

ПРЕДИСЛОВИЕ ПЕРЕВОДЧИКОВ

Сегнетоэлектричество, подобно всем основным разделам физики конденсированного состояния вещества, находится в состоянии непрерывного развития. По существу, идет постоянный процесс как углубления наших знаний в этой области физики диэлектриков и полупроводников, так и расширение возможностей практического применения уникальных свойств сегнетоэлектриков. Несомненно, что на границе двух веков произошел качественный прорыв по обоим этим направлениям. С одной стороны, в теории сегнетоэлектричества четко обозначилось существенное расширение возможностей применения классической теории Ландау для описания свойств низко- и наноразмерных объектов, кристаллов с неоднородным распределением поляризации, связанным с доменной структурой и поверхностной релаксацией, неоднородным распределением примесей и дефектов. Лавинообразно увеличился поток работ, связанных с расчетами из первых принципов, позволяющих вплотную подойти к выяснению природы сегнетоэлектрических явлений. С другой стороны, в связи с появлением и развитием новых методов сильно расширились возможности экспериментального исследования физических свойств, доменной и кристаллической структуры объемных и наноструктурированных сегнетоэлектриков, мультиферроиков. Несомненно, прорывным направлением стало получение, исследование и применение сегнетоэлектриков в виде тонких пленок, сверхрешеток и композитов.

Предлагаемая читателю переводная монография имеет целью обобщить собранный в мировой литературе материал, иллюстрирующий изменение актуальных направлений исследований в области физики сегнетоэлектриков на границе двух веков и не отраженный в издававшихся ранее монографиях и учебниках. Представленные в виде глав обзоры написаны различными авторами, но объединены единством замысла, последовательностью и уровнем изложения. Последнее является важным достоинством книги: авторы уделяют основное внимание физическим основам рассматриваемых явлений, это делает ее полезной не только для специалистов в области сегнетоэлектричества, но и для аспирантов — молодых ученых, желающих познакомиться с наиболее актуальными проблемами. Этому способствует построение и последовательность разделов: первые три главы можно рассматривать как вводные. Особенно это полезно и необходимо при чтении глав, посвященных изложению основ расчетов из первых принципов, в которых авторы акцентируют внимание на основных фундаментальных положениях теории твердого тела, позволяющих строить современную микроскопическую теорию сегнетоэлектричества.

Несомненным достоинством монографии является весьма полный список литературы по обсуждаемым проблемам. Практически во всех главах он включает работы, выполненные по 2006 г. включительно. Конечно, это связано с тем, что авторами обзоров-глав являются известные ученые, активно работающие на самом переднем крае тех разделов физики сегнетоэлектриков, изложению которых посвящены их разделы. Все же в ряде случаев мы сочли целесообразным дополнить списки литературы ссылками на неупомянутые работы российских ученых и некоторые работы, появившиеся после выхода в свет издания на английском языке.

Авторы перевода надеются, что проделанная ими работа будет полезна для специалистов, аспирантов, студентов, работающих в области физики сегнетоэлектриков и выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований, поддержавшему этот проект. Главы 3, 6–8 и приложение В переведены Б. А. Струковым, главы 1, 2, 4, 5 и приложение А — А. И. Лебедевым.

*Б. А. Струков,
А. И. Лебедев*

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние двадцать лет произошел революционный прорыв в понимании сегнетоэлектрических материалов — как с точки зрения теории, так и эксперимента. Подходы, основанные на расчетах из первых принципов, в том числе формулировка сегнетоэлектричества в терминах фазы Берри, теперь могут использоваться для точного количественного предсказания свойств материалов, а монокристаллические тонкие пленки доступны для фундаментальных исследований этих материалов. Кроме того, потребности в диэлектриках с высокой диэлектрической проницаемостью и в устройствах энергонезависимой памяти для полупроводниковых приложений вызвали настоящий ренессанс в исследовании этих материалов.

В настоящей книге современная физика сегнетоэлектричества в оксидах излагается в нескольких главах, общей задачей которых является отразить наиболее важные достижения и инновации, полученные за последние тридцать лет. После вводной главы, следующие четыре главы — Реста и Вандербильта, Чандра и Литтлвуда, Рабе и Госеза, и Спалдин — посвящены наиболее важным последним теоретическим достижениям в этой области. Наоборот, последующие три главы — Посадаса и др., Лихтенштайгер и др., Паруча и др. — дают представление об избранных экспериментальных работах, являющихся яркой иллюстрацией того, каких результатов можно добиться, имея высококачественные эпитаксиальные пленки оксидов, полученные с помощью современных технологий осаждения, которые описаны в разделе Посадаса и др. Мы сконцентрировались на этой конкретной области, поскольку в одной книге невозможно осветить весь объем результатов, полученных в последнее время на новых материалах с использованием новых экспериментальных методик. В конце книги интересующийся читатель найдет полезные таблицы, содержащие наиболее важные свойства материалов, подложек и методы выращивания.

Мы бы хотели подчеркнуть, что эту книгу не следует рассматривать, как охватывающую такой же объем материала по проблеме, как классическая книга Лайнса и Гласса «Сегнетоэлектрики и родственные им материалы», в которой так полно систематизированы знания из первого «Золотого века» исследований сегнетоэлектрических оксидов; скорее она — дополнение, позволяющее читателю перейти от основ к современности. Совершенно новые разделы включают современную теорию поляризации (Реста и Вандербильт), исследование сегнетоэлектриков из первых принципов (Рабе и Госез), новую физику наномасштабных сегнетоэлектрических структур и образцов, в том числе сверхтонких сегнетоэлектрических пленок и короткопериодных сверхрешеток (Посадас и др., Лихтенштайгер и др., Паруч и др. и приложение В).

Новые подходы представлены в изложении феноменологической теории Ландау—Девоншира в разделе Чандра и Литтлвуда и приложении А, а также в обсуждении соотношения между сегнетоэлектричеством и ферромагнетизмом в разделе Спалдин. Действительно, в этом разделе мы увидим, что новые подходы в физике магнитных сегнетоэлектриков приводят к настоящему ренессансу в дизайне, синтезе, исследованиях и теории так называемых «мультиферроидных» материалов.

Июнь 2007 г.

Rutgers University, Piscataway NJ, USA
Yale University, New Haven CT, USA
University of Geneva, Geneva, Switzerland

Karin M. Rabe
Charles H. Ahn
Jean-Marc Triscone

СОВРЕМЕННАЯ ФИЗИКА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ: НЕОБХОДИМЫЕ ОСНОВЫ

*Карин М. Рабе¹, Мэттью Даубер²,
Селина Лихтенштайгер², Чарльз Х. Ахн³,
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 бóльшее 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 Вандербильтотом 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

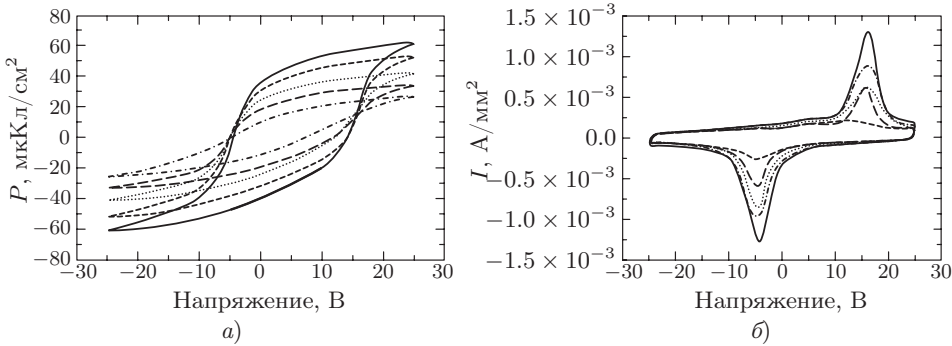


Рис. 1.1. *a* — Петли гистерезиса для ряда образцов сверхрешеток $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ с различной поляризацией; *б* — соответствующие петли ток—напряжение, полученные при циклическом изменении напряжения (в отличие от измерений токов утечки, при которых напряжение удерживается неизменным в 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 переключения. 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

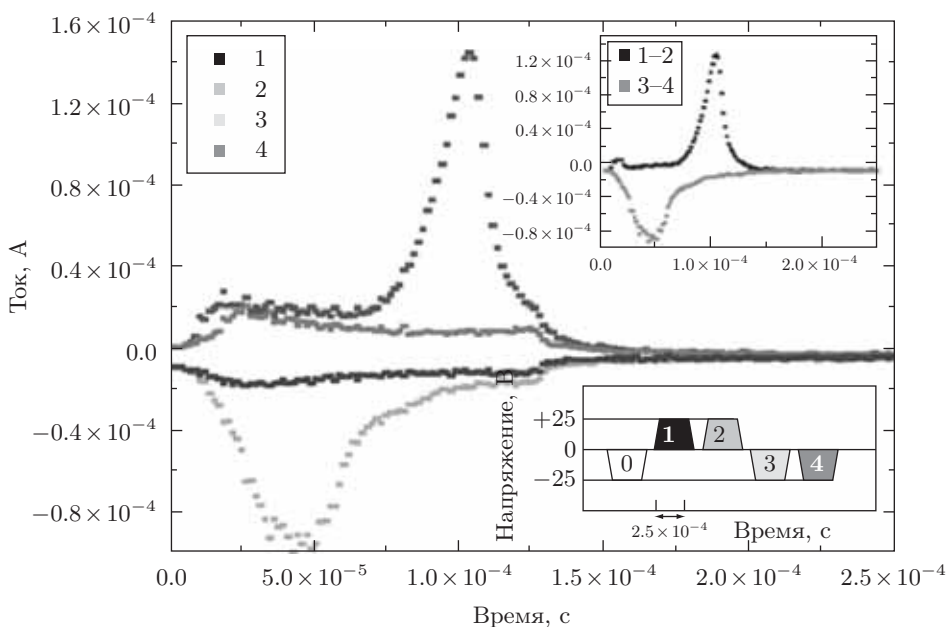


Рис. 1.2. Результаты измерений PUND на сегнетоэлектрическом образце. На нижней вставке к рисунку показана последовательность импульсов, прикладываемых к образцу. В рассматриваемом примере время задержки между импульсами составляет 1 с. На верхней вставке показана разность между токами во время первого 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

[. . .]