

© 1992

ЯВЛЕНИЯ ПРИ ПОСТЕПЕННОМ РАЗМЫТИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

В. А. Исупов

Предпринята попытка понять, что происходит, когда обычный (т. е. четкий) сегнетоэлектрический фазовый переход постепенно размывается (например, при изменении концентрации компонентов в твердых растворах). Сделан вывод, что изменение характера фазового перехода — от четкого к размытому — вызвано уменьшением размера полярных областей, образующихся при локальных фазовых переходах.

Природа и особенности размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов (РСЭФП), обнаруженных впервые в твердых растворах $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ [1], были объяснены в работах [2–12] флуктуациями концентрации ионов различного сорта (Ti и Sn) в одинаковых положениях кристаллической решетки и зависимостью температуры локальных ФП от локальной концентрации этих ионов. В настоящее время проблемы РСЭФП привлекают интерес многих исследователей. Научный интерес вызван тем, что стали актуальными проблемы сосуществования порядка и беспорядка, а в кристаллах с РСЭФП сосуществуют как порядок, свойственный кристаллу, так и беспорядок, вызванный хаотическим заселением определенных кристаллографических положений, что позволяет проводить аналогию со спиновыми (дипольными) стеклами. Практический интерес вызван тем, что большинство технических СЭ материалов имеет сложный состав, а как следствие — более или менее размытый ФП.

Важнейшими особенностями кристаллов с РСЭФП являются: 1) высокий максимум в температурной зависимости ϵ' , температура которого T_m повышается при увеличении частоты измеряющего электрического поля; 2) отсутствие изменения макроскопической симметрии при охлаждении образца в нулевом поле как при T_m , так и при более низких температурах; 3) сохранение изменения макроскопической симметрии, наблюдающегося у образца, охлажденного в поле, и его остаточных деформации и поляризации, если поляризующее поле снято при низкой температуре; 4) исчезновение этих остаточных явлений при нагревании в отсутствие электрического поля до температуры T_c , лежащей существенно ниже T_m .

В работах [2–12] особенности РСЭФП объяснены тем, что этот ФП осуществляется в результате множества локальных ФП первого рода путем образования критических зародышей СЭ фазы, их разрастания и возникновения таким образом полярных областей (ПО) конечных (и достаточно малых) размеров [2, 3, 9]. Максимум $\epsilon'(T)$ при T_m примерно соответствует средней температуре Кюри T_c^0 , при которой половина объема кристалла переходит в СЭ состояние, причем проходит через максимум число «новорожденных» ПО, ответственных за релаксационную поляризацию (что и приводит к максимуму ϵ' при $T_m \approx T_c^0$) [3, 5, 6]. Сдвиг максимума ϵ' при увеличении частоты связан с дисперсией релаксационной диэлектрической поляризации этих ПО [3, 5, 6]. Отсутствие изменения макроскопической симметрии при охлаждении в нулевом поле связывается с

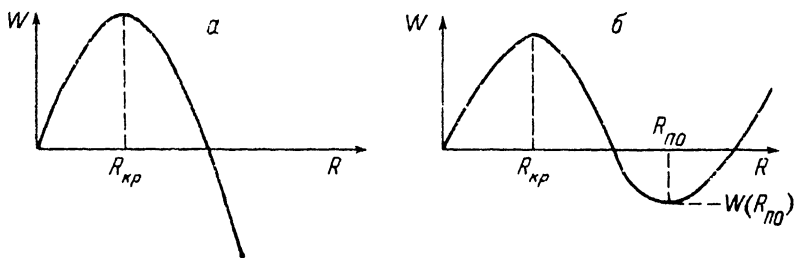


Рис. 1. Зависимость энергии зародыша полярной фазы от его размеров при фазовом переходе первого рода: при четком ФП (а), при размытом ФП (б).

малыми размерами ПО ($\sim 100 \text{ \AA}$) и различной ориентацией их спонтанной деформации, т. е. с «рентгеноаморфностью» СЭ искажений решетки [9]. Остаточные явления при $T < T_d$ в образце, подвергнутом действию поля, объясняются слиянием ПО, обладающих дипольными моментами, параллельными полю, в бесконечный СЭ кластер, который поглощает затем ПО с другими направлениями момента, что приводит к образованию «макродоменного» состояния [9, 12]. Деполяризация кристалла с остаточной поляризацией при нагревании выше T_d связывается с разрушением макродоменного состояния, разрываемого неполярными областями, число которых возрастает при нагревании, и тепловой дезориентацией образующихся при этом вновь полярных областей [12].

В настоящее время практически все существенные особенности кристаллов с РСЭФП можно считать качественно объясненными. Однако существуют еще ФП промежуточного характера — «со слабым размытием», когда СЭФП уже не является четким (таким, как у BaTiO_3), но и не стал еще явно размытым (таким, например, как у $\text{BaTi}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_3$), причем случаев таких много. Что же происходит с сегнетоэлектриком, когда содержание второго (размывающего) компонента еще мало и СЭФП размыт еще слабо? Как происходит преобразование четкого ФП в размытый? Цель данной статьи — нащупать пути решения этих вопросов.

Рассмотрим сначала четкий (т. е. обычный) СЭФП. В подавляющем большинстве оксидных сегнетоэлектриков — это переход первого рода, близкий к переходам второго рода. Он происходит путем образования зародышей и последующего их разрастания: теоретически — до бесконечных размеров, практически же — до размеров домена. На рис. 1, а показана хорошо известная зависимость энергии W зародыша новой фазы в старой фазе от его размера R . При размытом ФП эта зависимость имеет иной вид (рис. 1, б): закритический зародыш достигает определенных конечных размеров, при которых его рост прекращается. Действительно, представим себе сегнетоэлектрик с РФП, охлаждаемый от высоких температур, при которых весь объем кристалла был параэлектрическим. Ясно, что первый появляющийся зародыш критического размера обладает максимальной локальной температурой Кюри $T_{с,лок}^{(1)}$. Разрастаясь, этот зародыш вынужден поляризовать и деформировать «аннексируемое» им окружение, т. е. индуцировать в нем ФП в СЭ состоянии. Однако $T_{с,лок}$ окружающих областей ниже, чем $T_{с,лок}^{(1)}$, и для перевода этого окружения в СЭ состояние при $T \geq T_{с,лок}^{(1)}$ необходима энергия, которую и расходует зародыш. Однако рано или поздно запас энергии у зародыша исчерпывается и рост полярной области (ПО) прекращается. На рис. 1, б это соответствует минимуму $W(R_{по})$ и размеру $R_{по}$.

Из проведенного рассмотрения можно сделать вывод о структуре ПО. Спонтанный дипольный момент, порождающий ПО, возникает в критическом зародыше, который служит впоследствии ядром ПО. В периферийных областях ПО спонтанные моменты и деформации элементарных ячеек, индуцированные ядром,

убывают по мере удаления от ядра к границе ПО. За этой границей поля и механические напряжения, создаваемые ПО, тоже поляризуют и деформируют окружение, но уже недостаточны для того, чтобы индуцировать в нем СЭ состояние. Таким образом, дипольный момент элементарных ячеек в зависимости от их положения в ПО может быть представлен с помощью рис. 2, где показано и ядро (aa), и границы ПО (bb).

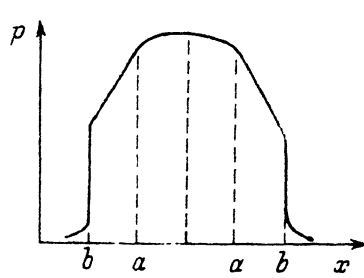


Рис. 2. Зависимость дипольного момента элементарных ячеек в полярной области от их положения в этой области.

aa — ядро полярной области, bb — ее размер.

При оценке размеров ПО следует учитывать, что средняя температура Кюри неполярной матрицы $T_c^{НПФ}$ может существенно отличаться от средней температуры Кюри кристалла T_c^0 . На рис. 3, а схематически представлено распределение микрообъемов кристалла по их локальным температурам Кюри

$$\varphi(T_{c, \text{лок}}) = A \exp \left[- (T_{c, \text{лок}} - T_c^0)^2 / (2\sigma^2) \right], \quad (1)$$

где σ — параметр степени размытия. При T_1 число микрообъемов, находящихся в полярном состоянии, определяется площадью кривой, соответствующей $T > T_1$, а средняя температура Кюри полярной фазы $T_c^{ПФ}$ — абсциссой центра тяжести этой площади. Точно так же средняя температура Кюри неполярной матрицы (фазы) $T_c^{НПФ}$ определяется абсциссой центра тяжести заштрихованной области. Как видно из рис. 3, б, эти температуры очень значительно отличаются от средней температуры Кюри кристалла в целом.

Рассмотрим теперь сегнетоэлектрик, у которого ФП очень близок к четкому, но уже несколько размыт. Очевидно, что при этом кривая распределения микрообъемов кристалла $\varphi(T_{c, \text{лок}})$, будет значительно уже, чем при сильном размытии, за счет малой величины параметра σ (рис. 3, а). Ясно, что при узкой кривой

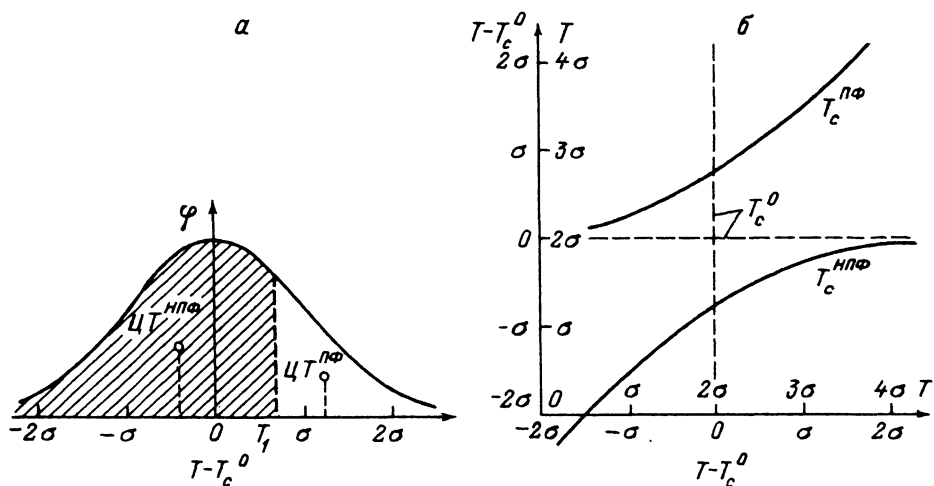


Рис. 3. а — функция распределения микрообъемов кристалла по локальным температурам Кюри (ЦТ — центры тяжести заштрихованной и незаштрихованной областей под кривой), б — средняя температура Кюри полярной фазы $T_c^{ПФ}$ и неполярной матрицы (фазы) $T_c^{НПФ}$ в зависимости от температуры кристалла (T_c^0 произвольно выбрано равным 2σ).

распределения величина $T_1 - T_c^{\text{нпф}}$ (T_1 , соответствующую определенному значению φ , см. на рис. 3) будет меньше, а если так, то и индуцированный ФП неполярного окружения ядра ПО в СЭ фазу будет происходить легче, т. е. потребует меньших энергетических затрат. Следовательно, спад величины спонтанного электрического момента в периферийной части ПО (рис. 2) будет происходить медленнее (так что ПО будет более однородной по величине момента), а размеры ПО будут больше, чем при сильном размытии ФП.

Ясно, что при очень слабом размытии ФП равновесные размеры ПО превышают размеры доменов, существовавших в сегнетоэлектрике без размытия. Тогда ПО, дорастая до этих границ, прекращает на них свой рост и доменная структура сохраняется. Однако при этом дипольный момент не остается постоянным в пределах домена, а спадает по направлению от ядра к доменным границам.

Ясно, что при усилении размытия ФП, когда кривая распределения становится шире, а равновесные размеры ПО уменьшаются, границы ПО на каком-то этапе уже не достигают мест, где ранее были доменные границы, и тогда доменная структура не образуется. При этом, несмотря на еще достаточно большие размеры ПО, уже может проявляться релаксационная поляризация, связанная с существованием ПО. В кристалле с сильно размытым ФП она происходит из-за исчезновения ПО под действием «горячей» тепловой флуктуации и нового появления этой ПО с тем же или другим направлением дипольного момента после того, как тепловая флуктуация исчезнет. При слабо размытом ФП, когда ПО велики, появившаяся большой (по объему) тепловой флуктуации маловероятно и соответственно маловероятна переориентация всей ПО. Однако под действием тепловых флуктуаций, охватывающих меньшие объемы, могут деполяризовываться отдельные периферийные части ПО (при этом их моменты будут меняться от ρ до 0), что также приведет к релаксационной поляризации.

Как мы уже говорили, рентгеноаморфность псевдокубических искажений полярной фазы в кристаллах с РСЭФП вызвана малыми размерами ПО и различной ориентацией их деформаций. При слабо размытых ФП, когда размеры ПО относительно велики, эти искажения не являются рентгеноаморфными, так что на рентгенограммах (например, у керамики ЦТСЛ при не очень больших содержаниях лантана) те расщепления линий, которым положено наблюдаться при псевдокубическом искажении решетки, действительно присутствуют (хотя и перестают наблюдаться при увеличении содержания лантана) [13, 14].

Важнейшими характеристиками РСЭФП являются параметр размытия ФП σ в функции распределения (1) и температура T_σ , при которой распадается макродоменное состояние при нагревании поляризованного образца.

Параметр размытия σ для РСЭФП определяется обычно из температурной зависимости диэлектрической проницаемости

$$1/\varepsilon' = 1/\varepsilon'_m + (T - T_c^0)^2 / (2\varepsilon'_m \sigma^2), \quad (2)$$

где ε'_m — диэлектрическая проницаемость при $T_m \approx T_c^0$ [5, 6]. При этом предпочтительнее графическое определение σ по наклону кривой $1/\varepsilon' = f[(T - T_m)^2]$ и известной величине ε'_m .

Однако нужно иметь в виду, что выражение (2) справедливо лишь тогда, когда диэлектрическая поляризация определяется в основном релаксацией ПО. При слабо размытых ФП, когда при высоких температурах еще соблюдается закон Кюри—Вейсса и существует вклад поляризации упругого или квазиупругого смещения ионов и электронов, применимость выражения (2) для расчета σ становится сомнительной. Ясно, что у твердых растворов $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$, близких к BaTiO_3 , где вершина максимума $\varepsilon'(T)$ только начинает закругляться, оценка

σ по короткому параболическому участку кривой $1/\varepsilon'$ не будет надежной. При этом другие способы, используемые иногда, оценки степени размытия ФП (как, например, по полуширине максимума $\varepsilon'(T)$) вообще непригодны. Например, в случае BaTiO_3 , где ФП является четким, мы получим очень значительную полуширину максимума. Единственное, что мы сможем сказать при таком способе оценки, — это, где размытие больше и где меньше, да и то в предположении, что постоянная Кюри—Вейсса C и разность $T_c^0 - \Theta_c$ (где Θ_c — температура Кюри—Вейсса) при изменении концентрации компонентов не меняются, что, разумеется, отнюдь не очевидно.

Более строгим способом определения σ будет, по-видимому, изучение температурной зависимости содержания в образце полярной фазы. При слабо размытых ФП это, может быть, удастся сделать рентгенографически, пользуясь тем, что искажения решетки еще проявляются на рентгенограммах. Возможно, хотя и непросто, путем может быть оценка степени размытия по дилатометрическим измерениям. Однако и здесь есть сложности (например, с вычитанием теплового расширения, не связанного с ФП, которое неизбежно основано на тех или иных предположениях и, таким образом, вносит в результаты элементы произвола).

Обсудим теперь вопрос о температуре T_d U магнитоинобата свинца (PMN) $T_m \cong -10^\circ\text{C}$, $T_d \cong -60^\circ\text{C}$, $\sigma \cong 40^\circ\text{C}$ [¹²], т. е.

$$T_m - T_d = 1.25\sigma. \quad (3)$$

Автор преднамеренно записывает это соотношение, полученное для одного лишь сегнетоэлектрика, в виде эмпирической формулы. Он надеется, что появление такой формулы, послужив объектом критики, стимулирует дальнейшие исследования связи T_d и σ , которые автор считает исключительно важными.

Строго говоря, нет никакой уверенности в том, что при очень слабо размытом ФП температура T_d вообще существует (т. е. в том, что она не совпадает с T_c^0). Но, казалось бы, все-таки она должна существовать (и выражение (3) не противоречит предположению о наличии T_d при малых σ). Ясно, что в данном случае нужны экспериментальные исследования. Дело в том, что если при исследованиях сегнетоэлектриков температура T_m определяется всегда, то температура T_d и параметр σ , которые имеют не менее важное значение, обычно не определяются. Это связано с тем, что ранее необходимость определения T_d и σ не была ясна. Теперь она очевидна.

Говоря об определении T_d твердого раствора, следует обратить внимание на одно важное обстоятельство. Все, о чем говорилось ранее, относится к равновесным твердым растворам, в которых взаимное растворение компонентов прошло полностью. Такое состояние достигается не всегда (особенно при огнеупорных компонентах). Наличие дополнительных (технологических) неоднородностей осложняет картину явлений. Например, у твердых растворов $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ вблизи 120°C почти всегда наблюдается изменение наклона на кривой $1/\varepsilon'(T)$, что можно связать с присутствием в образце отдельных непроагировавших участков в зернах BaTiO_3 . Ясно, что если при этом определять T_d по полному исчезновению остаточной поляризации поляризованного образца, то мы получим $T_d = 120^\circ\text{C}$. Но это будет не T_m , а T_c титаната бария. По-видимому, здесь нужно определять T_d как температуру исчезновения основной части остаточной поляризации. Однако это надо проверять экспериментально.

Подводя итоги, нужно заметить, что сегнетоэлектрики со слабо размытым ФП в некотором отношении сложнее, чем сегнетоэлектрики с РСЭФП или с четким ФП, поскольку в процессе преобразования четкого ФП в размытый еще сохраняются старые свойства и уже появляются новые. Основными явлениями,

которые характеризуют это преобразование и определяют происходящее при этом изменение характера поведения кристалла, являются уменьшение размеров полярных областей и увеличение неоднородности дипольного момента в этих областях.

Список литературы

- [1] Смоленский Г. А., Исупов В. А. // ЖТФ. 1954. Т. 24. № 8. С. 1375—1385.
- [2] Исупов В. А. // ЖТФ. 1956. Т. 26. № 9. С. 1912—1917.
- [3] Исупов В. А. // ФТТ. 1963. Т. 5. № 1. С. 187—195.
- [4] Исупов В. А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1964. Т. 28. № 4. С. 653—659; 1975. Т. 39. № 6. С. 1312—1318; 1990. Т. 54. № 10. С. 1131—1138.
- [5] Кириллов В. В., Исупов В. А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1969. Т. 33. № 2. С. 313—319.
- [6] Kirillov V. V., Isupov V. A. // Ferroelectrics. 1973. V. 5. N 1. P. 3—9.
- [7] Isupov V. A., Pronin I. P. // J. Phys. Soc. Japan. 1980. V. 49. Suppl. B. P. 53—59.
- [8] Исупов В. А. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 7. С. 2235—2238.
- [9] Isupov V. A. // Ferroelectrics. 1989. V. 90. P. 113—120.
- [10] Сизых В. И., Исупов В. А., Кириллов В. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 8. С. 783—787.
- [11] Isupov V. A., Pronin I. P., Sizykh V. I. // Ferroelectrics. 1989. V. 90. P. 147—153.
- [12] Isupov V. A. // Ferroelectrics. 1992. V. 131. P. 41—48.
- [13] Haertling G. H., Land C. E. // J. Amer. Ceram. Soc. 1971. V. 54. N 1. P. 1—37.
- [14] Keve E. T., Bye K. L. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. N 2. P. 810—818.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
20 ноября 1991 г.