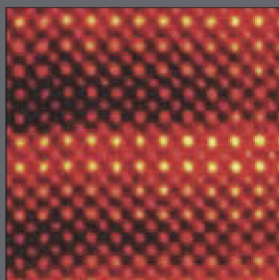


ФИЗИКА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

СОВРЕМЕННЫЙ ВЗГЛЯД



УДК 537
ББК 22.37
Ф50

Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд / под
Ф50 ред. К. М. Рабе, Ч. Г. Ана, Ж.-М. Трискона ; пер. с англ. —
4-е изд., электрон. — М. : Лаборатория знаний, 2020. — 443 с. —
Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10". — Загл.
с титул. экрана. — Текст : электронный.

ISBN 978-5-00101-827-8

Книга содержит семь аналитических обзоров ведущих ученых Европы и США. Материал дает представление о важных изменениях, произошедших в физике сегнетоэлектриков за последние 20 лет. Рассматриваются концептуальные достижения теории сегнетоэлектричества, новые технологии получения тонких эпитаксиальных пленок оксидных сегнетоэлектриков и сверхрешеток и методы их исследования. Описываются результаты теоретических и экспериментальных исследований размерных эффектов в тонких и сверхтонких сегнетоэлектрических пленках, сегнетоэлектрических наночастицах и нанотрубках. Приводятся результаты изучения доменных стенок в тонких сегнетоэлектрических пленках, а также данные по исследованию мультиферроиков. Полученные сведения позволяют использовать сегнетоэлектрики в электронике и других областях техники, в том числе для создания сегнетоэлектрических энерго-независимых запоминающих устройств (FRAM) и диэлектрических слоев в интегральных схемах.

Для студентов, аспирантов, преподавателей вузов, практических специалистов и научных работников.

УДК 537
ББК 22.37

Деривативное издание на основе печатного аналога: Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд / под ред. К. М. Рабе, Ч. Г. Ана, Ж.-М. Трискона ; пер. с англ. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. — 440 с. : ил. — ISBN 978-5-9963-0302-1.

Первый тираж осуществлен при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 09-02-07041

В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении ограничений, установленных техническими средствами защиты авторских прав, правообладатель вправе требовать от нарушителя возмещения убытков или выплаты компенсации

Translation from the English language
edition: "Physics of Ferroelectrics"
edited by Karin M. Rabe, Charles
H. Ahn, Jean-Marc Triscone

Copyright ©
Springer-Verlag Berlin Heidelberg
2007 Springer is a part of Springer
Science+Business Media. All Rights
Reserved.

© Лаборатория знаний, 2015

ISBN 978-5-00101-827-8

СОВРЕМЕННАЯ ФИЗИКА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ: НЕОБХОДИМЫЕ ОСНОВЫ

*Карин М. Рабе¹, Мэттью Даубер²,
Селина Лихтенштайгер², Чарльз Х. Ан³,
Жан-Марк Трискон²*

¹ Department of Physics and Astronomy, Rutgers University,
136 Frelinghuysen Road, Piscataway, NJ 08854-8019, USA
rabe@physics.rutgers.edu

² Condensed Matter Physics Department, University of Geneva,
24 quai Ernest Ansermet, CH-1211 Geneva 4, Switzerland
jean-marc.triscone@physics.unige.ch

³ Departments of Applied Physics and Physics, Yale University,
New Haven CT 06520-8120, USA
charles.ahn@yale.edu

Рассмотрены принципы сегнетоэлектричества и представлена информация о сегнетоэлектриках и их применениях. Подробно обсуждаются вопросы определения сегнетоэлектрических характеристик из измерений электрического гистерезиса. Представлены основные семейства сегнетоэлектрических оксидов, включая соединения со структурой перовскита и их твердые растворы, ниобат лития, слоистые оксиды, магнитные сегнетоэлектрические оксиды и электронные сегнетоэлектрики, описана их кристаллическая структура и приведены значения поляризации. Рассмотрено влияние давления и эпитаксиальной деформации на свойства перовскитов. Кратко представлены последние достижения в понимании сегнетоэлектрических явлений в тонких пленках, сверхрешетках и наноструктурах. В заключение описаны применения сегнетоэлектриков — как уже ставшие традиционными, так и находящиеся в стадии разработки.

1.1. Введение

Сегнетоэлектриком называют изолятор, имеющий два или большее число стабильных (или метастабильных) состояний с различной ненулевой электрической поляризацией при нулевом внешнем электрическом поле; эту поляризацию называют спонтанной поляризацией. Чтобы вещество считалось сегнетоэлектриком, необходимо, чтобы поляризацию можно было переключить между различными состояниями с помощью внешнего электрического поля, которое изменяет относительную энергию этих состояний благодаря связи поля с поляризацией, $-\mathcal{E} \cdot \mathbf{P}$.

Концепция электрической поляризации является, таким образом, ключом к пониманию сегнетоэлектричества. Для конечных систем электрическая поляризация определяется просто как дипольный момент, рассчитываемый

из плотности заряда, деленный на объем системы (хотя следует заметить, что границы сверхмалых систем нельзя считать резкими). Для бесконечного кристалла определение поляризации как объемной характеристики, как было давно показано, сформулировать гораздо сложнее. Решением этой задачи, предложенным Реста, Кинг-Смитом и Вандербильтом и в настоящее время называемым «современной теорией поляризации», является определение поляризации через интеграл тока, протекающего в процессе перехода из одного состояния в другое, результат которого выражается в терминах фазы Берри. Это определение через индуцированный ток имеет еще одно преимущество, поскольку оно напрямую связано с электрическими и оптическими методами измерения поляризации. Другим новым аспектом этого подхода является то, что поляризация оказывается не обычным вектором, а решеткой векторов $\mathbf{P}_0 + e\mathbf{R}/\Omega$, где \mathbf{R} — вектор решетки Бравэ кристалла, а Ω — объем элементарной ячейки. К интуитивно понятной структурной картине можно перейти, переформулировав выражение для фазы Берри в терминах центров функций Ванье кристалла. Эти идеи и их применение к сегнетоэлектрикам будут более подробно объяснены в гл. 2.

В этом обзоре мы дадим общую вводную информацию о сегнетоэлектриках, необходимую в качестве «фона» для чтения последующих глав этой книги. Мы рассмотрим лишь наиболее существенные моменты, особо обращая внимание на те из них, которые представлены в литературе не слишком широко; за более детальным описанием этих вопросов мы отсылаем читателя к классической книге Лайнса и Гласса [1], которая до сих пор остается весьма полезной, несмотря на то, что она появилась в 1977 г., а также к бесценной подборке справочных данных в серии томов Ландольта—Бернштейна [2, 3]. Мы начнем с обсуждения вопросов определения сегнетоэлектрических свойств с помощью измерений петель гистерезиса при переключении поляризации. Затем мы обсудим связь между сегнетоэлектричеством и кристаллической структурой (в более общем виде — расположением атомов), опишем кристаллические структуры и приведем данные об электрической поляризации и фазовых диаграммах наиболее широко исследованных сегнетоэлектрических оксидов; на эту информацию мы будем широко ссылаться в различных главах настоящей книги. Наконец, мы рассмотрим современное состояние двух областей, в которых в последние годы происходит бурное развитие: 1) в исследовании эффектов конечных размеров в сегнетоэлектрических тонких пленках, сверхрешетках и наноструктурах; 2) в практическом применении сегнетоэлектрических оксидов.

1.2. Переключение и петли гистерезиса

Как упоминалось выше, определяющим признаком сегнетоэлектричества является возможность переключения между различными (мета)стабильными состояниями при приложении импульсов электрического поля. Установлено, что механизм переключения проявляется на масштабах длин, существенно

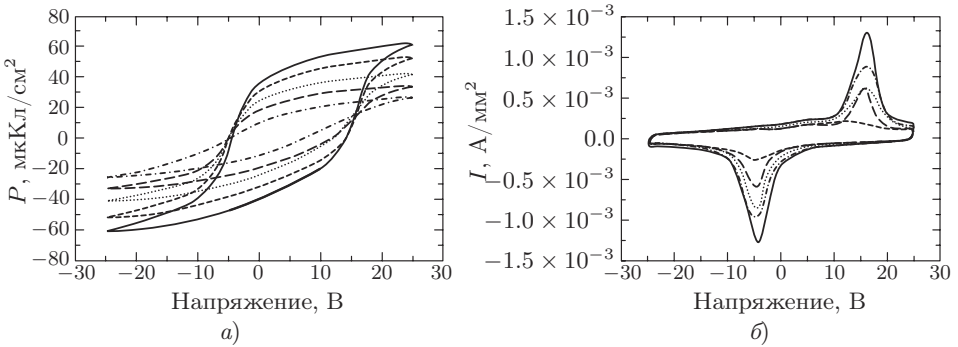


Рис. 1.1. *a* — Петли гистерезиса для ряда образцов сверхрешеток $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ с различной поляризацией; *б* — соответствующие петли ток—напряжение, полученные при циклическом изменении напряжения (в отличие от измерений токов утечки, при которых напряжение удерживается неизменным в течение некоторого времени). Ясно видны пики тока переключения по достижении коэрцитивного напряжения в образце

превышающих постоянную решетки, и обычно сопровождается увеличением или уменьшением размеров доменов при движении доменных стенок, как это будет обсуждаться более детально в гл. 7 и 8. Хотя кристаллографический критерий «малых искажений», о котором мы будем говорить в следующем разделе, в общем допускает такое переключение, для доказательства сегнетоэлектричества наблюдение петель электрического гистерезиса (рис. 1.1) считается обязательным.

В своей канонической форме сегнетоэлектрические петли гистерезиса P — \mathcal{E} являются симметричными, а остаточная поляризация и коэрцитивное поле из них легко выделяются и определяются. Однако при аккуратном проведении этих измерений возникает ряд тонких моментов. При любых измерениях подобного типа необходимо сделать так, чтобы измерялись только электрические свойства сегнетоэлектрических пленок, однако для проведения измерений необходимо создать целое «устройство» (обычно — конденсатор). На самом деле измерения проводятся на системе, состоящей из электродов, проводов, границ раздела, и часто именно эти компоненты системы, а не сами свойства интересующего материала, преобладают в электрическом отклике. В этом разделе мы кратко рассмотрим основные способы, с помощью которых проводятся измерения сегнетоэлектрического гистерезиса, обращая особое внимание на потенциальные ошибки, которые могут быть сделаны, и приемы, используемые чтобы их избежать.

Схема Сойера—Тауэра [4] — оригинальный метод измерения электрического гистерезиса — проста по своей сути. Это простой емкостный мост, работа

которого основана на том, что заряды на двух последовательно включенных конденсаторах должны быть равны. В один из этих конденсаторов в качестве диэлектрика помещается сегнетоэлектрик, а другой является стандартным конденсатором с хорошо известной емкостью. Переменное напряжение на стандартном конденсаторе отображается на оси y осциллографа, работающего в режиме X-Y, а переменное напряжение, приложенное к сегнетоэлектрическому образцу, отображается на оси x . Стандартный конденсатор должен иметь большую емкость, чтобы падающий на нем потенциал был мал и не влиял на падение напряжения на сегнетоэлектрическом образце. В идеальном случае, когда протекающий во время измерения ток является чистым током смещения, эти измерения дают точное значение сегнетоэлектрической поляризации. Простая реализация этой схемы вместе с описанием учебного эксперимента для наблюдения сегнетоэлектрических петель в KNO_3 приведены в [5].

К сожалению, сегнетоэлектрики редко бывают совершенно непроводящими, особенно когда они получены в виде тонких пленок, и множество факторов, таких как присутствие границ зерен, дефекты, проводимость за счет инжекции Шоттки, туннелирование по механизму Фаулера—Нордгейма, могут приводить к появлению значительных токов утечки. Это может усложнить определение, является ли образец просто линейным диэлектриком, или он настоящий сегнетоэлектрик. Идеальный линейный диэлектрик, измеренный в схеме Сойера—Тауэра, дает прямую линию, поскольку заряд на конденсаторе пропорционален приложенному напряжению. Идеальный резистор даст эллипс в случае, когда приложенное напряжение изменяется по синусоидальному закону, или фигуру в форме мяча регби, если напряжение изменяется по треугольному закону. К сожалению, иногда измерения проводятся на частоте, близкой к обратной постоянной времени RC образца, результатом которых является наклоненный эллипс или фигура в форме мяча регби, которые несильно отличаются от результатов измерений ненасыщенной петли гистерезиса. Важно, что при этом величина сигнала по оси y , экстраполированная к нулевому полю, *не является* сегнетоэлектрической поляризацией; она просто указывает на то, что в образце есть утечки. Проблема может еще более усложниться в случае, когда образец является нелинейным диэлектриком с утечками; при этом на гистерезисных петлях будет проявляться эффект, похожий на насыщение поляризации, тогда как на самом деле все сводится просто к уменьшению диэлектрической проницаемости в сильных полях. Часто бывает, что сегнетоэлектрические образцы обладают достаточно сильной утечкой, что приводит к округлению вершин петель и переоценке значений остаточной поляризации. Важно также отметить, что токи утечки в сегнетоэлектрических тонких пленках обычно нелинейны, так что образец может быть достаточно высокоомным (и иметь низкие диэлектрические потери) в слабых полях, но становиться сильно проводящим, когда к нему прикладываются сильные поля в экспериментах по переключению. Дальнейшее обсуждение этих вопросов и других источников ошибок можно найти в [6].

Существует ряд способов, позволяющих избежать этих проблем. Во-первых, измерения можно проводить на нескольких различных частотах, поскольку описанные артефакты обычно сильно зависят от частоты. Если образец выглядит как сегнетоэлектрик в узком диапазоне частот измерений, скорее всего, это не сегнетоэлектрик. Во-вторых, полезно проанализировать форму тока переключения, как это делается в современных сегнетоэлектрических тестерах, например, в Aixacst TF Analyzer или Radiant Precision Pro, хотя такую возможность также можно реализовать и в самодельных установках. Если образец является сегнетоэлектриком, то на кривых $I-V$ наблюдаются пики тока, отвечающие процессам переключения (рис. 1.1). Однако следует отметить, что стандартные измерения петель гистерезиса, проводимые на этих тестерах, все равно будут показывать наклоненные фигуры в форме мяча регби, если образец является диэлектриком с утечками.

Существует несколько специальных приемов, позволяющих отличить сегнетоэлектрическое переключение от артефактов. Например, подавая серию импульсов напряжения и измеряя возникающие при этом переходные токи, можно разделить различные компоненты в электрическом отклике сегнетоэлектрика. Измерения PUND (positive up negative down) особенно полезны для этих целей. В этих измерениях на образец подается последовательность из пяти импульсов. Сначала подается первый, начальный импульс (импульс 0), чтобы переключить образец в определенное начальное состояние поляризации. Импульс 1 затем переключает поляризацию в противоположном направлении. Импульс 2 имеет ту же полярность, что и импульс 1, и не должен вызывать переключение. Импульсы 3 и 4 аналогичны импульсам 1 и 2, но имеют противоположную полярность. В примере, показанном на рис. 1.2, при увеличении напряжения наблюдается фаза переключения. После этого в течение некоторого времени напряжение остается постоянным, и если утечки малы (как в случае показанного образца), тока не видно. Образец с утечками на этом этапе измерений будет показывать постоянный ток. Для импульса 2, который прикладывается через определенный интервал времени, переключения не будет видно, если поляризация стабильна. В этом случае измеряемый при нарастании напряжения ток связан с зарядом, возникающим из-за линейной компоненты диэлектрического отклика. Иногда при приложении импульса 2 может наблюдаться пик переключения, который показывает, что хотя в образце и возникает сегнетоэлектрическая поляризация, она неустойчива относительно спонтанного обратного переключения либо в состояние с обращенной поляризацией, либо в полидоменное состояние с малой или нулевой полной поляризацией. В этом случае представляет интерес проварьировать время задержки между импульсами, что позволит определить время релаксации поляризации. Недавний пример подобных исследований можно найти в [7].

Чтобы определить переключаемую сегнетоэлектрическую поляризацию, которая остается стабильной в течение заданного времени задержки, из кривой 1 вычитают кривую 2 и вычисляют интеграл от разности этих токов

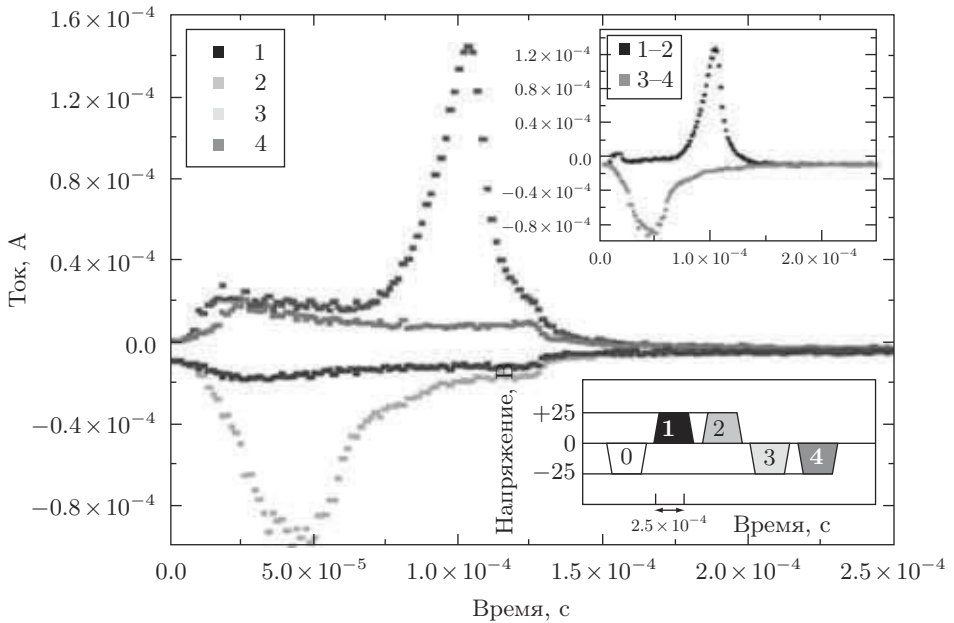


Рис. 1.2. Результаты измерений PUND на сегнетоэлектрическом образце. На нижней вставке к рисунку показана последовательность импульсов, прикладываемых к образцу. В рассматриваемом примере время задержки между импульсами составляет 1 с. На верхней вставке показана разность между токами во время первого и второго импульсов и то же самое для третьего и четвертого импульсов. Они отвечают зарядам, которые переключились при обращении состояния поляризации в образце. Измерения проведены на сверхрешетке $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$

переключения. Для большинства применений наиболее важной характеристикой является величина поляризации, которую можно переключить и которая остается в таком состоянии в течение долгого времени.

Сравнение значений поляризации, полученных из подобных экспериментов, с результатами теоретических расчетов из первых принципов представляет интерес, но требует осторожности. Например, если в расчетах не учитывалась возможность образования доменов или другие внешние факторы, которые могут повлиять на устойчивость поляризации в устройстве, то с чем следует сравнивать полученную расчетную поляризацию: со стабильной поляризацией, измеренной в эксперименте PUND, или же с максимальной поляризацией, которая может быть получена при переключении с очень коротким интервалом между импульсами? Можно было бы подумать, что верно последнее, однако не исключено, что при быстрых измерениях заряд, остающийся на устройстве, связан не с сегнетоэлектричеством, а возникает просто из-за того, что не

было достаточно времени, чтобы удалить заряд, помещенный на конденсатор. Измерения, в которых изменяется много параметров (например, частота, поле, время задержки между импульсами, температура и т. п.), позволяют сделать эти сравнения более содержательными.

1.3. Кристаллографические особенности сегнетоэлектричества

Во всех известных сегнетоэлектриках спонтанная поляризация создается ионами и возникает либо в результате их смещения (в обычных сегнетоэлектриках), либо в результате упорядочения зарядов на ионах, которые могут находиться в нескольких зарядовых состояниях (в электронных сегнетоэлектриках). Ненулевая спонтанная поляризация может существовать только в кристаллах с полярной пространственной группой. Однако для сегнетоэлектриков также требуется возможность переключения между различными состояниями под действием приложенного электрического поля, и это означает, что многие полярные кристаллы, примером которых могут служить диэлектрики со структурой вюрцита, нельзя рассматривать как сегнетоэлектрики. Одна из возможностей, которая гарантирует существование дискретных состояний с различной поляризацией и позволяет переключаться между ними в разумных электрических полях, связана с кристаллическими структурами, которые получаются в результате «малых» понижающих симметрию искажений высокосимметричного исходного состояния. Эти искажения представляют собой полярные смещения атомов в элементарной ячейке, которые могут взаимодействовать с неполярными атомными смещениями и соответствующей деформацией. Последняя связь в некоторых сегнетоэлектрических оксидах может быть довольно сильной, приводя к пьезоэлектрическому поведению и богатым особенностями фазовым диаграммам давление—температура и зависимостям от эпитаксиальной деформации, которые будут обсуждаться для оксидов со структурой перовскита ниже. Величину спонтанной поляризации можно оценить с помощью эффективных зарядов Борна Z^*e и смещений u атомов относительно исходной структуры по формуле $(1/\Omega) \sum Z^*eu$, где Ω — объем элементарной ячейки. Эта линейная аппроксимация во многих случаях дает значения, близкие к результатам строгих расчетов методом фазы Берри или с использованием функций Ванье. Ниже, при обзоре свойств сегнетоэлектрических оксидов, мы укажем структуры высокосимметричной неполярной и низкосимметричных полярных фаз и дадим информацию о поляризации последних, как измеренных экспериментально, так и рассчитанных, если такие данные имеются.

В большинстве сегнетоэлектриков при увеличении температуры происходит фазовый переход из сегнетоэлектрического состояния с несколькими симметрично-эквивалентными вариантами структуры в неполярную параэлектрическую фазу с единственным вариантом структуры. В большинстве случаев

высокосимметричная исходная структура совпадает с кристаллографической структурой, наблюдаемой в параэлектрической фазе. Измеренные температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов изменяются от очень низких (1 К) до очень высоких (выше 1000 К); существует даже возможность того, что кристалл расплавится раньше, чем будет достигнута температура перехода. Соотношение симметрий высокосимметричной параэлектрической структуры и сегнетоэлектрической структуры совместимо с идеей переходов второго рода и может быть описано в рамках теории Ландау, в которой поляризация является первичным параметром порядка (это подробно обсуждается в гл. 3). Этот подход естественно приводит к предсказанию того, что диэлектрическая проницаемость будет расходиться в точке перехода. С помощью соотношения Лиддена—Сакса—Теллера можно связать эту расходимость с уменьшением до нуля частоты полярного фонона — центральной идеей теории мягкой моды в физике сегнетоэлектриков [8, 9]. Действительно, наблюдения температурной зависимости частот полярных фононов были важной составляющей того большого прогресса, который был достигнут в понимании физики сегнетоэлектричества в 1960–1970-х гг. Спектроскопия фононов с помощью рассеяния нейтронов и оптических методов [10, 11] продолжает играть центральную роль в исследовании сегнетоэлектрических переходов. Теория «мягкой моды» очень прозрачна, несмотря на то, что во многих сегнетоэлектриках со структурой перовскита происходит переход слабо первого рода (т. е. наблюдается скачок в поляризации и структурных параметрах и имеется скрытая теплота перехода), что может быть результатом взаимодействия поляризации с деформацией.

Анализ в рамках теории Ландау с поляризацией в качестве первичного параметра порядка предполагает возможность сопоставления с магнитными фазовыми переходами. Подход Ландау позволяет также рассмотреть и более широкий класс «несобственных» сегнетоэлектриков, в которых поляризация является вторичным параметром порядка, связанным с первичным неполярным искажением решетки или магнитным параметром порядка; это оказывается особенно важным для исследований магнитных сегнетоэлектриков.

Принцип, согласно которому сегнетоэлектрическая структура представляет собой слабо искаженную исходную фазу, оказывается очень мощным. Он был использован как структурный критерий поиска сегнетоэлектриков в кристаллографической базе данных Абрахамсом [12], который также предложил эмпирическое соотношение между величиной смещений ионов и температурой сегнетоэлектрического перехода. Этот подход был в дальнейшем развит и использован в работах [13, 14]. Обсуждаемый принцип также обеспечивает систематический подход к расчетам из первых принципов, которые будут описаны в гл. 4; в них рассчитываются частоты фононов в высокосимметричной исходной структуре, а неустойчивые фононы рассматриваются как способ идентификации искажений, понижающих энергию системы [15].

Большая часть информации о кристаллической структуре сегнетоэлектриков была получена экспериментально из рентгеновских или нейтронодифрак-

ционных исследований. Они дают усредненную кристаллографическую структуру. Исследования диффузного рассеяния [16] и локальные методы, такие как анализ парных корреляционных функций [17] и спектроскопия протяженной тонкой структуры в спектрах рентгеновского поглощения (EXAFS) [18] обнаруживают, что локальные искажения и флуктуации также являются важными компонентами кристаллической структуры. Как будет показано в гл. 4, предсказания кристаллической структуры и поляризации в расчетах из первых принципов могут служить значимым дополнением к исследованиям кристаллической структуры с целью получения информации о распределении атомов и электронных состояниях в этих сложных оксидах на атомном уровне.

1.4. Материалы

В этом разделе мы опишем основные семейства сегнетоэлектрических оксидов. Хотя сегнетоэлектричество было открыто в материалах с водородными связями — сегнетовой соли и затем KDP, открытие в 1949 г.¹⁾ сегнетоэлектричества в намного более простом, не содержащем водорода оксиде со структурой перовскита BaTiO_3 существенно изменило физическое понимание этого явления. BaTiO_3 является классическим представителем очень большого и в настоящее время хорошо изученного семейства оксидов со структурой перовскита, которое включает не только индивидуальные соединения, но также неупорядоченные и упорядоченные твердые растворы. Сравнительная простота структуры перовскита привела к более глубокому пониманию природы сегнетоэлектричества, его количественному феноменологическому описанию и моделированию сегнетоэлектрических свойств из первых принципов. Другие семейства важных сегнетоэлектриков тесно связаны с перовскитами, поскольку их структура состоит из слоев перовскита, сопряженных с другими структурами оксидов. В конце раздела мы укажем еще несколько структурных семейств сегнетоэлектрических оксидов, которые не являются родственными перовскитам.

1.4.1. Оксиды со структурой перовскита

Наиболее изученным семейством сегнетоэлектрических оксидов является семейство перовскита (от названия минерала перовскита CaTiO_3). Это очень большое семейство с общей формулой ABO_3 , где A и B представляют собой катионы или смесь двух или даже большего числа катионов или вакансий. Физические свойства этого семейства весьма многообразны: в зависимости от состава и упорядочения катионов, они могут быть металлами или изоляторами, проявлять различные типы структурного и магнитного упорядочения. Оксиды со структурой перовскита, объемные кристаллы которых являются

¹⁾ Сегнетоэлектричество в BaTiO_3 было обнаружено в 1945 г. (см. статью [Б. М. Вул, И. М. Гольдман. Доклады АН СССР, 49, 179 (1945)]). — *Прим. перев.*

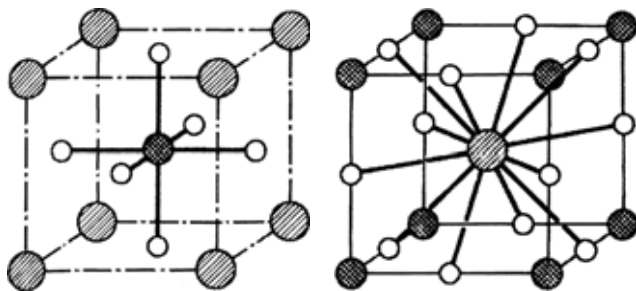


Рис. 1.3. Два различных представления элементарной ячейки идеальной кубической структуры перовскита ABO_3 . Атом B (закрашен решеткой) находится в центре октаэдра, образованного атомами кислорода (незакрашенные атомы). Атом A (косая штриховка) имеет 12 соседних атомов кислорода. Из [20]

сегнетоэлектриками, образуют подсемейство; другие родственные соединения могут проявлять сегнетоэлектрическую неустойчивость, которая однако не реализуется в объемных кристаллах из-за преобладания в них других, конкурирующих с сегнетоэлектричеством, типов искажений.

Идеальная структура перовскита (которая может рассматриваться в качестве высокосимметричной исходной структуры и на самом деле является структурой высокотемпературной параэлектрической фазы для большинства сегнетоэлектрических оксидов со структурой перовскита) имеет пространственную группу $Pm\bar{3}m$, простую кубическую решетку и состоит из пяти атомов. Следующее описание структуры перовскита заимствовано из [19]. Как показано на рис. 1.3, если поместить атом A в угол куба, то атом B попадает в центр куба, а атомы кислорода располагаются в центрах граней; при другом описании структуры атом B помещается в угол куба, тогда атом A находится в центре куба, а атомы O располагаются на серединах ребер.

Как следует из рис. 1.4, в структуре перовскита атомы B находятся в центрах октаэдров, в вершинах которых расположено по шесть атомов кислорода (первые соседи). Эти октаэдры связаны своими вершинами и образуют трехмерную сетку с простой кубической структурой, большие пустоты в которой заполняются атомами A . Каждый атом A окружен 12 атомами кислорода, находящимися на равных расстояниях. Атомы кислорода имеют низкосимметричное координационное окружение: каждый атом O соседствует с двумя атомами B и четырьмя атомами A . Структура перовскита характеризуется наличием прямых бесконечных цепочек $B-O$, распространяющихся в направлении трех координатных осей.

Для соединений, кристаллизующихся в структуре перовскита, склонность к искажениям связана со структурными фрустрациями кубической структуры

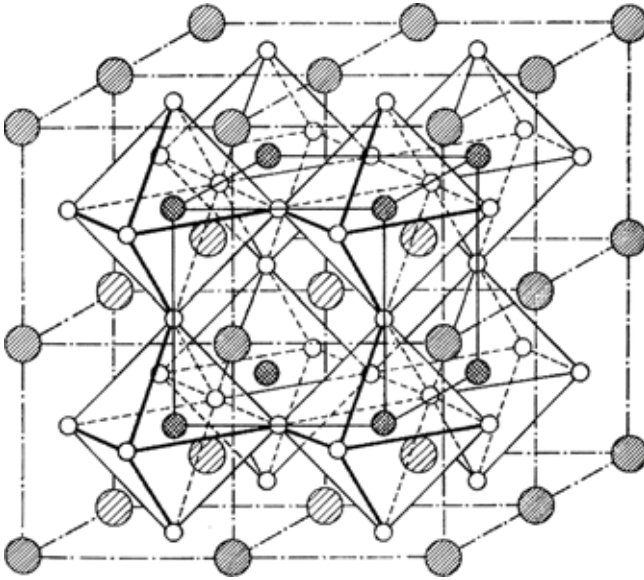


Рис. 1.4. Другое изображение идеальной кубической структуры перовскита ABO_3 .
Из [20]

перовскита как ионного кристалла. Эмпирический критерий стабильности идеальной структуры перовскита был предложен Гольдшмидтом (1926), который использовал правила, установленные им ранее для бинарных ионных соединений. Его подход основывается на концепции ионных радиусов и следующих правилах: 1) катион окружен максимальным числом анионов, которые могут его коснуться, но не большим числом; 2) все анионы должны касаться катионов, а расстояние анион—катион определяется суммой их ионных радиусов. Структура перовскита полностью определяется размером кислородного октаэдра, содержащего атом B , тогда как атомы A заполняют пустоты между октаэдрами. Следуя правилам Гольдшмидта, идеальное соотношение между ионными радиусами определяется следующим условием:

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O). \quad (1.1)$$

Это условие для идеальной структуры перовскита в общем случае не выполняется. Отклонение может быть охарактеризовано толеранц-фактором t , определяемым как

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}. \quad (1.2)$$

Гольдшмидт показал, что структура перовскита образуется, когда условие (1.1) выполняется приближенно ($t \approx 1$). Когда $t > 1$, структура определя-

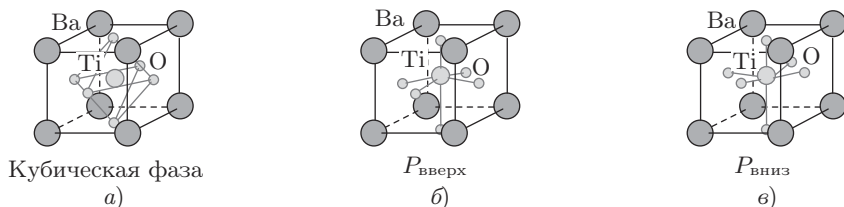


Рис. 1.5. Кристаллическая структура сегнетоэлектрического перовскита BaTiO_3 : а — высокотемпературная параэлектрическая кубическая фаза; б и в — два варианта ориентации вектора поляризации в сегнетоэлектрической тетрагональной фазе при комнатной температуре. Смещения атомов преувеличены, чтобы быть заметными. Из [23]

ется расстоянием $A-O$, а атом B слишком мал для кислородного октаэдра, так что в структуре будет возникать слабое полярное искажение, как в BaTiO_3 . Напротив, при $t < 1$ атом A мал по сравнению с размером полости между октаэдрами: он не может быть эффективно связан с 12 окружающими атомами кислорода. Если t лишь немного меньше единицы, то становятся благоприятными повороты и наклоны кислородных октаэдров (как в SrTiO_3 и CaTiO_3); для еще меньшего t более благоприятной становится сильно искаженная структура с шестью соседями атома A — структура LiNbO_3 , которую мы обсудим ниже. Если величина t очень сильно отличается от единицы, то структура перовскита становится вообще энергетически невыгодной по отношению к другим возможным структурам ABO_3 , которые мы здесь рассматривать не будем.

Первым соединением со структурой перовскита, идентифицированным как сегнетоэлектрик, был BaTiO_3 . Формальные ионные заряды $+2$ для Ba и $+4$ для Ti точно компенсируют общий отрицательный ионный заряд атомов кислорода. При высокой температуре титанат бария имеет параэлектрическую кубическую структуру перовскита ($Pm\bar{3}m$). При 393 К он переходит из кубической фазы в сегнетоэлектрическую тетрагональную фазу ($P4mm$), как показано на рис. 1.5. Эта фаза остается стабильной до 278 К, при которой происходит второй фазовый переход в сегнетоэлектрическую фазу орторомбической симметрии ($Amm2$). Последний переход наблюдается при 183 К. Низкотемпературная сегнетоэлектрическая фаза является ромбоэдрической ($R3m$). Каждый из переходов сопровождается небольшими смещениями атомов, в которых преобладает смещение атомов Ti относительно сетки кислородных октаэдров, и макроскопической деформацией. В последовательных сегнетоэлектрических фазах полярная ось направлена, соответственно, вдоль направлений $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, которые соответствуют смещениям атомов относительно их положений в исходной кубической структуре (последние данные по определению структуры всех сегнетоэлектрических фаз приведены в [21]). Измеренные значения поляризации в R, O и T-фазах равны 33 мкКл/см², 36 мкКл/см²

и 27 мкКл/см^2 , соответственно [2, 3]. Есть основания считать, что поляризация, измеренная в R-фазе, может быть ниже истинной собственной поляризации, которая по данным расчетов из первых принципов равна 43 мкКл/см^2 и лучше удовлетворяет геометрическому соотношению $1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$ [22]. Пространственная группа каждой из фаз является подгруппой кубической структуры $Pm\bar{3}m$. Однако для переходов T–O и O–R подобных соотношений группа–подгруппа нет, поэтому согласно теории Ландау эти переходы должны быть первого рода. Ниобат калия KNbO_3 изоструктурен BaTiO_3 и испытывает ту же самую последовательность фазовых переходов, хотя ионные заряды катионов составляют +1 (K) и +5 (Nb), а не +2/+4. Температуры переходов равны 701 К (C–T), 488 К (T–O) и 210–265 К (O–R); в тетрагональной фазе измеренное значение поляризации составляет около 35 мкКл/см^2 [2, 3].

Структура ряда других +2/+4 перовскитов очень похожа на описанную выше. PbTiO_3 претерпевает при 760 К фазовый переход из параэлектрической в тетрагональную сегнетоэлектрическую фазу, остающуюся устойчивой до самых низких температур, с величиной поляризации около 75 мкКл/см^2 при комнатной температуре [2, 3, 24]. Отличие основного состояния в нем от основного состояния в BaTiO_3 может быть объяснено различием в коэффициентах связи деформации с поляризацией (гл. 4). Другим отличием является то, что кроме смещений Ti в структуре появляются сильные смещения иона Pb, которые дают значительный вклад в спонтанную поляризацию. Замещение Ba^{2+} другими щелочноземельными катионами приводит к изменению структуры, в целом согласующемуся с ожидаемым на основе анализа толеранц-фактора. SrTiO_3 проявляет склонность к сегнетоэлектрической неустойчивости: частота полярного фонона в нем сильно уменьшается при понижении температуры. Однако при низких температурах фонон «стабилизируется» и фазовый переход не происходит, что является основанием для введения термина «виртуальный сегнетоэлектрик» (incipient ferroelectric). Эта стабилизация предположительно связывается с влиянием квантовых флуктуаций, что согласуется с наблюдением сегнетоэлектрического перехода в SrTiO_3 с более тяжелым изотопом ^{18}O [25]. Кроме того, при $120 \text{ К}^{1)}$ в титанате стронция происходит структурный фазовый переход (также называемый антиферродисторсионным), при котором кислородные октаэдры поворачиваются вокруг одной из координатных осей (обычно принимаемой за ось z), а симметрия понижается до тетрагональной ($I4/m\bar{c}m$) [26]. Танталат калия KTaO_3 также является виртуальным сегнетоэлектриком, родственным KNbO_3 , однако он не испытывает антиферродисторсионного перехода и остается кубическим вплоть до самых низких температур [27]. Катион Ca^{2+} еще меньше, чем Sr^{2+} , и тенденция к структурному переходу в CaTiO_3 еще сильнее; поэтому титанат

¹⁾ По другим данным, около 105 К (см., например, статью [B. Lüthi, T. J. Moran. Phys. Rev. B **2**, 1211 (1970)]). — Прим. перев.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие переводчиков	5
Предисловие	7
Глава 1. Современная физика сегнетоэлектриков: необходимые основы. <i>Карин М. Рабе, Мэттью Даубер, Селина Лихтенштайгер, Чарльз Х. Ан, Жан-Марк Трискон.</i>	9
1.1. Введение	9
1.2. Переключение и петли гистерезиса	10
1.3. Кристаллографические особенности сегнетоэлектричества	15
1.4. Материалы	17
1.4.1. Оксиды со структурой перовскита.	17
1.4.2. LiNbO_3	25
1.4.3. Слоистые оксидные сегнетоэлектрики	26
1.4.4. Другие семейства сегнетоэлектрических оксидов.	28
1.4.5. Магнитные сегнетоэлектрические оксиды	28
1.4.6. Электронные сегнетоэлектрики	29
1.4.7. Наноразмерные сегнетоэлектрики	29
1.5. Применения сегнетоэлектриков.	31
1.5.1. Пирозлектрические и пьезоэлектрические устройства	31
1.5.2. Технология сегнетоэлектрической памяти	32
1.5.3. Потенциальные применения.	33
1.6. Замечание от редакторов	35
Литература.	35
Глава 2. Теория поляризации: современный подход. <i>Рафаэль Реста, Да- вид Вандербильт.</i>	42
2.1. Почему необходим современный подход?	42
2.1.1. Ошибочность представлений Клаузиуса—Моссотти	43
2.1.2. Ошибочность определения поляризации через распределе- ние заряда	45
2.2. Поляризация как протекание адиабатического тока	48
2.2.1. Как измеряется наведенная поляризация?	48
2.2.2. Как измеряется сегнетоэлектрическая поляризация?	50
2.2.3. Основные идеи теории поляризации	52

2.3. Формальное описание теории фазы Берри	54
2.3.1. Формулировка в непрерывном \mathbf{k} -пространстве	55
2.3.2. Формулировка в дискретном \mathbf{k} -пространстве	57
2.3.3. Квант поляризации	59
2.3.4. Формальная поляризация как многозначная векторная величина	61
2.3.5. Отображение на центры Ванье	64
2.4. Применение к сегнетоэлектрикам	66
2.4.1. Спонтанная поляризация	67
2.4.2. Аномальные динамические заряды	68
2.4.3. Пьезоэлектрические свойства	70
2.5. Дальнейшее развитие теории	71
2.5.1. Поляризация в ненулевом электрическом поле	71
2.5.2. Теорема о границе раздела и определение связанного заряда	73
2.5.3. Многочастичное решение и некристаллические материалы	75
2.5.4. Поляризация в методе функционала плотности Кона—Шэма	77
2.5.5. Локализация, поляризация и флуктуации	78
2.6. Заключение	79
Литература	80
Глава 3. Введение в теорию Ландау для сегнетоэлектриков. <i>Премии Чандра, Питер Б. Литтлвуд</i>	84
3.1. Введение	84
3.2. Теория Ландау—Девоншира	89
3.2.1. Общая феноменология	89
3.2.2. Переходы второго рода (непрерывные)	91
3.2.3. Переходы первого рода (прерывные)	93
3.2.4. Связь с деформациями	94
3.2.5. Домены	97
3.3. Теория Ландау—Гинзбурга	100
3.3.1. Общие соображения	100
3.3.2. Поляризационная корреляционная функция	101
3.3.3. Критерий Леванюка—Гинзбурга	102
3.3.4. Переходы типа смещения и порядок—беспорядок	105
3.3.5. Недавние результаты для объемных сегнетоэлектриков	108
3.4. Уменьшенные размеры и другие граничные эффекты	110
3.4.1. Общая дискуссия	110
3.4.2. Поляризация на границе	111
3.4.3. Эффекты деполяризации	114
3.4.4. Эпитаксиальные деформации	118
3.4.5. Эффекты, связанные с неоднородностями	121

3.5. Заключение и (некоторые) открытые вопросы	123
3.6. Благодарности	125
Литература	125
Глава 4. Исследование сегнетоэлектрических оксидов из первых принципов. <i>Карин М. Рабе, Филипп Госез</i>	135
4.1. Введение	135
4.2. Методы расчетов из первых принципов	136
4.3. Результаты для оксидов со структурой перовскита	143
4.3.1. Структура основного состояния	143
4.3.2. Фононы, неустойчивости решетки и поляризация	149
4.3.3. Связь поляризации с деформацией	157
4.3.4. Диэлектрический и пьезоэлектрический отклики	159
4.3.5. Результаты для ненулевой температуры	162
4.4. Результаты для других соединений сегнетоэлектрических оксидов	166
4.5. Результаты для твердых растворов	169
4.6. Результаты для дефектов	174
4.7. Результаты для поверхности, тонких пленок, сверхрешеток, нанопроволок и наночастиц	176
4.8. Проблемы и перспективы	178
Литература	180
Глава 5. Сходства и различия между сегнетоэлектриками и ферромагнетиками. <i>Никола А. Спалдин</i>	201
5.1. Основы	203
5.1.1. Природа спонтанной поляризации	203
5.1.2. Домены	215
5.2. Применения	221
5.2.1. Сегнетоэлектрические запоминающие устройства с произвольной выборкой	224
5.2.2. Магниторезистивные запоминающие устройства с произвольной выборкой	225
5.3. Мультиферроики	227
5.3.1. Почему ферромагнитные сегнетоэлектрики редки?	228
5.3.2. Магнитоэлектрическое взаимодействие	229
5.3.3. Примеры некоторых материалов	230
5.3.4. Композиты	239
5.4. Заключение	240
Литература	241

Глава 6. Получение и новые применения эпитаксиальных оксидных тонких пленок. <i>Агхам-Байан Посадас, Микк Липпмаа, Фред Дж. Волкер, Мэттью Даубер, Чарльз Х. Ан, Жан-Марк Трискон.</i>	249
6.1. Введение	249
6.2. Выращивание тонких пленок сложных оксидов	251
6.2.1. Вакуумная камера	252
6.2.2. Контроль и поддержание температуры	253
6.2.3. Импульсное лазерное осаждение	259
6.2.4. Осаждение пленок распылением	271
6.2.5. Молекулярно-лучевая эпитаксия оксидов	278
6.3. Подложки	293
6.4. Применение эпитаксиальных оксидных тонких пленок.	307
6.4.1. Деформационная инженерия и сверхрешетки.	308
6.5. Кристаллические оксиды на полупроводниках (КОП)	318
6.5.1. Выращивание КОП с определенной последовательностью слоев	321
6.5.2. Каким образом силициды способствуют эпитаксии.	327
6.6. Заключение.	330
Литература.	331
Глава 7. Размерные эффекты в сегнетоэлектриках. <i>Селин Лихтенштейгер, Мэттью Даубер, Жан-Марк Трискон.</i>	346
7.1. Размерные эффекты в сегнетоэлектриках	346
7.2. Размерные эффекты в теории Гинзбурга—Ландау—Девоншира.	347
7.3. Внешние размерные эффекты	348
7.4. Влияние экранирования	350
7.4.1. Простая электростатическая модель	350
7.4.2. Недавние экспериментальные работы: сверхтонкие пленки на металлических электродах	351
7.4.3. Скейлинг коэрцитивного поля.	365
7.4.4. Тонкие пленки на изолирующих подложках	366
7.5. Сверхрешетки.	368
7.6. Другие геометрии	371
7.6.1. Наночастицы	371
7.6.2. Размерные эффекты, связанные с площадью образцов	373
7.6.3. Самоорганизация	373
7.6.4. Новые сегнетоэлектрические геометрии	374
Литература.	375
Глава 8. Исследования доменных стенок в эпитаксиальных сегнетоэлектрических тонких пленках на наномасштабах. <i>Патриция Паруч, Тьерри Джамарчи, Жан-Марк Трискон.</i>	382
8.1. Введение	382

8.2. Сегнетоэлектрические доменные стенки как упругие неупорядоченные системы	384
8.3. Статическое и динамическое поведение упругих неупорядоченных систем	384
8.4. Экспериментальное наблюдение ползучести доменных стенок	388
8.5. Ползучесть доменных стенок в соразмерном потенциале	392
8.6. Ползучесть доменных стенок в случайном потенциале	395
8.7. Экспериментальное наблюдение шероховатости доменных стенок	399
8.8. Доменные стенки в присутствии беспорядка типа «случайные связи» и диполь-дипольных взаимодействий	402
8.9. Последние исследования динамики сегнетоэлектрических доменных стенок	403
8.10. Заключение	404
Литература	405
Приложение А. Коэффициенты разложения свободной энергии Ландау. <i>Лонг-Кунг Чен</i>	409
А.1. BaTiO_3	411
А.2. SrTiO_3	411
А.3. $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT)	413
А.4. PbTiO_3	414
А.5. LiTaO_3 и LiNbO_3	414
А.6. $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$	416
А.7. $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	416
Литература	416
Приложение В. Таблицы комбинаций материал—подложка. <i>Селин Лихтенштайгер, Мэттью Даубер</i>	418
Литература	433