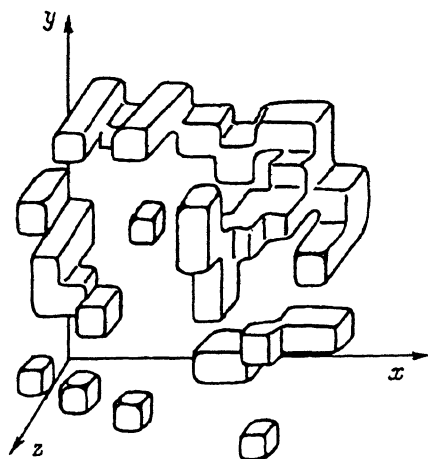


Рис. 3. Схематическое изображение одного из бесконечных кластеров многокластерного состояния, состоящего из полярных областей с одинаковым направлением P_s . Части кластера, кажущиеся изолированными, на деле могут соединяться друг с другом при иных значениях z .

ждает сменить обозначение T_{rn} на T_{smmc} (где sm — submicropar, mc — multicluster states). В этом случае сливаются ПО с одинаковым направлением P_s , и образуется несколько бесконечных кластеров. У каждого из них свое направление P_s , но суммарный момент кристалла или любой его макроскопической части равен нулю. При ромбоэдрической симметрии СЭ-фазы образуются восемь переплетенных между собой бесконечных кластеров, при тетрагональной — шесть. Вид одного из кластеров схематически показан на рис. 3. По-видимому, ПО в каждом из кластеров связываются друг с другом достаточно сильно, теряя свою индивидуальность, и уже не могут участвовать в релаксационных процессах.

При нагревании кристалла, находящегося в многокластерном состоянии, при температуре $T_{mcsm}(=T_{nr})$, т.е. при обратном спонтанном переходе происходят распад кластеров на ПО и образование субмикродоменной структуры. Очевидно, что в прослойках между ПО здесь также происходит ФП между СЭ- и НСЭ-фазами. Поскольку макродоменное и многокластерное состояния должны быть энергетически различны, переходы между макродоменным и субмикродоменным и между многокластерным и субмикродоменным состояниями будут связаны с различными изменениями энергии. Это значит, что $T_{mcsm} \neq T_d$.

Если мы охлаждаем кристалл (без спонтанного перехода) в нулевом поле, но при растяжении вдоль (001), то возникает «двухкластерное» (two-cluster) состояние (рис. 2, d). Оно может появляться и тогда, когда кристалл, поляризованный по (001), деполяризуется сильным переменным полем, приложенным по (001) и спадающим со временем до нуля. При нагревании такого кристалла в отсутствие растяжения (и поля) при температуре T_{icsm} восстанавливается субмикродоменная структура, что и в этом случае имеет место ФП по прослойкам. При этом $T_{icsm} \neq T_{mcsm} \neq T_d$.

В заключение можно отметить, что представления о флуктуациях состава и полярных областях позволяют объяснить практически все известные экспериментальные факты, относящиеся к РСЭФП, в том числе описать различные поляризационно-деформационные состояния кристаллов с РСЭФП и переходы между этими состояниями.

Список литературы

- [1] Исупов В.А. ЖТФ, **26**, 1912 (1956).
- [2] Исупов В.А. В кн.: Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Под ред. Г.А. Смоленского. Л. (1971). Гл. 16. 476 с.
- [3] Исупов В.А. В кн.: Физика сегнетоэлектрических явлений / Под ред. Г.А. Смоленского. Л. (1985). Гл. 12. 396 с.
- [4] Chu F., Setter N., Tagantsev A.K. J. Appl. Phys. **74**, 5129 (1993).
- [5] Chu F., Reaney I.M., Setter N. J. Appl. Phys. **77**, 1671 (1995).
- [6] Dai X., DiGiovanni A., Viehland D. J. Appl. Phys. **74**, 3399 (1993).
- [7] Yoon M.S., Jang H.M. J. Appl. Phys. **77**, 3991 (1995).
- [8] Keve E.T., Annis A.D. Ferroelectrics **5**, 77 (1973).
- [9] Keve E.T., Annis A.D. Ferroelectrics **54**, 163 (1984).