

Влияние «замороженных» ростовых дефектов на температурную зависимость диэлектрической проницаемости и поляризацию кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$

© Б.А. Струков, Е.П. Рагула

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119899 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 18 ноября 1996 г.)

Приведены результаты экспериментального исследования диэлектрических свойств кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ с выраженной дефектной структурой в области фазового перехода соразмерная–несоразмерная фаза. Было обнаружено нерегулярное распределение дефектов, формирующих внутреннее смещающее поле в кристалле. Подтверждено, что замороженные дефекты не влияют на величину гистерезиса зависимостей $\varepsilon(T)$ при охлаждении и нагревании, однако оказывают определяющее влияние на формирование одинарных, тройных и четверных петель гистерезиса в зависимости $P(E)$. Предложен возможный механизм расщепления фазового перехода при охлаждении кристалла в постоянном электрическом поле.

Кристалл фторбериллата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ (ФБА) является несобственным сегнетоэлектриком [1,2]. ФБА претерпевает последовательность фазовых переходов: исходная параэлектрическая–несоразмерная фаза ($T_i = 182 \text{ K}$) и несоразмерная–соразмерная полярная фаза ($T_c = 176 \text{ K}$) [3].

Практически все кристаллы ФБА, выращенные из раствора, оказываются униполярными [4]. Эта униполярность проявляется в изменении величины ε и искажении петли гистерезиса; в случае однородного внутреннего поля униполярность кристалла может быть измерена путем подбора внешнего электрического поля, полностью компенсирующего искажение петли. Эксперимент показал, что даже в одном и том же кристалле величина внутреннего поля изменяется от образца к образцу; возможно также неоднородное распределение внутреннего поля внутри одного образца. В соответствии с теорией дефектных сегнетоэлектрических кристаллов это поле обусловлено определенным (однородным и неоднородным) распределением ориентированных дипольных примесей в кристаллах [5]. При этом в случае примесей, которые не изменяют величину дипольного момента и концентрацию при изменении температуры, внутреннее поле также является стабильным и не зависящим от температуры. Изучая величину и распределение внутреннего поля, мы получаем косвенную информацию о концентрации и распределении дипольных примесей, которые можно в этом случае считать «замороженными».

Систематические исследования такого рода были проведены на кристалле ФБА, выращенном из водного раствора химически чистого вещества без специальной процедуры очистки и перекристаллизации. Из бруска кристалла размером $20 \times 10 \times 5 \text{ mm}$ с длиной вдоль оси b была приготовлена серия из десяти образцов, большие плоскости которых перпендикулярны полярной оси b . Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и гистерезисные явления для $\varepsilon(T)$ и $P(E)$ были изучены и сопоставлены для этих образцов. Мы полагали, что концентрация дефектов будет изменяться

вдоль кристалла, оказывая определенное воздействие на гистерезисные явления.

На рис. 1 представлены зависимости диэлектрической проницаемости от температуры в режиме охлаждения и нагревания для всех исследованных образцов. Примечательно, что температурные зависимости ε , полученные при нагревании и охлаждении образцов, показывают температурный гистерезис точек максимумов, по величине одинаковый и равный $T_c^h - T_c^c \sim 0.2 \text{ K}$, как в бездефектном кристалле.

При этом на каждой кривой возникает дополнительная аномалия, которая свидетельствует о расщеплении фазового перехода. Выяснилось, что температурные зависимости ε для всех образцов показывают различную степень расщепления максимума при температуре T_c . Общий характер эволюции $\varepsilon(T)$ в зависимости от положения образца в кристалле состоит в изменении соотношения высоты максимумов, на которые расщепляется основная аномалия, и смещении положения этих максимумов. Видно, что расщепление особенно велико на образцах 6–8. Для образцов 1–5 на зависимости $\varepsilon(T)$ наблюдается расщепление фазового перехода, характеризующееся двумя пиками, один из которых выражен слабо. Можно предположить, что эти пики связаны с наличием в образцах областей с различной концентрацией «замороженных» дефектов и соответственно с различной величиной внутреннего смещающего поля. Действительно, как видно из рис. 2, показывающего зависимость поляризации от электрического поля в соразмерной фазе вблизи T_c^c , зависимости $P(E)$ для большинства образцов имеют вид кривых с двумя или более ступеньками, характеризующими процессы «дополяризации» областей с внутренним смещающим полем, направленным против внешнего поля, формирующего петлю гистерезиса (отметим, что в приведенном масштабе гистерезис в зависимости $P(E)$ не просматривается, так как коэрцитивное поле очень мало и имеет порядок $30\text{--}50 \text{ V/cm}$).

Полагая, что величина суммарной спонтанной поляризации кристалла не изменяется от образца к образцу и

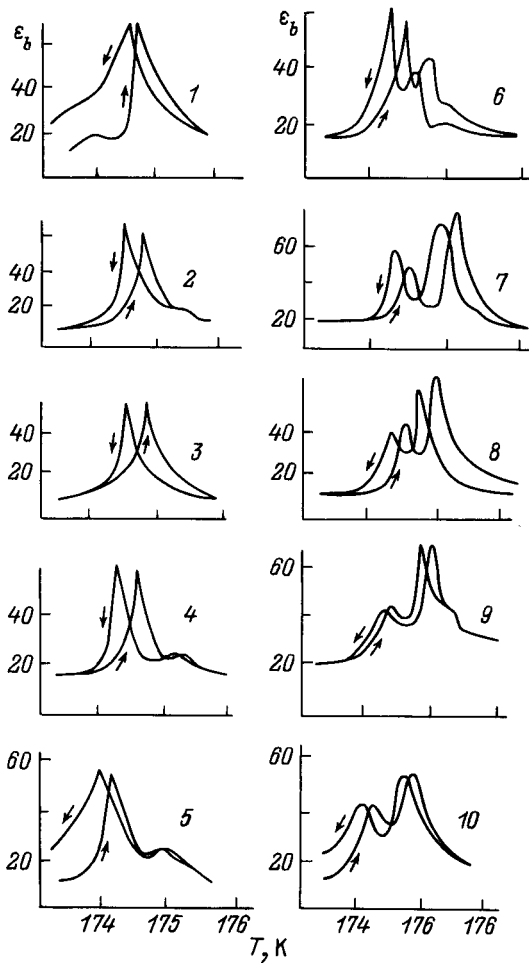


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для образцов 1–10 кристалла ФБА, расположенных "один за другим" вдоль оси b . Стрелки у кривых показывают направление изменения температуры.

имеет величину $0.06\text{--}0.07\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$, мы могли оценить площадь областей, обладающих различной величиной внутреннего смещающего поля. При этом необходимо учитывать, что общий вид петель указывает на наличие (помимо "локальных") общего по образцу внутреннего смещающего поля, проявляющегося в общей несимметричности зависимости $P(E)$ относительно точки $E = 0, P = 0$.

Практически на всех образцах зависимость $P(E)$ имеет форму, свидетельствующую о неоднородном распределении дипольных примесей по образцу. Наиболее характерно наличие дополнительной ступеньки с иным, отличным от основного объема, внутренним полем (величина внешнего максимального поля, приложенного к кристаллу, варьировалась в пределах $6\text{--}10\ \text{kV}/\text{cm}$ и для каждого образца ограничивалась полями, близкими к пробивному).

Как уже отмечалось, на образцах 1–5 фазовый переход "расщеплен", но при этом второй максимум слабо выражен и размыт; сопоставляя зависимости $\varepsilon_b(T)$ и

$P(E)$ для этой серии образцов, можно констатировать, что две аномалии ε соответствуют двум частям образца примерно одинаковых размеров, в одной из которых внутреннее смещающее поле мало (менее $0.5\ \text{kV}/\text{cm}$), а во второй — велико и меняется от 8 до $6.5\ \text{kV}/\text{cm}$ от образца 1 к образцу 5. Именно эта вторая часть и ответственна за слабую аномалию диэлектрической проницаемости.

Зависимости $\varepsilon_b(T)$ для второй половины кристалла — образцов 6–10 — характеризуются двумя ярко выраженными пиками диэлектрической проницаемости, которые свидетельствуют о наличии двух последовательных фазовых переходов в этой части исходного кристалла. Кроме этих двух пиков можно заметить также небольшие пологие максимумы, которые свидетельствуют о дополнительном "расщеплении" фазового перехода во внутреннем поле аналогично описанному выше для образцов 1–5. Наличие трех ступеней поляризации в петлях гистерезиса для этих образцов (рис. 2) подтверждает данное предположение. Для образцов 7–9 в центре петель гистерезиса заметны небольшие отклонения, характеризующие наличие небольшой области с малым внутренним полем.

По зависимостям $\varepsilon_b(T)$ и $P(E)$ мы можем судить об относительном распределении внутренних полей внутри каждого образца и кристалла в целом, хотя определить форму соответствующих областей не представляется возможным.

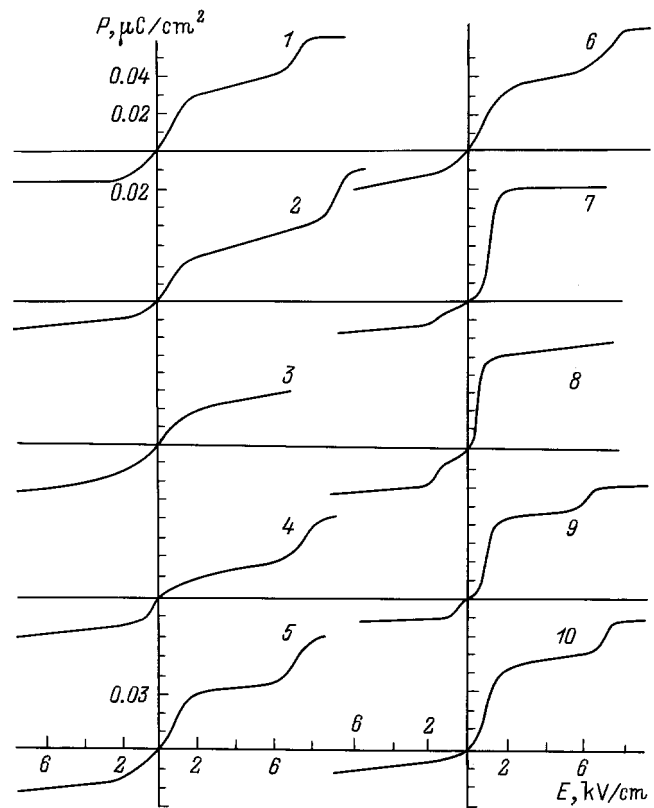


Рис. 2. Зависимости $P(E)$ для образцов кристалла ФБА, снятые в C -фазе (образцы 1–10 те же, что на рис. 1).

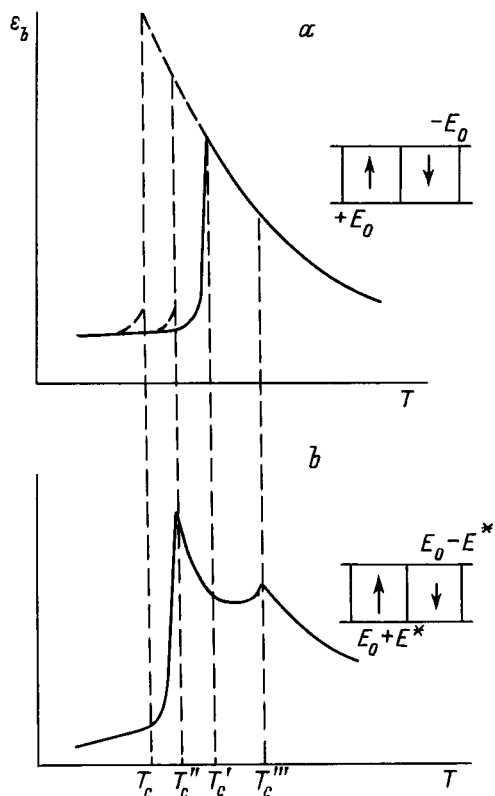


Рис. 3. К возможному объяснению явлений "расщепления" фазового перехода соразмерная–несоразмерная фаза в кристалле ФБА. T_c — температура фазового перехода в отсутствие внутренних и внешних полей, T_c' — то же в отсутствие внешнего поля при наличии внутреннего поля $+E_0$ и $-E_0$, T_c'' , T_c''' — температуры максимумов ε_b , соответствующие суммарным полям $E_0 - E^*$ и $E_0 + E^*$.

Полученные результаты свидетельствуют о достаточно сложном распределении "замороженных" дефектов, которое реализуется в кристалле ФБА вдоль оси b , полярной в несоизмерной фазе. Вместе с тем возникает возможность дать следующее объяснение обнаруженному ранее "расщеплению" фазового перехода в электрическом поле [4].

Пусть образец состоит из двух равных частей, каждая из которых имеет внутреннее поле E_0 , одинаковое по величине, но направленное в противоположные стороны (рис. 3). Очевидно, что в таком образце максимум зависимости $\varepsilon_b(T)$ будет сдвинут в сторону более высоких температур, поскольку направление сдвига не зависит от знака поля. Если приложить к кристаллу внешнее поле $E = +E^*$, то суммарное поле в обеих частях кристалла окажется различным: $E_0 + E^*$ в одной части и $E_0 - E^*$ в другой. Соответственно зависимость $\varepsilon_b(T)$ во внешнем электрическом поле будет иметь теперь два максимума, смещенных по отношению к исходному: один в сторону более высоких (в поле $E_0 + E^*$), а другой — в сторону более низких (в поле $E_0 - E^*$) температур (рис. 3). Остается неясным, однако, почему

"расщепление" фазового перехода в кристаллах ФБА наблюдалось только в режиме охлаждения.

Мы обнаружили, что различные формы зависимости $P(E)$ в несоизмерной фазе в кристаллах с различными распределениями внутренних полей приводят к разнообразным и сложным петлям гистерезиса в несоизмерной фазе в окрестности T_c , где в совершенных кристаллах формируется двойная петля гистерезиса.

Сложная картина "наложения" гистерезисных зависимостей $P(E)$ от различных частей образцов, имеющих разную по величине и по знаку униполярность, может быть проиллюстрирована рис. 4, 5.

Как было показано выше, образцы 1–5 качественно сходны между собой и состоят из двух частей, имеющих сильно отличающееся внутреннее поле.

При повышении температуры петли гистерезиса для образцов 1–5 в целом трансформируются подобным образом (рис. 4): сначала образуется несимметричная двойная петля, лепестки которой при повышении температуры расходятся вплоть до полного исчезновения из поля видимости на экране осциллографа. Несимметричная двойная петля, изображенная на рис. 4, d, e , на самом деле представляет собой результат наложения двух двойных петель: меньший ее лепесток есть левый лепесток "левой" двойной петли, а больший — суперпозиция левого лепестка "правой" двойной петли и правого лепестка "левой" двойной петли. Правый же лепесток "правой" двойной петли не виден из-за сильного смещения "правой" двойной петли вдоль оси абсцисс (рис. 4, f, g, h). При повышении температуры

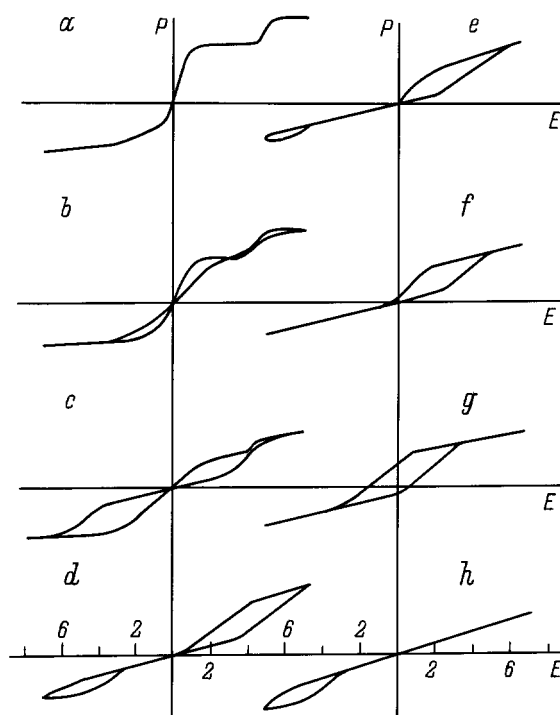


Рис. 4. Зависимости $P(E)$ для образца 4 кристалла ФБА, снятые при $T = 174.30$ (a), 174.40 (b), 174.75 (c), 174.85 (d), 175.08 (e), 175.15 (f), 175.35 (g) и 175.63 К (h).

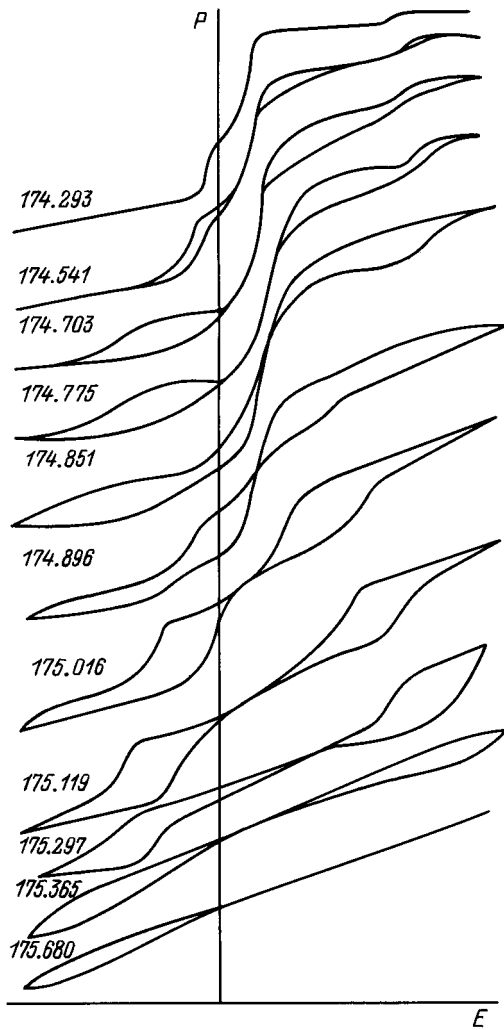


Рис. 5. Зависимости $P(E)$ для образца 8 кристалла ФБА.

левый лепесток перемещается и при $T = 176.051$ К уходит из поля видимости.

Для образцов 6–10 трансформацию петель при повышении температуры рассмотрим на примере образца 8 (рис. 5). При температуре, соответствующей первому фазовому переходу $T_1 = 174.54$ К, образуется двойная петля, лепестки которой при повышении температуры расходятся в стороны. При $T_2 = 174.85$ К, которая соответствует второму максимуму ε_b , образуется новая двойная петля. Эта петля также с повышением температуры расходитя, как бы выталкивая первую. В это время наблюдается четверная петля, две средние петли которой соответствуют второй петле, а две крайние — первой.

Образование в узком температурном интервале четверных петель гистерезиса в кристаллах ФБА наблюдалось нами впервые (область их существования составляет всего 0.3 К); исходя из того, что в образце 8 (единственном из всей серии) распределение внутреннего поля оказалось достаточно однородным, интерпретация

полученных зависимостей $P(E)$, выявляющих двухступенчатый процесс поляризации кристалла в узком температурном интервале вблизи T_c , возможно, не связана непосредственно с дефектной структурой кристалла.

Таким образом, сложная картина эволюции зависимости $P(E)$ при повышении температуры в целом коррелирует с картиной расщепления фазового перехода в отсутствие поля.

В заключение подчеркнем, что мы провели экспериментальное исследование диэлектрических свойств кристаллов ФБА с выраженной дефектной структурой в области фазового перехода несоизмерная–соизмерная фаза. Было обнаружено нерегулярное распределение дефектов, формирующих внутреннее смещающее поле в кристалле. Было подтверждено, что “вмороженные” дефекты не влияют количественно на величину относительного смещения температурных зависимостей ε , полученных при нагревании и охлаждении кристалла. Было предположено, что “расщепление” фазового перехода в электрическом поле, прикладываемом к образцу, объясняется наличием областей со своим внутренним смещающим полем, обусловленным дефектами кристаллической решетки. Впервые наблюдались четверные петли гистерезиса в кристаллах ФБА.

Выражаем благодарность В.В.Гладкому за полезные критические замечания по работе.

Авторы благодарят также Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант № 96-02-17723а).

Список литературы

- [1] S. Hoshino, K. Vedam, Y. Okaya, R. Pepinsky. *Phys. Rev.* **112**, 2, 405 (1958).
- [2] Б.А. Струков, Н.Д. Гаврилова, В.А. Копчик. *Кристаллография* **6**, 5, 780 (1960).
- [3] Б.А. Струков, Т.Л. Скоморохова, В.А. Копчик, А.А. Бойко, А.Н. Израиленко. *Кристаллография* **18**, 1, 143 (1973).
- [4] Б.А. Струков, В.М. Арутюнова, У. Уесу, С.А. Тараскин. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **47**, 750 (1983).
- [5] A.P. Levanyuk, A.S. Sigov. *Defects and structural phase transitions*. Cordon and Breach Science Publishers (1988). 208 p.