

Введение в физику конденсированных сред и макромолекул.

Наносистемы и наноустройства

Лектор — д.ф.м.н., проф. Левшин Н.Л.

Лекция 1

§ 1. Классификация фазовых переходов.

Из термодинамики известно, что макроскопическое состояние тела характеризуется рядом физических величин, которые называются термодинамическими параметрами. К ним, в частности, относятся такие экспериментально измеряемые параметры состояния, как температура T , давление p , объем V . Очень важным термодинамическим параметром, применимым только к макроскопическим системам, является энтропия S .

Большой практический интерес представляет исследование системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия. Как известно, термодинамическим равновесием называется такое состояние системы, в которое она приходит через большой промежуток времени в условиях изоляции от внешней среды. Равновесное состояние термодинамической системы характеризуется функциями состояния, которые носят также название термодинамических функций или термодинамических потенциалов. Для определения термодинамических потенциалов используются различные пары независимых переменных термодинамических величин. Если известен термодинамический потенциал, то функция от этого потенциала также будет термодинамическим потенциалом. Поэтому существует бесчисленное множество таких термодинамических функций. Практически используют лишь некоторые термодинамические потенциалы и их полные дифференциалы:

1. Внутреннюю энергию $U = U(S, V)$
$$dU = T dS - p dV \quad (B.1)$$
2. Энтальпию $H = H(S, p)$
$$dH = T dS + V dp \quad (B.2)$$
3. Свободную энергию (энергию Гельмгольца) $F = F(T, V)$
$$dF = - S dT - p dV \quad (B.3)$$
4. Термодинамический потенциал Гиббса $\Phi = \Phi(T, p)$
$$d\Phi = - S dT + V dp \quad (B.4)$$

Все эти выражения записаны для случая постоянства числа частиц N в системе, иначе в правой части соотношений (В.1 – В.4) добавляется член $\tilde{\mu} dN$, где $\tilde{\mu}$ – химический потенциал, имеющий смысл термодинамического потенциала, отнесенного к одной частице:

$$\tilde{\mu} = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{p,T} \quad (\text{В.5})$$

Часто возникает ситуация, когда термодинамически равновесное состояние системы при фиксации ряда параметров не является единственно возможным. В этом случае говорят о различных фазах вещества. Таким образом под фазой в термодинамике понимают термодинамически равновесное состояние вещества, отличающееся по физическим свойствам от других возможных равновесных состояний того же вещества. В ряде случаев фазой называют неравновесное метастабильное состояние вещества и тогда говорят о метастабильной фазе. Переход вещества из одной фазы в другую, то есть фазовый переход, сопровождается изменением термодинамических параметров. Различные фазы вещества могут отличаться характером движения атомов и молекул, симметрией кристаллической решетки, электрическими и магнитными свойствами и т.д.

Движущей силой фазового перехода является стремление системы перейти в состояние с минимальной свободной энергией (В.3). Напомним, что при изотермических процессах свободная энергия играет роль потенциальной энергии. Используя (В.1) и (В.3) можно записать:

$$F = U - TS. \quad (\text{В.6})$$

При постоянной температуре одна фаза вытесняет другую потому, что в двух фазах вещества свободная энергия распределяется различным образом между внутренней энергией и энтропией.

При фазовых переходах, как известно, происходит изменение ряда физических характеристик вещества: симметрии кристаллической решетки, упорядочение и разупорядочение электрических или магнитных моментов структурных единиц вещества и т.д. Поэтому для математического описания фазового перехода вводится некоторая величина η , называемая параметром порядка фазового перехода. В качестве параметра порядка могут быть выбраны различные по физическому смыслу величины, характеризующие тот или иной конкретный фазовый переход. Так, например, для перехода жидкости в пар можно использовать параметр порядка, представляющий собой разность плотностей

жидкости и пара; для сегнетоэлектрического фазового перехода можно взять поляризацию, для ферромагнитного – однородную намагниченность. Считается, что параметр порядка фазового перехода в одной фазе равен нулю (высокотемпературной или обладающей более высокой симметрией), а в другой фазе, соответствующей более низким температурам или симметрии, больше нуля.

Фазовый переход является кооперативным явлением, которое наблюдается в системе, состоящей из большого количества частиц. Как правило, различают фазовые переходы первого и второго рода. Фазовый переход первого рода сопровождается выделением или поглощением скрытой теплоты перехода. При температуре перехода T_n происходит скачкообразное изменение удельного объема. При фазовом переходе первого рода наблюдается скачок параметра порядка (рис. В.1.а). Температурные зависимости свободной энергии $F(T)$, соответствующие двум фазам вещества, пересекаются в точке перехода. Производные термодинамических потенциалов в различных фазах по параметрам T и p не совпадают при критической температуре. Для фазовых переходов первого рода характерны гистерезисные явления, сосуществование двух фаз, зарождение и рост новой фазы из исходной. К фазовым переходам первого рода относят испарение и конденсацию, плавление и кристаллизацию, ряд структурных фазовых переходов (полупроводник – металл в ряде оксидов, переход графита в алмаз при высоком давлении), переход в сверхпроводящее состояние и ферромагнитный фазовые переходы во внешнем магнитном поле и другие.

При непрерывном фазовом переходе второго рода две конкурирующие фазы становятся неразличимыми при температуре перехода T_n . В этом случае не происходит выделения или поглощения скрытой теплоты, отсутствуют гистерезисные явления, невозможно сосуществование двух фаз. При повышении температуры параметр порядка убывает по закону $(T_n - T)^\beta$ и обращается в ноль при критической температуре (рис.В.1.б). Численное значение показателя степени β определяется рядом физических свойств системы: ее симметрией, размерностью параметра порядка (скаляр, вектор), размерностью пространства. Поэтому можно предположить существенное отличие явлений, наблюдаемых при фазовых переходах на поверхности вещества по сравнению с его объемом, поскольку размерность пространства на поверхности ближе к двум, чем к трем. Термодинамические функции при фазовом переходе второго рода непрерывны. Их производные (сжимаемость, коэффициенты теплового расширения, магнитная

восприимчивость и другие) при критической температуре скачкообразно меняют свое значение или стремятся к бесконечности. К фазовым переходам второго рода относят переходы сегнетоэлектрик – параэлектрик, ферромагнетик – парамагнетик и переход в сверхпроводящее состояние в нулевом магнитном поле, переход гелия в сверхтекучее состояние.

Классификация фазовых переходов в реальных объектах исследования представляет определенные трудности. Так, например, о сегнетоэлектрическом фазовом переходе в титанате бария говорят, как о фазовом переходе первого рода, близком ко второму, поскольку при этом переходе наблюдаются свойства, характерные для фазовых переходов как первого, так и второго рода. Неупорядоченность ряда объектов (пленки, вещества сложного состава) приводит к подавлению фазового перехода: уменьшению скачка величин при критической температуре, изменению этих величин в широком интервале температур. В этом случае обычно говорят о “размытом” фазовом переходе.

§2. Термодинамика фазовых переходов.

В термодинамике равновесное состояние однородного тела определяется заданием каких – либо двух термодинамических величин. В качестве таких величин, например, можно взять объем тела V и его внутреннюю энергию U . Вместе с тем нельзя утверждать, что при всякой паре значений V и U , существует лишь единственное равновесное состояние вещества. Может оказаться, что при этих условиях существуют несколько фаз вещества, находящихся в состоянии термодинамического равновесия и соприкасающихся между собой.

Условиями равновесия фаз являются:

1. Равенство их температур $T_1 = T_2$.
2. Равенство давлений $p_1 = p_2$.
3. Равенство химических потенциалов $\tilde{\mu}_1 = \tilde{\mu}_2$.

Поскольку значение химического потенциала определяется величинами давления и температуры, то при равновесии фаз условию $\tilde{\mu}_1(p,T) = \tilde{\mu}_2(p,T)$ соответствуют не произвольные значения p и T , а определенные пары их значений, то есть задание одной из этих величин позволяет определить другую. Откладывая в

координатах $p(T)$ точки, в которых возможно равновесие фаз, можно получить кривую равновесия фаз (рис.В.2.а). Вне этой кривой существует лишь одна из фаз, то есть тело является однородным. Если построить диаграмму в координатах $T(V)$, то равновесное состояние фаз будет возможно не на кривой, а в целой области (рис.В.2.б). Переход из одной фазы в другую сопровождается изменением объема. Поэтому точки внутри центральной области соответствуют сосуществованию двух фаз в различных соотношениях.

В предыдущем параграфе отмечалось, что при фазовом переходе первого рода наблюдается поглощение или выделение скрытой теплоты перехода L :

$$L = T(s_2 - s_1), \quad (B.7)$$

где s_1, s_2 – энтропия первой и второй фазы, рассчитанная на одну молекулу. Скрытая теплота положительна ($L > 0$), если при фазовом переходе из первой фазы во вторую происходит поглощение теплоты, а при обратном фазовом переходе – ее выделение. На рис. В.3.а представлены температурные зависимости химического потенциала, соответствующего двум различным фазам. При температуре фазового перехода эти кривые пересекаются. В низкотемпературной области ($T < T_n$) первая фаза является устойчивой ($\tilde{\mu}_1 < \tilde{\mu}_2$) поскольку при фиксированных значениях давления p и температуры T , свободная энергия, а значит и химический потенциал, стремятся принять минимально возможное значение. В высокотемпературной области ($T > T_n$) устойчивой будет вторая фаза ($\tilde{\mu}_2 < \tilde{\mu}_1$).

На рис. В.3 представлены зависимости химического потенциала системы от температуры в условиях постоянного давления. При фазовом переходе первого рода (рис.В.3.а) возможно сосуществование двух фаз при температуре отличной от температуры фазового перехода. Это могут быть явления переохлаждения и перегрева, появление зародышей другой фазы. При этом одна из фаз (для которой значение химического потенциала $\tilde{\mu}$ меньше) является стабильной, а другая (для которой $\tilde{\mu}$ больше) – метастабильной.

В случае фазового перехода второго рода (рис.В.3.б) сосуществование двух фаз принципиально невозможно. В каждой области температур ($T < T_n$ и $T > T_n$) существует лишь один химический потенциал, соответствующий одной из фаз. При температуре фазового перехода $T = T_n$ фазы становятся неразличимыми, а на

зависимости $\tilde{\mu}$ (Т) имеется особенность. Выявление характера этой особенности является достаточно трудной задачей в физике фазовых переходов.

При фазовом переходе первого рода происходит не только выделение или поглощение скрытой теплоты перехода, но и наблюдается скачкообразное изменение на конечную величину удельного объема вещества, его энтропии и теплоемкости.

Общее термодинамическое рассмотрение фазовых переходов второго рода было выполнено Л.Д.Ландау. Его теория базируется на представлении об изменении симметрии термодинамической системы при фазовом переходе. Поскольку симметрия является качественной характеристикой системы, то она меняется даже при бесконечно малом изменении состояния системы, то есть фазовый переход происходит при точно определенных значениях параметров системы (температуре, давлении и других). Так, например, при сегнетоэлектрическом и ферромагнитном фазовых переходах наблюдается упорядочение электрических и магнитных моментов в веществе. Количественное описание степени симметричности и упорядоченности системы проводится с помощью параметра порядка фазового перехода. Первым постулатом теории Ландау является возможности разложения термодинамического потенциала (энергии Гиббса) в ряд по параметру порядка η :

$$\Phi(p, T, \eta) = \Phi_0 + \alpha_0 \eta + A_0 \eta^2 + B_0 \eta^3 + C_0 \eta^4 + \dots, \quad (B.10)$$

где коэффициенты разложения $\alpha_0, A_0, B_0, C_0 \dots$ являются функциями давления p и температуры T . Возможность такого разложения обосновывается тем, что вблизи температуры фазового перехода значение параметра порядка η может быть сколь угодно малым. Из симметрии системы относительно величины η следует, что $\alpha_0 \equiv 0, B_0 \equiv 0$.

Для того, чтобы точка фазового перехода соответствовала устойчивому состоянию, термодинамический потенциал должен иметь минимум в этой точке:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial \eta} &= 2A_0 \eta + 4C_0 \eta^3 = 0 \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} &= 2A_0 + 12C_0 \eta^2 > 0 \end{aligned} \quad (B.11)$$

Из (B.11) следует, что

$$\text{при } T > T_n \quad \eta = 0 \quad A_0 > 0;$$

$$\text{при } T < T_n \quad \eta = \sqrt{-\frac{A_0}{2C_0}} \quad (\text{B.12})$$

Коэффициент разложения $A_0(p, T)$ в (B.10) должен обращаться в нуль в точке фазового перехода, поскольку $A_0 > 0$ при $T > T_n$ и $A_0 < 0$ при $T < T_n$. Только значению $A_0 < 0$ может соответствовать минимум термодинамического потенциала при $\eta \neq 0$ (рис. B.5). Коэффициент разложения $C_0 > 0$ во всем интервале температур (B.11, B.12). В точке фазового перехода $\Phi(p, T, \eta) = \Phi_0$.

Вторым постулатом теории Ландау является линейная температурная зависимость коэффициента A_0 вблизи перехода при условии постоянства давления:

$$A_0(T) = a_0(T - T_0) \quad (\text{B.13})$$

где $a_0 = \left. \frac{\partial A_0}{\partial T} \right|_{T=T_n}$ - постоянная. Предполагается, что C_0 от температуры не зависит.

Таким образом значение параметра порядка η при $T < T_n$ имеет вид:

$$\eta = \sqrt{\frac{a_0(T_n - T)}{2C_0}}. \quad (\text{B.14})$$

Вблизи температуры фазового перехода энтропия:

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = S_0 - \frac{\partial A_0}{\partial T} \eta^2. \quad (\text{B.15})$$

В симметричной высокотемпературной фазе $\eta = 0$, $S = S_0$; при $T < T_n$

$$S = S_0 + \frac{A_0}{2C_0} \frac{\partial A_0}{\partial T} = S_0 + \frac{a_0^2}{2C_0} (T - T_n). \quad (\text{B.16})$$

Заметим, что полученная функция $S(T)$ является непрерывной. Теперь можно найти значения теплоемкости $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ в обеих фазах при температуре T_n .

В низкотемпературной фазе $C_p = C_{p_0} + \frac{a_0^2 T_n}{2C_0}$, в высокотемпературной

$C_p = C_{p_0}$, где $C_{p_0} = T \frac{\partial S_0}{\partial T}$. Скачок теплоемкости при фазовом переходе:

$$\Delta C_p = \frac{a_0^2 T_n}{2C_0}. \quad (\text{B.17})$$

Применение теории Ландау к конкретным фазовым переходам будет рассмотрено ниже в главах, посвященных сегнетоэлектрическому и ферромагнитному фазовым переходам. Рассмотренный термодинамический подход разработан для фазовых переходов второго рода. Вместе с тем разложение

термодинамического потенциала в ряд по параметру порядка используют при описании фазовых переходов I рода. Несмотря на широкое применение теории Ландау к различным фазовым переходам она имеет ряд недостатков:

1. Корректное разложение термодинамического потенциала в ряд вблизи температуры перехода возможно лишь при отсутствии каких – либо особенностей у этой функции в точке разложения. Точка фазового перехода второго рода является особой точкой термодинамического потенциала. Поэтому разложение не может быть проведено до членов произвольного порядка, а коэффициенты разложения, являющиеся функциями давления и температуры могут иметь особенности.
2. Не является бесспорным и второй постулат теории. Линейная зависимость коэффициента A_0 от температуры (В.13) является достаточно грубым приближением. Недостаточно обоснованным представляется предположение о независимости коэффициента C_0 от температуры.

§3. Граница раздела между фазами.

Термодинамический подход к проблеме фазовых переходов, рассмотренный в предыдущем параграфе, молчаливо подразумевал описание этого явления в бесконечном идеальном кристалле или жидкости. При рассмотрении реальных объектов экспериментального исследования - моно- и поликристаллов, а также пленок - мы имеем дело с образцами, обладающими различными дефектами, оказывающими существенное, а в ряде случаев и определяющее влияние на механизм фазового перехода. Макродефекты, в частности дислокации и границы между кристаллитами, вносят существенные возмущения в энергетический электронный спектр твердого тела. Вблизи границ образца или границ кристаллитов многие процессы идут по - иному, чем в объеме. В частности, в этом случае облегчено появление зародышей новой фазы, зарождение и развитие трещин, на границах скапливаются примесные атомы. При достаточно высоких температурах на границах происходит рождение и уничтожение микродефектов (вакансий и межузельных атомов). Высокотемпературная пластическая деформация значительно легче протекает на границе зерен, чем в их объеме. Аналогичную роль могут играть границы между фазами одного и того же вещества. Форма этой границы может быть различной. Две фазы могут быть разделены некоторой поверхностью, проходящей через весь объем образца (рис. В.6.а). Такая граница образуется при затвердевании и плавлении. В другом случае

зарождение новой фазы происходит в некоторых точках (рис. В.6.б). Далее при фазовом переходе из фазы II в фазу I наблюдается увеличение числа областей фазы I, а не возрастание объема уже имеющихся областей. Такой процесс возможен, например, при возникновении деформаций на границе раздела фаз, которые повышают температуру фазового перехода в приграничной области. Этот случай реализуется при фазовом переходе полупроводник - металл в диоксиде ванадия. На межфазных границах возникают деформации из-за различия симметрии кристаллических решеток, неоднородных полей и так далее.

Одним из основных дефектов реальных твердотельных объектов является наличие у них поверхности, обусловленное конечностью их размеров. В области контакта двух фаз и на границе образца под влиянием различия в молекулярно-силовых полях происходит образование поверхностного слоя. Полученная картина осложняется адсорбцией молекул из газовой фазы на поверхности кристалла. Поэтому приповерхностный слой характеризуется избыточной поверхностной энергией, действием сил поверхностного натяжения, поверхностным электрическим потенциалом и рядом других свойств, отличных от объема. Под поверхностным напряжением мы будем понимать избыточную свободную энергию поверхностного слоя твердого тела, отнесенную к площади поверхности. Толщина поверхностного слоя является различной для разных характеристик поверхности. Она определяется радиусом действия поверхностных сил и радиусом молекулярных корреляций в каждой из фаз. Радиус корреляций быстро возрастает при приближении к точке фазового перехода и, следовательно, изменяются размеры приповерхностной области. Поверхностные слои являются неоднородными в масштабе межатомных расстояний и анизотропными, независимо от агрегатного состояния вещества. Они отличаются от объема большинством физических характеристик: плотностью, вязкостью, поляризуемостью, тепловыми константами, а также могут обладать иным молекулярным строением и химическим составом. В приповерхностных слоях может наблюдаться ряд чисто химических эффектов: смещение химических равновесий, изменение скоростей химических реакций и даже валентности атомов.

Существует два основных подхода к термодинамическому описанию границы раздела двух фаз. В первом подходе, предложенном Гиббсом, фазы являются однородными, вплоть до некоторой поверхности, являющейся границей раздела фаз. На этой поверхности происходит скачкообразное изменение

термодинамических параметров. Альтернативной моделью является представление границы раздела в виде переходного слоя конечной толщины.

Применение понятия поверхностного натяжения к поверхности твердого тела наталкивается на ряд существенных трудностей. Так, например, можно было бы ожидать, что в результате лапласовского давления постоянные кристаллической решетки на поверхности твердого тела должны быть меньше, чем в объеме. Вместе с тем, экспериментально было обнаружено, что в ряде случаев период решетки не только не уменьшается на поверхности кристалла, но и даже возрастает по сравнению с его объемным значением. Это указывает на то, что силы, возникающие на поверхности твердого тела, не сводятся только к давлению Лапласа.

При макроскопическом рассмотрении возможны два способа изменения площади поверхности кристалла: путем изменения формы поверхности, при которой изменяется число поверхностных атомов, и путем изменения плотности при неизменном количестве числа поверхностных атомов (в этом случае форма поверхности практически не меняется). Изменение энергии в первом процессе определяется поверхностным натяжением, а во втором - поверхностным напряжением. При термодинамически равновесной форме деформация кристалла может произойти за счет поверхностного напряжения, а не поверхностного натяжения, обусловленного лапласовским давлением. Одной из причин, не позволяющих проводить аналогию между жидкостями и твердыми телами, является то, что жидкость может находиться в термодинамическом равновесии со своим паром. Давление насыщенных паров для твердых тел пренебрежимо мало и, поэтому, нельзя говорить о термодинамическом равновесии между кристаллом и окружающей средой.

Анизотропия кристалла приводит к тому, что поверхностное напряжение описывается тензором второго ранга $\sigma_{\mu\nu}$ и в рамках линейной теории упругости может быть представлено в виде:

$$\sigma_{\mu\nu} = \gamma\delta_{\mu\nu} + A\frac{d\gamma}{du_{\mu\nu}} \Big|_T, \quad (B.21)$$

где $\delta_{\mu\nu}$ - символ Кронекера, $u_{\mu\nu}$ - тензор деформации.

§4. Роль флуктуаций в развитии фазового перехода.

В макроскопических системах измеряемые значения физических величин совпадают с их статистическими средними с большой степенью точности. В

соответствии с теорией вероятности большие отклонения от этих значений (большие флуктуации) встречаются крайне редко. Поэтому при температурах, далеких от температуры фазового перехода, роль флуктуаций невелика. Возможность перехода вещества из одной фазы в другую в случае фазового перехода первого рода требует образования зародышей новой фазы. Возникновение зародыша в какой-либо точке вещества связано с флуктуациями термодинамических величин в данной точке. Вблизи точек фазового перехода второго рода наблюдается аномальный рост флуктуаций различных физических величин, в частности, наблюдаются флуктуации плотности вещества. Это приводит к явлению критической опалесценции, которое заключается в усилении рассеяния света. При магнитном фазовом переходе возникают флуктуации магнитных моментов, которые можно зафиксировать с помощью нейтронного рассеяния. Аномальное рассеяние рентгеновских лучей наблюдается при структурных фазовых переходах второго рода. Наиболее сильные флуктуации при фазовом переходе испытывают физические величины, являющиеся параметром порядка фазового перехода. Существенная роль флуктуаций в механизме фазовых переходов позволила создать специальную флуктуационную теорию фазовых переходов второго рода, предметом рассмотрения которой является выяснение общих закономерностей этого перехода, изучение температурных зависимостей различных физических величин вблизи температуры перехода.

Области применения теории Ландау и флуктуационной теории различны. Разграничение этих областей можно провести с помощью числа Гинзбурга, которое является безразмерной постоянной, характеризующей интенсивность тепловых флуктуаций параметра порядка при фазовом переходе второго рода. Определяется это число по формуле:

$$Gi \approx \left(\frac{r_0}{r_c} \right)^6, \quad (B.23).$$

где r_0 - радиус взаимодействия частиц в системе, r_c - характерная величина радиуса корреляции вдали от температуры фазового перехода. Теория Ландау применима в случае:

$$Gi \ll \left| \frac{T - T_n}{T_n} \right| \ll 1. \quad (B.24)$$

Если же $Gi > 1$ теория Ландау неприменима. Примером такого фазового перехода является переход гелия в сверхтекучее состояние. Отклонения от теории

Ландау наблюдаются также в непосредственной близости к точке фазового перехода. В этом случае, а также при $G_i \sim 1$ работает флуктуационная теория. Таким образом флуктуации играют большую роль в случаях, когда силы взаимодействия между частицами являются короткодействующими. Отметим, что уменьшение размеров макрочастиц (низкоразмерные объекты: поверхность, нити и так далее) приводит к резкому возрастанию роли флуктуаций.

Фазовые переходы по своей природе относятся к кооперативным явлениям. Они обусловлены свойствами всей совокупностью частиц, входящих в систему, а не свойствами каждой отдельно взятой частицы. Флуктуационная теория фазовых переходов второго рода базируется на принципе масштабной инвариантности. Масштабная инвариантность означает, что в системе отсутствует какой-либо пространственный масштаб, превышающий масштаб постоянной решетки твердого тела. Следовательно в любом масштабе пространства поведение флуктуаций является одинаковым. Согласно этому принципу флуктуации параметра порядка вблизи фазового перехода велики. При этом радиус корреляции, характеризующий средний размер флуктуации - единственный характерный масштаб в системе, значительно превышает среднее расстояние между частицами. В самой критической точке радиус корреляции неограниченно возрастает. Это означает, что любая точка вещества при фазовом переходе «чувствует» изменения, происходящие в остальных частях. Вдали от критической точки флуктуации являются статистически независимыми и случайные изменения состояния в данной точке не оказывают влияния на другие части системы.

§ 5. Полиморфизм и структурные фазовые переходы в твердых телах.

Прежде чем рассматривать конкретные структурные фазовые переходы в кристаллах остановимся на ряде понятий, используемых при описании этого явления. Полиморфизмом называется способность некоторых веществ существовать в состояниях с различной атомно – кристаллической структурой. Каждое из этих состояний носит название полиморфной модификации. Полиморфная модификация является устойчивой в определенном интервале давлений и температур. В качестве примера полиморфизма можно привести две модификации углерода: алмаз и графит, а также белое и серое олово. Алмаз обладает кубической кристаллической решеткой, графит – гексагональной. Белое олово образует тетрагональную объемноцентрированную решетку, серое олово –

алмазоподобную тетрагональную. Различие симметрии кристаллических решеток оказывает существенное влияние на физические свойства полиморфных модификаций. Так, например, белое олово является пластичным металлом, а серое – хрупким полупроводником. Полиморфизм часто встречается у жидких кристаллов.

Устойчивость полиморфной модификации определяется минимальным значением свободной энергии. На рис. В.4.а. представлены температурные зависимости свободных энергий двух различных модификаций. В температурном интервале $T < T_n$ свободная энергия модификации 1 меньше, чем модификации 2, то есть устойчивой является первая модификация. В области температур $T > T_n$ ситуация обратная. Если фазовый переход из модификации 1 в модификацию 2 является переходом первого рода, то он сопровождается преодолением энергетического барьера. Высота этого барьера существенно понижается за счет образования зародышей фазы 2 в фазе 1 при температурах более низких, чем температура T_n . При температурах $T \sim T_n$ барьер преодолевается за счет тепловых флуктуаций. В некоторых веществах, например в углероде, вероятность флуктуаций достаточно мала и высокотемпературная фаза – алмаз (устойчивое состояние которой соответствует температурам $T > 1500$ К и давлениям $P = 10^8$ Па) может существовать длительное время при комнатной температуре и нормальном давлении, находясь в метастабильном состоянии. Другие вещества при определенных значениях температуры и давления обратимо переходят из одной полиморфной модификации в другую, претерпевая структурные фазовые переходы. Примером таких переходов являются сегнетоэлектрические фазовые переходы и переходы металл – полупроводник, подробное рассмотрение которых будет проведено в последующих главах. В ряде случаев полиморфные превращения сопровождаются изменением характера химической связи. При высоких давлениях полупроводники Ge и Si становятся металлами в результате перестройки внешних электронных оболочек атомов.

ЛЕКЦИЯ 2.

§.1. Активные диэлектрики.

Сегнетоэлектрические материалы являются составляющей частью более общего класса веществ - диэлектриков. Их часто называют активными диэлектриками. Сам термин активные диэлектрики связан с применением

сегнетоэлектриков. К пассивным диэлектрикам относят материалы, используемые в качестве изоляторов. Поляризация в этих диэлектриках индуцируется внешним электрическим полем. Активные диэлектрики применяются в технике для генерации, усиления, модуляции и преобразования электрических сигналов. В них, как правило, используют нелинейность различных характеристик, например, поляризации от напряженности внешнего электрического поля.

Рассмотрим основные классы физических свойств различных диэлектриков (рис.3.1). Среди этих классов выделим электрические, механические, магнитные и тепловые свойства. В качестве внешних воздействий могут выступать электрические и магнитные поля, механическое напряжение или изменение температуры. В результате этих воздействий могут изменяться поляризация и плотность тока в материале (электрические свойства), деформация (механические), намагниченность (магнитные) или энтропия (тепловые). Все основные классы физических свойств связаны между собой, то есть изменяя характеристики материала, соответствующие одному классу, можно оказывать влияние на параметры другого класса явлений.

Поляризация образца может быть изменена путем приложения внешнего электрического поля. Кроме того, в ряде материалов, называемых пьезоэлектриками, она будет изменяться под действием внешнего механического напряжения. Возможно также изменение поляризации при вариации температур (пироэффект) либо намагниченности (сегнетомагнитный эффект). Существует также ряд обратных эффектов: при изменении поляризации образца в нем наблюдаются деформации (обратный пьезоэффект); при приложении к кристаллу электрического поля происходит изменение его температуры (электрокалорический эффект); в некоторых материалах происходит перемагничивание образца при измерении его поляризации.

Изменение температуры твердого тела приводит к его тепловому расширению, а при невозможности изменения размеров образца – к механическим деформациям. При намагничивании магнетика наблюдается изменение формы и размеров образца (явление магнитострикции). Существует и обратное явление – изменение намагниченности магнетика при воздействии на него механических напряжений (магнитоупругий эффект или обратная магнитострикция).

Тепловые и магнитные свойства вещества также связаны между собой. В условиях адиабатического намагничивания или размагничивания магнетика происходит изменение его температуры (магнитокалорический эффект).

В последующих главах мы рассмотрим большинство этих явлений более подробно.

§. 2. Классификация сегнетоэлектриков и их основные свойства.

Сегнетоэлектриками называют вещества, обладающие спонтанной поляризацией, направление которой может быть изменено при внешних воздействиях, например, электрическим полем. Спонтанная (самопроизвольная) поляризация – это поляризация, возникающая под влиянием внутренних процессов в диэлектрике, без внешних воздействий. В большинстве случаев объем сегнетоэлектрического кристалла разбит на макрообласти – домены, в которых спонтанная поляризация направлена в различные стороны таким образом, что суммарная поляризация образца равна нулю. Отметим, что наличие спонтанной поляризации является необходимым, но не достаточным условием для того, чтобы данный материал мог быть отнесен к классу сегнетоэлектриков. Так, например, некоторые пироэлектрические вещества обладают спонтанной поляризацией, направление которой не изменяется при воздействии внешнего электрического поля. Такие пироэлектрики не разбиваются на домены.

3.2.1. Петля гистерезиса.

Одним из основных свойств сегнетоэлектрических материалов является нелинейная зависимость поляризации P от напряженности внешнего электрического поля.

Рассмотрим полученную зависимость $P(E)$ (рис.3.3). Предположим, что в начальный момент времени суммарная поляризация образца была равна нулю. При помещении сегнетоэлектрика во внешнее электрическое поле происходит движение стенок доменов, следовательно, увеличивается размер доменов, поляризация которых направлена вдоль вектора E и, в результате суммарная поляризация становится отличной от нуля. Причиной такого движения доменных стенок является избыточная энергия тех доменов, вектор поляризации которых направлен в сторону, противоположную вектору E . При достаточно большой напряженности электрического поля E образец переходит в монодоменное состояние, то есть такое состояние сегнетоэлектрика, при котором вектор поляризации имеет одинаковое направление во всем кристалле. При уменьшении

внешнего поля до нуля образец остается монодоменным, а его поляризация равна остаточной поляризации $P_{ост}$. Для того, чтобы суммарная поляризация образца обратилась в ноль, необходимо приложить внешнее электрическое поле напряженностью E_c (коэрцитивное поле), имеющее направление противоположное первоначально приложенному полю E . В результате циклического изменения напряженности поля E формируется петля гистерезиса. Отметим, что наличие петли гистерезиса является одним из основных свойств сегнетоэлектриков, отличающих их от других материалов. В зависимости от величины коэрцитивного поля сегнетоэлектрики подразделяются на сегнетомягкие ($E_c < 0,1 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$), и сегнетотвердые ($E_c > 0,1 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$).

3.2.2. Критическая температура.

Кристалл может обладать сегнетоэлектрическими свойствами лишь при определенных температурах. Поэтому характерным параметром сегнетоэлектриков является температура фазового перехода в параэлектрическое состояние, которая носит название точки Кюри. При температурах, превышающих точку Кюри, кристалл находится в параэлектрической фазе и спонтанная поляризация равна нулю.

2.3. Переходы типа смещения и порядок – беспорядок.

Сегнетоэлектрические фазовые переходы сопровождаются изменением симметрии кристаллической решетки. При них наблюдаются экстремумы диэлектрических, упругих, пьезоэлектрических, электрооптических и других характеристик кристалла. Возникновение спонтанной поляризации в сегнетоэлектрической фазе может происходить двумя способами. Предположим, что в параэлектрической фазе дипольный момент каждой структурной единицы равен нулю ($p_i = 0$). Тогда переход в сегнетоэлектрическую фазу должен сопровождаться возникновением электрического момента в каждой ячейке. Если же в высокотемпературной фазе дипольный момент отличен от нуля ($p_i \neq 0$), то для отсутствия поляризации в этой фазе ($P = \sum_i p_i = 0$) необходимо хаотическое распределение направлений векторов p_i . В этом случае возникновение спонтанной поляризации ($P \neq 0$) связано с выстраиванием электрических моментов вдоль одного направления. Двум способам возникновения спонтанной поляризации соответствуют два типа фазовых переходов, наблюдаемых в сегнетоэлектриках: фазовый переход смещения и переход порядок – беспорядок.

Сегнетоэлектрический фазовый переход типа смещения наблюдается в ионных сегнетоэлектриках, имеющих структуру перовскита CaTiO_3 . Переход через точку Кюри в них сопровождается смещением одной подрешетки ионов относительно другой. В качестве примера таких веществ можно привести BaTiO_3 ($T_C = 393 \text{ K}$), PbTiO_3 ($T_C = 763 \text{ K}$), KNbO_3 ($T_C = 712 \text{ K}$), KIO_3 ($T_C = 483 \text{ K}$) и другие.

Рассмотрим структуру титаната бария (рис.3.4.а). При переходе из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую симметрия кристаллической решетки понижается от кубической до тетрагональной. В высокотемпературной фазе ионы бария расположены в вершинах куба. В центрах граней находятся отрицательно заряженные ионы кислорода. В центре куба помещен ион титана. При фазовом переходе происходит смещение ионов кислорода и иона титана в противоположные стороны относительно подрешетки бария. В результате смещения “центров тяжести” положительного и отрицательного зарядов в элементарной ячейке возникает дипольный момент. Во всех элементарных ячейках смещение ионов происходит одинаково. Поэтому в кристалле появляется спонтанная поляризация отличная от нуля.

Остановимся на группе сегнетоэлектриков, в которых наблюдается фазовый переход порядок – беспорядок. Примером таких материалов являются сегнетова соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($T_C = 297 \text{ K}$), триглицинсульфат $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ($T_C = 322,4 \text{ K}$), дигидрофосфат калия KH_2PO_4 ($T_C = 123 \text{ K}$), NaNO_2 ($T_C = 437,7 \text{ K}$). Структура NaNO_2 представлена на рис. 3.4.б. Кристаллы нитрита натрия представляют собой объемноцентрированную ромбическую решетку, образованную группами NO_2 . Как видно из рисунка 3.4.б эти группы могут находиться в одном из двух устойчивых положений. В параэлектрической фазе эти положения заняты с одинаковой вероятностью. Поэтому величина спонтанной поляризации равна нулю. При охлаждении кристалла до точки Кюри одно из равновесных положений становится предпочтительным и, следовательно, появляется спонтанная поляризация.

Фазовый переход порядок – беспорядок характерен для сегнетоэлектрических кристаллов, содержащих водородные связи. Примером таких веществ является сегнетова соль. Обычно атом водорода образует химическую связь между двумя электроотрицательными атомами. Если же эта связь образуется с двумя одинаковыми атомами, то она может иметь потенциал с двумя минимальными значениями, расположенными около электроотрицательных атомов. Если протон переходит из одного состояния с минимальным значением потенциала в другое,

то при этом происходит изменение направления дипольного момента. Упорядочение направлений дипольных моментов приводит к появлению спонтанной поляризации.

3.2.4. Зависимость спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости от температуры в сегнетоэлектрических материалах.

Разнообразие сегнетоэлектрических материалов находит свое отражение в различных типах фазовых переходов из сегнетоэлектрического состояния в параэлектрическое. Эти переходы можно условно характеризовать, как фазовые переходы I рода, близкие ко II роду, II рода и “размытый”. На рис. 3.5 представлены зависимости спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости для этих видов переходов. Спонтанная поляризация в случае фазового перехода I рода, близкого ко II роду, скачком падает до нуля при критической температуре. Диэлектрическая проницаемость принимает максимальное значение при температуре фазового перехода. Обе зависимости обладают гистерезисом (рис.3.5.а). Фазовый переход II рода характеризуется плавным уменьшением до нуля спонтанной поляризации и неограниченным возрастанием диэлектрической проницаемости. Гистерезис на температурных зависимостях этих величин отсутствует (рис.3.5.б). При “размытом” фазовом переходе отсутствует определенная температура превращения сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую. В этом случае говорят об области Кюри. В области Кюри имеет место сосуществование обеих фаз, происходит постепенное уменьшение спонтанной поляризации, диэлектрическая проницаемость имеет широкий максимум.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в параэлектрической фазе подчиняется закону Кюри – Вейса:

$$\varepsilon = \frac{C_k}{T - \Theta}, \quad (3.7)$$

где Θ - температура Кюри – Вейса, C_k – константа Кюри. При фазовом переходе I рода, близкого ко II роду, температура Кюри – Вейса отлична от температуры перехода T_C , в случае фазового перехода II рода $\Theta = T_C$ (рис.3.5). Фазовый переход типа смещения характеризуется постоянной Кюри $C_k \sim 10^5$, а переход порядок – беспорядок $C_k \sim 10^3$.

3.2.5. Доменная структура сегнетоэлектриков.

При переходе вещества в сегнетоэлектрическую фазу появляется спонтанная поляризация, то есть дипольные моменты структурных единиц кристалла

преимущественно выстраиваются в определенном направлении. Это направление определяется структурой кристаллической решетки.

В отсутствии внешнего электрического поля противоположные направления дипольных моментов является полностью эквивалентными. Если в массивном образце все дипольные моменты направлены в одну сторону, то он является источником постоянного электрического поля, что энергетически невыгодно. Поэтому кристалл разбивается на макроскопические области, называемые доменами. Соседние домены имеют противоположное направление вектора поляризации (рис.3.6.). Таким образом суммарная поляризация образца равна нулю. Величина поляризации в различных доменах практически одинаковая. Некоторые различия в ней могут быть связаны с механическими напряжениями в кристалле и электрическими полями, создаваемыми соседними доменами. Граница между двумя доменами носит название доменной стенки. Толщина доменной стенки значительно меньше размеров домена и определяется многими факторами. Отметим, что разбиение кристалла на домены не сопровождается обрывом кристаллической решетки и в первом приближении не создает изменений ее симметрии. Вместе с тем возникновение электрических полей в области доменной стенки приводит к появлению дополнительных механических напряжений.

Образовавшаяся доменная структура кристалла соответствует минимуму его полного термодинамического потенциала. С одной стороны, как мы уже отмечали, разбиение образца на домены является энергетически выгодным. С другой стороны образование доменных стенок увеличивает энергию кристалла. Из – за дальнедействующего характера электростатического поля его значение в данной точке определяется поляризацией в различных участках образца, а также влиянием границ между доменами. Поэтому расчет оптимальной доменной структуры даже для образцов простой геометрической формы является достаточно сложной задачей. Как правило реальная доменная конфигурация не соответствует расчетной из – за дефектности кристаллов, оказывающей влияние на размер и форму доменов. Кроме того минимальной энергии кристалла, как правило отвечает большое количество различных вариантов разбиение кристалла на домены.

На краях доменов, а значит и на поверхности кристалла, находятся связанные заряды, имеющие противоположные знаки. Эти заряды создают поле, направленное противоположно направлению поляризации, которое называется

деполяризующим. Наличие деполяризующих полей изменяет величину поляризации в доменах. Величина этих полей зависит сложным образом от геометрии образца. При расчете доменной структуры необходимо учитывать влияние деполяризующих полей. Если при переходе от одного домена к соседнему направление вектора поляризации изменяется на 180^0 , то в этом случае говорят о 180^0 -ой доменной границе. Существуют конфигурации доменной структуры, при которых направление вектора поляризации происходит на угол, отличный от 180^0 . Поведение монокристаллического образца можно характеризовать, как сумму эффектов, которые наблюдаются в каждом домене. Вид доменной структуры практически не влияет на величину диэлектрической проницаемости и упругие свойства материала. В то же время пьезоэлектрические свойства во многом определяются конфигурацией доменов.

Вблизи температуры фазового перехода в сегнетоэлектриках, претерпевающих переход I рода, близкий ко II роду, возможно сосуществование двух фаз – сегнетоэлектрической (с поляризацией $P \neq 0$) и параэлектрической ($P = 0$). Между этими областями кристалла существуют доменные стенки, которые называют термическими. Термические стенки представляют собой достаточно устойчивое образование при температуре фазового перехода.

Наблюдение доменной структуры сегнетоэлектрического кристалла обычно проводят с помощью поляризационного микроскопа в скрещенных поляроидах. Другим методом визуализации неподвижной доменной структуры является избирательное травление. Такое травление сегнетовой соли и триглицинсульфата можно осуществить с помощью воды. Третий метод наблюдения доменов основан на высаживании частиц серы или сурика из суспензии на поверхность образца. Частицы осаждаются на заряженных концах доменов. В различных случаях размеры доменов могут составлять от долей микрона до сотен микронов. Толщина доменной стенки обычно невелика. Так, например, 180^0 доменная граница в BaTiO_3 имеет протяженность порядка одного межатомного расстояния.

Рассмотрим влияние внешнего постоянного электрического поля на доменную структуру сегнетоэлектрика. Эти материалы обладают высокой анизотропией. Диэлектрическая восприимчивость сегнетоэлектриков в полярном направлении и в перпендикулярном к нему может отличаться на порядок. При приложении электрического поля в полярном направлении кристалла насыщение петли гистерезиса (рис.3.3) достигается уже при сравнительно небольших напряженностях поля (~ 1 кВ/см). Дальнейшее увеличение напряженности почти

не изменяет поляризацию образца. Основное изменение поляризации сегнетоэлектрика происходит в узком интервале полей. Форма петли гистерезиса близка к прямоугольной. Величина коэрцитивного поля во многом определяется скоростью изменения напряженности внешнего поля, а время переполяризации – величиной напряженности этого поля (рис.3.7). При очень медленных скоростях переполяризация образца будет наблюдаться при сколь угодно малых напряженностях электрического поля. В этих условиях поворота вектора поляризации в доменах практически не происходит. Переполяризация образца осуществляется путем движения доменных стенок, причем объем доменов, поляризованных по полю, увеличивается за счет доменов, поляризованных против поля. Одновременно, как правило, происходит образование новых доменов, поляризованных вдоль вектора напряженности электрического поля.

В реальной кристаллической структуре присутствуют дефекты различного типа. Эти дефекты препятствуют движению доменной стенки под действием электрического поля. Поэтому говорят, что доменная стенка закрепляется на дефектах. При приложении достаточно сильного электрического поля доменной стенке удастся преодолеть потенциальный барьер и продолжить свое движение. Определенные потенциальные барьеры, препятствующие движению границы между доменами, должны существовать даже в бездефектном кристалле благодаря дискретности атомной структуры твердого тела.

Появление поляризации в диэлектриках может быть связано не только с воздействием электрического поля, но и с приложением к образцу механических напряжений. Пьезоэффектом называется явление возникновения поляризации диэлектрика в процессе упругой деформации. Поляризация P связана с механическим напряжением σ линейной зависимостью:

$$P = d \sigma, \quad (3.10)$$

где d – коэффициент пропорциональности, который носит название пьезоэлектрического модуля или просто пьезомодуля. При изменении знака величины σ (замена растяжения кристалла на его сжатие) происходит смена направления поляризации P . Все кристаллы в сегнетоэлектрической фазе обнаруживают пьезоэлектрические свойства.

В процессе поляризации диэлектрика он деформируется. Явление деформации диэлектрика, не зависящей от знака поляризации, называют электрострикцией.

При электрострикции деформация кристалла X пропорциональна квадрату величины P :

$$X = Q_e P^2, \quad (3.11)$$

где Q_e – коэффициент электрострикции.

Наряду с электрострикцией в некоторых кристаллах существует деформация, линейно зависящая от поляризации P :

$$X = g P. \quad (3.12)$$

В этом случае говорят об обратном пьезоэффекте. Поскольку

$$P = \epsilon_0 (\epsilon - 1)E, \quad \text{то } X = g \epsilon_0 (\epsilon - 1)E = dE \quad (3.13)$$

где d – пьезомодуль обратного пьезоэффекта. Термодинамическое рассмотрение доказывает равенство модулей прямого и обратного пьезоэффекта для одного и того же диэлектрика.

Изменение размеров кристалла при электрострикции очень незначительно. Так, например, у стекла, электрострикционный эффект, возникающий в поле напряженностью $E \sim 10^4 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$, вызывает удлинение образца всего на $\sim 10 \text{ \AA}\cdot\text{м}^{-1}$. Величина обратного пьезоэффекта значительно больше. Изменение линейных размеров кварца в поле $E \sim 10^4 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$ составляет $\sim 2,25 \cdot 10^2 \text{ \AA}\cdot\text{м}^{-1}$. Отметим, что эффекта, обратного электрострикции, не существует.

Прямой и обратный пьезоэлектрические эффекты наблюдаются только в таких кристаллах, в которых отсутствует центр симметрии. Если кристалл имеет оси или плоскости симметрии, то пьезоэффект будет отсутствовать только в некоторых определенных направлениях.

Пироэлектриками называются диэлектрики, на поверхности которых при изменении температуры появляются электрические заряды. Появление этих зарядов обусловлено изменением спонтанной поляризации. Таким образом пироэлектрическими свойствами обладают только те вещества, в которых существует спонтанная поляризация. Поляризационные заряды скомпенсированы свободными зарядами, имеющими противоположный знак. При повышении температуры происходит изменение величины поляризации диэлектрика, часть компенсирующего заряда освобождается. Если пироэлектрик замкнут, то во внешней цепи при нагревании будет течь электрический ток, который можно измерять. По величине пироэлектрического тока, как правило, судят о поляризации образца. Поляризация пироэлектрика может не изменяться под

действием электрического поля. Поэтому не все пьезоэлектрики являются сегнетоэлектриками, но все сегнетоэлектрики можно отнести к пьезоэлектрикам.

Пьезоэлектрические свойства вещества характеризуют пьезоэлектрическим коэффициентом $\gamma_{0i} = \frac{dP_i}{dT}$. Пьезокоэффициент можно представить в виде вектора с компонентами $\gamma_0(\gamma_{01}, \gamma_{02}, \gamma_{03})$, направленными вдоль осей симметрии кристалла. Все пьезоэлектрики обладают пьезоэлектрическим эффектом. При вариациях температуры происходит изменение размеров образца и, следовательно, возникает пьезоэлектрическая поляризация. Это явление носит название вторичного пьезоэлектрического эффекта. Таким образом, учитывая, что поляризация пьезоэлектрика является функцией температуры T и деформации X , пьезоэлектрический коэффициент можно представить в виде:

$$\gamma_{0i} = \frac{dP_i}{dT} = \frac{\partial P_i}{\partial T} + \frac{\partial P_i}{\partial X_i} \frac{\partial X_i}{\partial T} = \tilde{P} + \tilde{P}_{21}, \quad (3.18)$$

где $\tilde{P}_1 = \frac{\partial P_i}{\partial T}$ - истинный или первичный пьезоэффект, обусловленный

зависимостью поляризации от температуры, $\tilde{P}_2 = \frac{\partial P_i}{\partial X_i} \frac{\partial X_i}{\partial T} = d\alpha_T$ - вторичный

пьезоэффект, равный произведению пьезомодуля d на температурный коэффициент линейного расширения α_T . В механически зажатых образцах вторичный пьезоэффект отсутствует. Как правило величины первичного и вторичного пьезоэффектов сопоставимы, и мы имеем дело с суммарным пьезоэффектом.

§ 3. Антисегнетоэлектрики.

В предыдущем параграфе мы рассмотрели смещение атомов в элементарной ячейке кристалла, которое приводило к возникновению спонтанной поляризации. Существуют и другие типы неустойчивости, которые могут иметь место в диэлектрическом кристалле. Некоторые типы деформаций в кристаллах со структурой перовскита сопровождаются изменениями диэлектрической проницаемости, хотя спонтанная поляризация в образце не возникает. Один из типов таких деформаций называется антисегнетоэлектрическим. В антисегнетоэлектрике в соседних цепочках смещение ионов происходит в противоположных направлениях (рис.3.9). Таким образом, в отличие от сегнетоэлектрика, антисегнетоэлектрический кристалл разбит на

микроскопические области, имеющие различное направление дипольного момента. Антисегнетоэлектрик неполярен, у него отсутствует петля гистерезиса при температуре ниже температуры фазового перехода в параэлектрическое состояние T_C . Фазовый переход сопровождается аномальным ростом диэлектрической проницаемости (рис.3.10). В отличие от сегнетоэлектриков, приложение внешнего электрического поля приводит к понижению величины T_C . Переход в параэлектрическое состояние может быть осуществлен как при повышении температуры, так и путем приложения электрического поля. Если антисегнетоэлектрик поместить в сильное электрическое поле, то он перейдет в сегнетоэлектрическое состояние. Отражением такого перехода являются двойные петли гистерезиса, регистрируемые на антисегнетоэлектрических образцах (рис. 3.11).

Типичными антисегнетоэлектриками являются $PbZrO_3$ ($T_C = 506$ K), $NaNbO_3$ ($T_C = 793$ K), WO_3 ($T_C = 1010$ K), $PbHfO_3$ ($T_C = 488$ K), $NH_4H_2PO_4$ ($T_C = 148$ K).

Как правило, при переходе кристалла в антисегнетоэлектрическое состояние происходит умножение размеров элементарной ячейки. Так, например, для структуры антисегнетоэлектрика, представленной на рис.3.9, размеры ячейки увеличились в два раза. Подобные изменения кристаллической структуры подтверждены рентгеновскими исследованиями. В антисегнетоэлектрике в параэлектрической фазе может отсутствовать дипольный момент в элементарной ячейке кристалла, либо диполи могут быть разупорядочены. Таким образом в этих материалах могут наблюдаться как фазовые переходы типа смещения, так и порядок – беспорядок. Рассмотренные фазовые переходы отличаются величиной скрытой теплоты фазового перехода. Переходы типа смещения могут иметь исчезающе малую или нулевую теплоту перехода. Теоретические расчеты показывают, что свободные энергии систем, образованных параллельными и непараллельными дипольными моментами, близки. Поэтому тип упорядочения дипольных моментов определяется величиной поляризуемости атомов в конкретном кристалле.

Существует еще один вид упорядочения элементарных дипольных моментов, называемый сегнетиэлектрическим. В этих веществах при температурах, превышающих точку Кюри, существует неполярная или антиполярная фаза. При понижении температуры ниже температуры фазового перехода образуется фаза, обладающая следующими свойствами. Вдоль оси y образуется антисегнетоэлектрический тип упорядочения. Вдоль оси x имеется спонтанная

поляризация, и сегнетиэлектрик можно рассматривать как пирозэлектрик вдоль этого направления (рис.3.12). Сегнетиэлектрические свойства наблюдаются в $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

§5. Органические сегнетоэлектрические материалы.

Сегнетоэлектрическими свойствами могут обладать не только неорганические вещества. В последние двадцать лет активно изучаются органические материалы – сегнетоэлектрики, представляющие собой жидкие кристаллы – смектики или полимеры. В состав органических соединений входят группы атомов, обладающие дипольным моментом, при изменении температуры в них происходит структурный фазовый переход. В одной из фаз дипольные моменты упорядочены, в другой – разупорядочены, то есть наблюдается сегнетоэлектрический переход порядок – беспорядок.

5.1. Жидкие кристаллы.

Прежде чем рассмотреть материалы, обладающие сегнетоэлектрическими свойствами, кратко остановимся на том, что из себя представляют жидкие кристаллы. Жидкими кристаллами называют вещества, находящиеся в состоянии, являющимся промежуточным между твердым кристаллическим и изотропно жидким. Жидкие кристаллы обладают рядом свойств, характерных для жидкостей – текучестью и отсутствием сопротивления сдвиговым деформациям. С другой стороны жидкие кристаллы имеют упорядоченное строение. Следствием такой структуры является анизотропия многих физических свойств, в частности, диэлектрической проницаемости, диамагнитной восприимчивости, электро – и теплопроводности. Эти свойства присущи твердым телам.

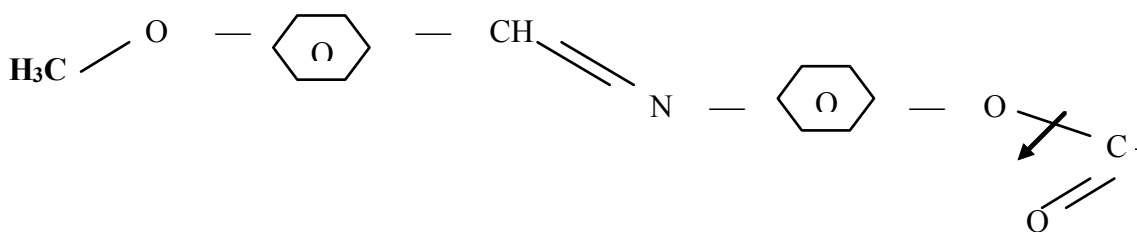
Жидкие кристаллы состоят из органических молекул удлиненной или дискообразной формы. Межмолекулярные силы стремятся их выстроить в определенном порядке. Такой порядок в веществе отсутствует при высоких температурах из – за теплового движения молекул. В этом случае мы имеем дело с обычной изоморфной жидкостью. При понижении температуры в жидкости появляется выделенное направление, вдоль которого ориентируются молекулы. Такое состояние называется мезоморфной фазой. Мезоморфная фаза существует в определенном интервале температур.

По способу получения жидкие кристаллы подразделяются на термотропные и лиотропные. Термотропные вещества получают путем нагревания твердых материалов, либо охлаждения изотропной жидкости. Лиотропные жидкие

кристаллы изготавливаются растворением твердых веществ в различных растворителях. При изменении температуры большинство жидких кристаллов претерпевает ряд структурных фазовых переходов; каждой из фаз соответствует определенная область на фазовой диаграмме. В различных веществах существование мезоморфной фазы обнаружено в широком интервале температур от 210 до 670 К.

Для описания дальнего ориентационного порядка в жидких кристаллах вводят единичный вектор, который носит название директора, указывающий направление, вдоль которого преимущественно выстроены выделенные молекулярные оси. По способу упорядочения жидкие кристаллы подразделяют на нематики, смектики и холестерики.

Наиболее простым способом упорядочения молекул в жидком кристалле является выстраивание молекул вдоль одной оси (рис.3.17.а). Такие вещества называются нематиками (название произошло от греческого слова *nēma* – нить). При таком строении отдельные молекулы могут свободно поворачиваться вокруг длинной оси и скользить друг относительно друга. Если даже нематик образован полярными молекулами, он не обладает сегнетоэлектрическими свойствами, поскольку дипольные моменты молекул равновероятно расположены в противоположных направлениях. Одним из веществ, имеющих нематические свойства, является Р – анизилден – Р' – аминокфенилацетат:

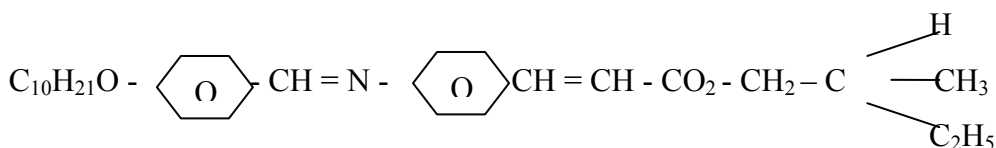


Этот жидкий кристалл обладает дипольным моментом, направление которого указано стрелкой.

Другим классом жидких кристаллов являются смектики (от греческого слова *smēgma* – мыло). В этих веществах молекулы ориентированы в одном направлении и располагаются слоями (рис.3.17 б и в). Текучесть смектиков обеспечивает возможность скольжения слоев относительно друг друга. В направлении, перпендикулярном к слоям молекул по отношению к механическим напряжениям смектик ведет себя как твердое тело. Различают две модификации смектиков: смектик А и смектик С. В А – фазе молекулы жидкого кристалла, в

основном, расположены перпендикулярно плоскости слоя (рис.3.17.б), в С – фазе – под некоторым углом Θ_0 (рис.3.17.в).

Органические молекулы, закрученные в спираль, атомы которых могут располагаться двумя зеркально – симметричными способами, называются хиральными. Две возможные модификации носят название “правой” и “левой”. Сметтик С, состоящий из хиральных молекул, имеет выделенное полярное направление, расположенное в плоскости слоя. Таким образом сегнетоэлектрический фазовый переход может наблюдаться при структурном переходе хиральный смектик А \rightarrow хиральный смектик С. Первым органическим сегнетоэлектрическим кристаллом, синтезированным в 1975 г. был п – децилоксибензилиден – п – амино – 2 – метилбутилцианат (ДОБАМБЦ), имеющий химическую формулу

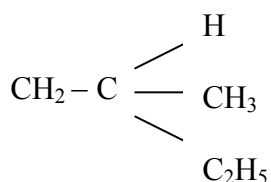


ДОБАМБЦ претерпевает ряд структурных фазовых переходов.



Его молекула имеет вытянутую форму. По одну сторону бензольных колец

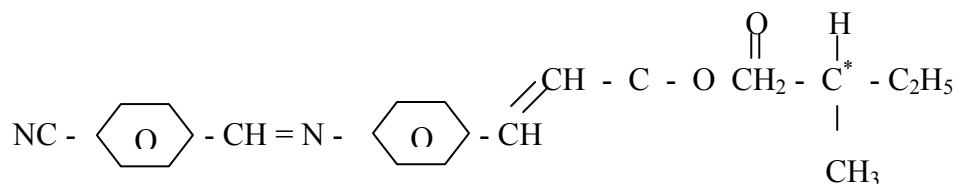
расположен алкильный хвост $C_{10}H_{21}$, по другую – хиральная группа



Поперечный дипольный момент ДОБАМБЦ обусловлен группами $-\text{C} = \text{O}$, $-\text{C} = \text{N}$, $\text{CH}_3 - \text{C}$, входящими в состав молекулы и распределен по ее длине. Дипольный момент одной молекулы составляет $\sim 1\text{D}$ ($1\text{D} = 3,34 \cdot 10^{-30}$ Кл·м), спонтанная поляризация $P_S = 10^{-9}$ Кл·см $^{-2}$. Сопоставление этих цифр показывает, что каждая молекула жидкого кристалла вносит свой вклад в величину P_S всего $\sim 0,1$ D. Это говорит о различной ориентации молекул в смектике С, которые образуют геликоидальную структуру. Приложение электрического поля вдоль плоскости слоя нарушает эту структуру и образец становится однородно поляризованным. В низкочастотном электрическом поле зависимость поляризации от напряженности поля имеет вид петли гистерезиса. Фазовый

переход в смектике С сопровождается аномалией диэлектрической проницаемости. Некоторые смектики обладают двулучепреломлением, которое исчезает при переходе в состояние изотропной жидкости. Эти материалы характеризуются большим удельным электрическим сопротивлением, которое составляет $\rho = 10^6 \div 10^8$ Ом·м для неочищенных образцов и $\rho = 10^8 \div 10^{10}$ Ом·м для жидких кристаллов, подвергнутых специальной очистке.

Третий вид упорядочения структуры жидких кристаллов является наиболее сложным. Молекулы в них расположены слоями. В каждом слое наблюдается нематическое упорядочение молекул. Директоры в различных слоях повернуты друг относительно друга и образуют спираль (рис.3.17 г). Описанные жидкие кристаллы носят название холестериков. Внутри плоскости молекулы холестерика обладают такой же текучестью, как и в нематическом кристалле. Вдоль оси спирали механические свойства холестериков аналогичны свойствам смектиков. Одним из представителей холестериков является амил – (4 – цианобензилидекамино) – цианат, имеющий химическую формулу:



Как и в случае других рассмотренных жидких кристаллов свойства холестериков определяются периферийными группами атомов. Так, например, спиральная структура приведенного выше холестерика задается атомом углерода, который в химической формуле отмечен звездочкой. Холестерические жидкие кристаллы являются оптически активными веществами, обладающими способностью вращения плоскости поляризации света. Кроме того при освещении кристалла белым светом он окрашивается из-за интерференции света в витках спирали кристалла. Изменение внешних условий, в частности, температуры, приводит к изменению расстояния между витками спирали, а значит и к смене цвета кристалла.

Некоторые свойства жидких кристаллов и неорганических сегнетоэлектриков схожи. Как и сегнетоэлектрики жидкие кристаллы претерпевают достаточно резкий фазовый переход порядок – беспорядок, сопровождающийся аномальным поведением тепловых, диэлектрических и оптических характеристик. Жидкие кристаллы обладают в мезоморфной фазе достаточно высокими значениями диэлектрической проницаемости $\epsilon \sim 200$, анизотропией свойств. В ряде жидких

кристаллов существует доменная структура, которая перестраивается под действием электрического поля. Для этих веществ характерны такие нелинейные эффекты, как генерация второй и третьей гармоник, в них обнаружены низкочастотные моды колебаний (подробнее этот вопрос будет обсуждаться в главе 4).

Остановимся на ряде электрооптических эффектов, наблюдаемых в жидких кристаллах. Для исследования свойств этих материалов обычно используют экспериментальные ячейки, состоящие из двух пластин стекла, между которыми находится жидкий кристалл. На внутренние поверхности пластин наносят прозрачные электроды. Установленные параллельно пластины, зазор между которыми составляет 6 – 25 мкм, скреплены герметиком. Такая экспериментальная ячейка может быть применена для исследования как прошедшего через образец, так и отраженного света.

В нематических жидких кристаллах, обладающих отрицательной диэлектрической анизотропией (значение ϵ в направлении длинной оси молекул меньше, чем в перпендикулярном), наблюдается эффект динамического рассеяния света. В исходном состоянии экспериментальная ячейка с жидким кристаллом прозрачна. Если к ней приложить низкочастотное (~ 30 Гц) электрическое поле, то жидкий кристалл станет мутной белой жидкостью. После выключения электрического поля ячейка снова становится прозрачной. Помутнение жидкого кристалла связано с образованием центров рассеяния света, обусловленных электродинамической неустойчивостью. В нематическом жидком кристалле наряду с областями с преимущественной ориентацией молекул имеется небольшое количество областей с перпендикулярной ориентацией. На границе областей, в которых молекулы расположены в различных направлениях, существует пространственный заряд, который взаимодействует с внешним полем. Протекание ионного тока через нематик сопровождается переносом вещества, то есть возникает гидродинамический поток. При больших напряженностях электрического поля появляется турбулентное движение областей микронных размеров. Эти области обладают различным показателем преломления. Все это и является причиной эффекта динамического рассеяния света в жидких кристаллах.

Другой электрооптический эффект – эффект поля (твист эффект) наблюдается в нематических жидких кристаллах, обладающих положительной диэлектрической анизотропией (значение ϵ в направлении длинной оси молекул больше, чем в перпендикулярном). В исходном состоянии молекулы нематика ориентированы

параллельно пластинам экспериментальной ячейки. Направления директоров молекул жидкого кристалла около различных пластин ортогональны. Необходимая ориентация молекул образца достигается натиранием пластин ячейки в одном направлении. Экспериментальная ячейка помещена между скрещенными поляризаторами (рис.3.18). В отсутствие электрического поля наблюдается пропускание света через скрещенные поляризаторы – при прохождении через жидкий кристалл плоскость поляризации поворачивается на 90° . Приложение электрического поля к ячейке изменяет ориентацию молекул нематика – теперь они расположены в одном направлении около обеих пластин ячейки. В этой ситуации поворота плоскости поляризации в жидком кристалле не происходит и, следовательно, свет не проходит через систему двух скрещенных поляризаторов. После выключения электрического поля система возвращается в исходное состояние и начинает снова пропускать свет.

Под действием электрического поля в некоторых жидких кристаллах может происходить изменение типа ориентации молекул. Если к холестерическому жидкому кристаллу приложить достаточно большое электрическое поле (напряженностью $\sim 200 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$), то спираль холестерика раскручивается, и он становится нематиком. При выключении электрического поля вещество снова становится холестериком, Этот фазовый переход холестерик – нематик можно наблюдать визуально, поскольку холестерик обладает значительным рассеянием света, а нематик представляет собой прозрачное вещество.

Применение жидких кристаллов, как правило, основано на электрооптических эффектах. В нематиках, имеющих удобную для использования толщину, для изменения направления директора необходимы напряжения 1В и мощности порядка нескольких микроватт. Такие сигналы могут быть поданы на индикаторы на основе жидких кристаллов с интегральных схем без дополнительного усиления. Индикаторы широко используются в малогабаритных часах, калькуляторах, измерительных приборах, телевизорах, в устройствах обработки оптической информации. Шаг спирали в холестериках зависит от температуры. Поэтому эти жидкие кристаллы используются для наблюдения распределения температуры на поверхности различных тел: диагностика воспалительных процессов в медицине, неразрушающем контроле электронных приборов, для визуализации теплового излучения.

5.2. Ленгмюровские пленки.

Ленгмюровские пленки состоят из амфифильных молекул. Термин “амфифильная молекула” обычно применяют к молекуле, обладающей следующими свойствами: некоторые вещества растворяются в воде, которая является сильным полярным растворителем, содержащим протоны (H^+) и гидроксиды (OH^-). Молекулы вещества вступают в кулоновское взаимодействие с этими ионами и диссоциируют. Такие вещества называются гидрофильными. Другие органические вещества не растворяются в воде, но легко растворяются в гексане, четыреххлористом углероде или жирах. Этот класс веществ называют гидрофобным. Сложные органические молекулы, содержащие как гидрофильные, так и гидрофобные группы, называются амфифильными. Если поместить амфифильные молекулы на поверхность воды, то они займут такое положение, чтобы гидрофобные группы оказались вне воды, а гидрофильные – в воде. При определенном количестве этих молекул они образуют сплошной упорядоченный слой на поверхности воды, который можно считать двумерным кристаллом. Полученная пленка называется ленгмюровской. Существует ряд технологий по перенесению ленгмюровской пленки на твердотельную подложку. Полученная на подложке пленка имеет упорядоченную двумерную структуру и называется пленкой Ленгмюра – Блоджетт, либо просто ленгмюровской. Изготавливают пленки Ленгмюра – Блоджетт с количеством слоев от одного до двухсот.

Менее десяти лет назад в институте Кристаллографии РАН удалось получить сегнетоэлектрические пленки Ленгмюра – Блоджетт. Эти пленки представляют собой сополимер, то есть полимер, состоящий из нескольких различных мономеров. На них был обнаружен сегнетоэлектрический фазовый переход, происходящий в широком интервале температур. Проведенные исследования электрофизических параметров (пироэлектрические свойства, температурная зависимость емкости пленки) доказывают существование сегнетоэлектрической фазы в сополимере. Сегнетоэлектрические пленки сополимера характеризуются высоким значением напряженности поля сегнетоэлектрического переключения $E \sim 10^7 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$.

Рассмотрим структуру пленок сополимера. Сегнетоэлектрические пленки VDF/TrFE (70:30 мол.%), представляют собой цепочку $(-CH_2 - CF_2-)_n (-CHF - CF_2-)_m$, состоящую соответственно из n и m мономеров. Рассмотрим структуру более простого и хорошо изученного полимера PVDF $(-CH_2-CF_2-)$ (рис.3.19). Дипольный момент мономера $\mu = 7 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$ связан с эффективным положительный зарядом атомов водорода и отрицательным – атомов фтора. Звенья формируют цепочку со

строго определенно направленными дипольными моментами, перпендикулярными цепочке (гидрофильные и гидрофобные группы). В сегнетоэлектрической фазе направление дипольных моментов упорядочено. При переходе в параэлектрическую фазу происходит закручивание цепочек сополимера и различные направления дипольных моментов становятся равновероятными. Период цепочки $c = 0,256$ нм. Мультислои также образуют периодическую структуру с характерным расстоянием $v = 0,491$ нм в направлении, перпендикулярном плоскости монослоя. Распределение цепочек в плоскости монослоя характеризуется расстоянием $a = 0,858$ нм. Рассмотренная структура получила название β - фазы. Кроме того известны также три другие кристаллические структуры PVDF : α , γ , δ - фазы. Превращение из одной фазы в другую может происходить при изменении температуры и под действием электрического поля. Все фазы, кроме α - фазы, полярны. PVDF имеет псевдогексагональную структуру. Величина спонтанной поляризации $P_s \sim 70$ мКл·м⁻². Дифракцией рентгеновских лучей установлено, что пленки VDF/TrFE имеют аналогичную структуру со спонтанной поляризацией $P_s \sim 130$ мКл·м⁻².

Сегнетоэлектрический фазовый переход в VDF/TrFE является фазовым переходом I рода, близким к переходу II рода, типа порядок – беспорядок. При переходе в параэлектрическую фазу происходит значительное расширение кристаллической решетки по осям b и $a \approx \sqrt{3} b$ (примерно на 10%) и сжатие по оси c ($\sim 12\%$). В результате, с повышением температуры при фазовом переходе объем структурной единицы увеличивается примерно на 7%. Столь значительное увеличение объема сопровождается деформациями. Фазовый переход наблюдается в широком интервале температур: $363 \div 388$ К при нагревании пленки и $353 \div 320$ К при ее охлаждении. Сосуществование двух фаз и широкий температурный гистерезис являются характерными чертами фазового перехода I рода. Методом туннельной микроскопии было обнаружено, что площадь одного звена цепочки сополимера составляет $\sim 5,8 \text{ \AA}^2$. Пленки имеют диэлектрическую проницаемость, достигающую для достаточно толстых образцов $\epsilon \sim 12$. Методами дифракции рентгеновских лучей и атомно – силовой микроскопии было установлено, что помимо кристаллических, в пленке VDF/TrFE присутствуют участки аморфной фазы, которые составляют не менее 20% объема образца. Следует отметить, что многие описанные сегнетоэлектрические свойства пленок Ленгмюра – Блоджетт: размытость температуры фазового перехода, широкий

температурный гистерезис, сравнительно небольшое значение диэлектрической проницаемости, наличие аморфной фазы, являются общими со свойствами пленок классических неорганических сегнетоэлектрических материалов.

Пленки Ленгмюра - Блоджетт являются удобным модельным объектом для изучения фазовых переходов в системах с пониженной размерностью. Они представляются перспективным материалом для создания устройств молекулярной электроники – области, которая ставит задачу создания элементов электронных устройств с размерами, характерными для молекул. Другим направлением молекулярной электроники является создание высокочувствительных и селективных органических сенсоров. В настоящее время использование пленок Ленгмюра – Блоджетт обусловлено возможностью получения тонких однородных диэлектрических покрытий, необходимых в оптической и электронной литографии. Ленгмюровские пленки солей жирных кислот применяются в качестве дифракционных решеток для анализа мягкого рентгеновского излучения. Их используют в качестве смазки поверхности магнитных дисков, а также в качестве диэлектрических прокладок в конденсаторах. Аналогичное применение они находят при создании полевых транзисторов на основе полупроводников GaAs и CdTe. Вводя в состав пленки радиоактивные изотопы можно изготовить калиброванные источники слабого радиоактивного излучения, поскольку число радиоактивных ядер можно точно подсчитать по количеству слоев в пленке. Кроме того пленки Ленгмюра – Блоджетт находят себе применение в качестве газоанализаторов, могут использоваться при изготовлении световодов.

§ 6. Экранирование спонтанной поляризации.

В предыдущих двух главах мы рассматривали сегнетоэлектрический фазовый переход в бесконечном кристалле. Для реальных образцов конечных размеров необходимо определить граничные условия на поверхности. Если рассмотреть кристалл из сегнетоэлектрического материала в виде бесконечно – широкой пластины толщины d_1 , которая помещена в вакуум и обладает однородной поляризацией P , то вне такого образца будет существовать однородное электрическое поле напряженностью $E = \frac{P}{\epsilon_0}$. Существование такой системы, обладающей бесконечной энергией, энергетически невыгодно. Поэтому следует ожидать, что нормальная к поверхности составляющая вектора поляризации должна быть равна нулю, то есть экранироваться.

Возможны различные механизмы экранирования спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках. В высокоомных диэлектрических материалах экранирование может осуществляться адсорбированными на поверхности ионами и другими заряженными частицами. В сегнетоэлектриках – полупроводниках возможно экранирование свободными носителями заряда, то есть быть “внутренним”. Наиболее важное значение во всех материалах имеет изгиб энергетических зон на поверхности кристалла. Такой изгиб приводит к сильному изменению проводимости на поверхности по сравнению с объемом – “собственный” эффект поля. Большую роль в экранировании спонтанной поляризации играют поверхностные состояния. Экранирование делает возможным существование монодоменных кристаллов. Оно оказывает влияние на доменную структуру сегнетоэлектрика и многие другие сегнетоэлектрические и полупроводниковые свойства.

Рассмотрим монодоменный собственный сегнетоэлектрик – полупроводник. Экранирование спонтанной поляризации для такого образца иллюстрируется диаграммой рис. 5.1.а. В отсутствие поверхностных электронных состояний в приповерхностной области появляется объемный заряд, наблюдается большой изгиб энергетических зон на поверхности. Толщина области пространственного заряда определяется концентрацией свободных носителей заряда n_0 в материале:

$$l_D \sim \frac{1}{\sqrt{n_0}}. \text{ Так, например, в } \text{BaTiO}_3 \text{ } l_D \sim 2 \cdot 10^{-7} \text{ см, а соответствующая}$$

приповерхностная концентрация носителей заряда составляет $n_0 \sim 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Экранирование спонтанной поляризации приводит к симметричному изгибу энергетических зон на величину порядка ширины запрещенной зоны, поверхностному вырождению полупроводника и образованию поверхностных слоев с электронной или дырочной проводимостью. Это явление называется “собственным” эффектом поля в сегнетоэлектриках.

Присутствие в сегнетоэлектрике – полупроводнике примесных энергетических уровней уменьшает необходимый для экранирования спонтанной поляризации изгиб энергетических зон. В этом случае отпадает необходимость поверхностного вырождения полупроводника. Пусть в рассматриваемом материале донорный уровень в параэлектрической фазе расположен ниже уровня Ферми (рис.5.1.б). Для ионизации доноров необходим значительно меньший изгиб энергетических зон, чем в случае “собственного” эффекта поля. Если концентрация донорных и акцепторных состояний достаточно высока, то они могут полностью экранировать

спонтанную поляризацию. В этой ситуации “собственный” эффект поля выражен достаточно слабо, поверхностного вырождения полупроводника нет, отсутствует также высокая поверхностная проводимость. Обычно концентрация поверхностных состояний составляет в $\text{BaTiO}_3 \sim 10^{13} \div 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$.

Мы рассмотрели экранирование спонтанной поляризации на границе раздела сегнетоэлектрик – вакуум. В реальных ситуациях часто встречаются и другие границы раздела. Остановимся на случае контакта сегнетоэлектрика и полупроводника. При такой границе раздела возможно экранирование как в самом сегнетоэлектрике, так и в приповерхностной области полупроводника. Изучение структуры полупроводник – сегнетоэлектрик представляет большой научный и практический интерес. Экранирование спонтанной поляризации сегнетоэлектрика приводит к изгибу энергетических зон полупроводника и, соответственно, возникновению в его приповерхностной области объемного и поверхностного зарядов. Этот изгиб зон может быть столь велик, что может привести к вырождению свободных носителей заряда вблизи границы раздела полупроводник – сегнетоэлектрик. Подобное воздействие на поверхность полупроводника могло бы быть осуществлено путем приложения постоянного электрического поля напряженностью $E \sim 10^7 \div 10^8 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$. Создание столь больших полей на поверхности полупроводника представляет весьма трудную экспериментальную задачу. Поэтому использование системы сегнетоэлектрик – полупроводник позволяет изучать свойства полупроводниковых материалов в условиях сильных электрических полей.

Знак и величина изгиба энергетических зон в полупроводнике определяются поляризацией сегнетоэлектрика. Поэтому появляется возможность использования полупроводника в качестве индикатора при изучении процессов, происходящих в сегнетоэлектрике (переполаризации, фазового перехода сегнетоэлектрик – параэлектрик и других). На этом принципе основана работа ряда технических устройств, в которых записанная в сегнетоэлектрике информация может считываться с помощью регистрации свойств полупроводника.

Рассмотрим особенности экранирования спонтанной поляризации на границе раздела сегнетоэлектрик – металл. В этом случае исследуемая система представляет собой сегнетоэлектрический конденсатор. На первый взгляд может показаться, что если этот конденсатор закорочен, то спонтанная поляризация должна экранироваться зарядом на металлических электродах, а внутреннее поле сегнетоэлектрика должно быть равно нулю. Вместе с тем экспериментами по

исследованию фотосегнетоэлектрических эффектов (см. § 5.2) надежно установлено, что внутри закороченного сегнетоэлектрического конденсатора существуют поля деполяризации. Таким образом в сегнетоэлектрике всегда действует некоторый механизм внутреннего экранирования спонтанной поляризации.

Остановимся на возможных механизмах экранирования спонтанной поляризации в закороченном сегнетоэлектрическом конденсаторе. Первый механизм связан с переходом носителей заряда из металла в сегнетоэлектрик и обратно. Подобный механизм действует и в случае границы раздела сегнетоэлектрик – полупроводник. Пусть сегнетоэлектрик обладает достаточно широкой запрещенной зоной. В противном случае экранирование спонтанной поляризации будет носить чисто внутренний характер и наличие металлических электродов не будет оказывать существенного влияния на процесс экранирования. Предположим, что вектор спонтанной поляризации направлен перпендикулярно границе раздела сегнетоэлектрик – металл. Для определенности допустим, что работа выхода электрона из металла будет меньше, чем из сегнетоэлектрика. В этом случае электроны будут переходить из металла в сегнетоэлектрик, и в его приповерхностном слое возникнет отрицательный заряд. Объемный заряд вблизи электродов сегнетоэлектрического конденсатора создаст электрическое поле, направленное от положительно заряженных электродов вглубь сегнетоэлектрика. При напряженности электрического поля, равной коэрцитивной, произойдет переполяризация сегнетоэлектрика, при которой направление вектора поляризации будет противоположным у двух границ раздела сегнетоэлектрик – металл, то есть образуется система двух встречных доменов (рис. 5.2.а). Если работа выхода электрона из сегнетоэлектрика будет меньше, чем из металла, то приграничная область сегнетоэлектрика будет иметь положительный объемный заряд и образуется система встречных доменов, поляризация в которых будет иметь противоположный знак по сравнению с показанным на рис. 5.2.а. На границе между встречными доменами в объеме сегнетоэлектрика в результате экранирования спонтанной поляризации образуется слой, обогащенный электронами или дырками. Такую доменную границу называют электронной или дырочной.

Формирование системы встречных доменов наблюдалось в PbTiO_3 и SbSI экспериментально. Обычно такую систему создают следующим образом: к противоположным электродам сегнетоэлектрического конденсатора

прикладывают встречные поля и изменяют температуру образца по специальному закону. Образование встречных доменов контролируют с помощью наблюдения зависимости $P(E)$. Так, например, в отсутствие встречных доменов на кристаллах $SbSI$ регистрируются насыщенные петли гистерезиса обычной формы. При образовании встречных доменов зависимость $P(E)$ приобретает вид двойных петель (рис. 5.2.б). Если к образцу, в котором существует система встречных доменов, приложить переменное поле с напряженностью больше коэрцитивной и осветить кристалл в спектральной области его фоточувствительности, то двойные петли гистерезиса преобразуются в обычную зависимость $P(E)$, то есть система встречных доменов разрушается. После выключения света и электрического поля в образце вновь образуются встречные домены.

Рассмотрим другой механизм экранирования спонтанной поляризации в структуре сегнетоэлектрик – металл. Этот механизм предполагает возникновение на поверхности сегнетоэлектрика слоя, обладающего специфическими свойствами по сравнению с объемом кристалла. В пользу гипотезы о существовании такого поверхностного слоя говорят некоторые экспериментальные факты: зависимость диэлектрической проницаемости и коэрцитивного поля от толщины образца. Прямым доказательством существования специфического слоя на поверхности сегнетоэлектрика являются данные электронографического и рентгеноструктурного анализов. Этими методами на поверхности (001) $BaTiO_3$ был обнаружен слой толщиной $\sim 10^{-4} \div 10^{-6}$ см, обладающий низкой диэлектрической проницаемостью (порядка нескольких единиц). В объеме этого слоя существует электрическое поле напряженностью $E \sim 10^4 \div 10^6$ В·см⁻¹. Особые свойства приповерхностной области не связаны с каким – либо другим химическим составом или симметрией кристаллической решетки. В ней из-за сильных электрических полей существует диэлектрическое насыщение и пьезоэлектрическое сжатие кристалла. Эти факторы и приводят к резкому уменьшению диэлектрической проницаемости в слое. Считается, что тонкий приповерхностный слой на поверхности $BaTiO_3$ является барьером Шоттки. Напомним, что барьером Шоттки называется потенциальный барьер, образующийся на границе полупроводник – металл. Его появление связано с различными работами выхода электрона из металла и полупроводника. Так, например, если работа выхода из металла больше, чем из полупроводника n – типа, то металл заряжается отрицательно, а полупроводник – положительно. Результатом этого заряжения является возникновение контактной разности

потенциалов в приповерхностном слое полупроводника, представляющей собой потенциальный барьер для движения основных носителей заряда – электронов из полупроводника в металл. Существование барьера Шоттки на границе BaTiO₃ – металл подтверждено электрическими и фотоэлектрическими исследованиями и позволяет объяснить многие экспериментальные факты. Поверхностный слой создает в сегнетоэлектрическом конденсаторе с закороченными электродами внутренне деполяризующее поле.

Рассмотрим более подробно роль поверхностных электронных ловушек в процессе экранирования спонтанной поляризации сегнетоэлектрика. Ряд экспериментальных фактов говорит о том, что эта роль весьма существенна. Расчеты показывают, что монодоменное состояние сегнетоэлектрической пленки невозможно, если ее толщина меньше дебаевской длины экранирования. Этот теоретический вывод противоречит экспериментальным данным – с утоньшением пленок проявляется стремление их к монодоменному состоянию. Исследование контакта сегнетоэлектрик – полупроводник показало, что величина “собственного” эффекта поля существенно меньше предсказываемого теоретическими расчетами, не учитывающими экранирование за счет поверхностных ловушек. Так, например, при контакте титаната бария с собственным германием предсказывалось вырождение электронов в полупроводнике. В то же время экспериментально регистрировалось лишь слабое увеличение проводимости германия, не превышающее 10%. Аналогичные результаты были получены и для других материалов.

В настоящее время природа поверхностных состояний в полупроводниковых материалах достаточно подробно изучена. Основу большей части поверхностных ловушек составляют дефекты и адсорбционные комплексы на поверхности кристалла. Концентрация различных поверхностных состояний составляет $\sim 10^{10} \div 10^{14} \text{ см}^{-2}$. При больших концентрациях эти состояния могут образовывать поверхностные зоны, в которых энергия уровней меняется квазинепрерывно. О природе поверхностных состояний в сегнетоэлектриках известно сравнительно мало. Большинство из них является широкозонными полупроводниками и диэлектриками. Несмотря на скудную информацию о природе и концентрации поверхностных ловушек в сегнетоэлектрических материалах считается, что они играют существенную роль в экранировании спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках. Согласно теоретическим оценкам для экранирования необходимы поверхностные состояния с концентрацией $\sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Такое

количество медленных ловушек присутствует на реальных поверхностях типичных полупроводников типа германия или кремния.

§ 6. Фотосегнетоэлектрические явления.

В § 4.1 было рассмотрено влияние электронной подсистемы на многие характеристики сегнетоэлектриков. Изменение концентрации свободных носителей заряда, либо заряженных электронных ловушек должно приводить к снижению температуры Кюри, величины спонтанной поляризации, двулучепреломления, ширины гистерезиса и многих других величин. Наиболее удобным способом изменения концентрации свободных и связанных носителей заряда является освещение поверхности сегнетоэлектрика в полосе его поглощения. Энергия поглощенного кванта света расходуется на межзонные электронные переходы, то есть происходит генерация неравновесных носителей заряда. Эти носители заряда могут рекомбинировать, либо захватиться на электронные ловушки. Генерация носителей заряда происходит в приповерхностном слое, глубина которого определяется коэффициентом поглощения света.

6.1. Фотостимулированный сдвиг точки Кюри.

Освещение ряда сегнетоэлектриков в собственной полосе поглощения приводило к снижению температуры сегнетоэлектрического фазового перехода. Для регистрации фотостимулированного сдвига точки Кюри применялись различные методы измерения. Так, например, температура перехода фиксировалась по максимальному значению емкости образца BaTiO_3 (рис.5.3), а точка Кюри в кристаллах SbSI измерялась с помощью температурных зависимостей пьезоэлектрического тока. Уменьшение температуры перехода сегнетоэлектрик – параэлектрик составило в случае $\text{BaTiO}_3 \sim 5\text{K}$, а в $\text{SbSI} \sim 1 \div 1,5\text{K}$.

Величина фотостимулированного сдвига температуры сегнетоэлектрического фазового перехода определяется суммой $N_1 + N_2$, где N_1 и N_2 – концентрации свободных носителей заряда и зарядов на электронных ловушках соответственно. Для SbSI и других высокоомных сегнетоэлектриков $N_1 \ll N_2$. Согласно экспериментальным данным концентрация заряженных ловушек в SbSI составляет $N_2 \sim 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Сдвиг точки Кюри при фазовом переходе, полученный опытным путем, соответствует предсказанному формулой (4.21).

6.2. Фотогистерезисный эффект.

Изменение ширины температурного гистерезиса при освещении получило название фотогистерезисного эффекта. Изучение этого эффекта проводилось с помощью измерения зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов SbSI от температуры (рис.5.4). В высокоомных кристаллах наблюдалось уменьшение ширины гистерезиса. Как правило экспериментально регистрируется суммарный эффект изменения величины ϵ - фотогистерезисный эффект и фотостимулированный сдвиг точки Кюри. Выделение каждого вклада в отдельности представляет значительные трудности. Исследования фотогистерезисного эффекта показали, что своим появлением он обязан росту фотопроводимости кристалла. Связь ширины гистерезиса и фотопроводимости иллюстрируется на рис.5.5. Из рисунка видно, что начиная с $\sigma \sim 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ширина температурного гистерезиса перестает уменьшаться. Этот эффект объясняется максимально возможным заполнением электронных ловушек. После выключения освещения наблюдается медленный рост ширины гистерезиса до его первоначального значения. Этот процесс связан с термическим опустошением ловушек в сегнетоэлектрике.

В SbSI существует явление оптического гашения фотогистерезисного эффекта, которое заключается в следующем. Если наряду с освещением сегнетоэлектрика в полосе собственного поглощения проводить облучение образца светом в инфракрасном диапазоне, то будет зарегистрировано уменьшение фотогистерезисного эффекта. На рис. 5.6. представлена зависимость ширины температурного гистерезиса SbSI от длины волны подсветки в инфракрасном диапазоне. При $\lambda_0 = 2,1 \text{ мкм}$ наблюдается наиболее сильное гашение фотогистерезисного эффекта и величина ΔT_{Γ} близка к значению ширины гистерезиса, регистрируемой в темноте. Описанный эффект является доказательством того, что заряженные ловушки сегнетоэлектрика играют решающую роль в фотосегнетоэлектрических явлениях.

6.3. Фотодоменный эффект.

Под фотодоменным эффектом обычно понимают влияние освещения и фотопроводимости на саму доменную структуру сегнетоэлектрика, а также ряд свойств, тесно связанных с этой структурой. Если рассмотреть достаточно низкоомный сегнетоэлектрик, в котором фото - э.д.с. создает поле с напряженностью меньше коэрцитивного, то в этом случае фотодоменным эффектом можно пренебречь. Фотодоменный эффект наблюдается в BaTiO_3 и SbSI. Игольчатые монокристаллы SbSI имеют 180° – градусные доменные

границы, расположенные вдоль сегнетоэлектрической оси кристалла, которая совпадает с направлением иглы. Освещение закороченного монокристаллического образца SbSI приводит к резкому возрастанию числа доменов. Возрастание интенсивности падающего света приводит к увеличению эффекта. Изменение доменной структуры SbSI наблюдается в широком диапазоне температур и становится большим по мере приближения к температуре фазового перехода. Если кристалл BaTiO₃ перевести в монокристаллическое состояние, то освещение будет ускорять образование полидоменной структуры. Обычно фотодоменный эффект является полярным. При освещении электрода, игравшего при поляризации кристалла роль анода, скорость перехода в полидоменное состояние оказывается большей, чем при освещении катода.

Рассмотрим причины ускорения полидоменализации сегнетоэлектрика при освещении. В закороченном сегнетоэлектрическом конденсаторе электрически выгодным является монокристаллическое состояние. Вместе с тем образование в большинстве кристаллов поверхностных слоев (см. § 5.1) обуславливает появление полей деполяризации. Приповерхностные максимумы полей деполяризации являются причиной перехода образца в полидоменное состояние. Из – за небольшой величины поля деполяризации в темноте процессы изменения доменной структуры протекают достаточно медленно. Освещение образца приводит к генерации неравновесных носителей заряда, а значит к уменьшению длины экранирования, что в свою очередь вызывает возрастание поля на поверхности кристалла и его уменьшения в объеме. Возрастание напряженности поля деполяризации на поверхности является причиной ускорения процесса полидоменализации сегнетоэлектрика. Полярность фотодоменного эффекта связана с асимметрией поверхностного слоя по отношению к направлению вектора поляризации. Кинетика фотодоменного эффекта определяется двумя процессами – максвелловской релаксацией заряда и переключением доменной структуры. Поскольку максвелловская релаксация в материалах типа BaTiO₃ протекает за времена $\sim 10^{-1} \div 1$ с, то лимитирующей стадией фотодоменного эффекта оказывается реполяризация образца.

§ 7. Размерные эффекты в сегнетоэлектриках.

Интерес к сегнетоэлектрическим пленкам имеет как чисто научный, так и практический аспекты. Технические применения этих пленок в первую очередь касаются различных устройств микроэлектроники. Научная ценность пленок связана с изучением свойств вещества в системах с пониженной размерностью –

квазидвумерных объектах. Исследование размерных эффектов в сегнетоэлектрических пленках является крайне сложной задачей, поскольку различия свойств объема и тонкого слоя могут быть обусловлены двумя основными причинами. Во – первых, изготовление тонкой пленки, обладающей совершенством кристаллической структуры, сравнимой с монокристаллом, затруднено из – за несовершенства технологии и влияния границы раздела пленка – подложка. Отметим, что интенсивные исследования сегнетоэлектрических пленок ведутся всего порядка 30 лет. В то же время магнитные и диэлектрические покрытия изучаются более века. Во – вторых, специфика объектов с пониженной размерностью проявляется в размерных эффектах. Как правило, сложно разделить указанные два фактора.

Влияние дефектности на свойства сегнетоэлектрических пленок очень велико. В магнетиках упорядочение магнитных моментов может быть достигнуто при большом количестве дефектов, и даже в аморфных материалах благодаря тому, что обменное взаимодействие является короткодействующим. Сегнетоэлектрические свойства связаны с действием дальнедействующих кулоновских сил. Поэтому повышение плотности дефектов приводит к уменьшению основных параметров, характеризующих сегнетоэлектрик – спонтанной поляризации, диэлектрической проницаемости, пьезомодулей и пьезоэлектрических коэффициентов. Возрастает величина коэрцитивного поля. Все это при определенной концентрации дефектов приводит к исчезновению сегнетоэлектрических свойств пленки.

Предельные размеры сегнетоэлектриков (по одному или нескольким направлениям), при которых проявляются размерные эффекты, зависят от рассматриваемого свойства пленки и механизма проявления размерного эффекта. Вместе с тем, независимо от природы физических свойств при уменьшении размеров системы до сопоставимых с межатомными расстояниями, наблюдаются структурные аномалии (изменение симметрии кристаллической решетки), происходит смена фазового состояния. Уменьшение толщины пленки приводит к возрастанию вклада поверхностной энергии, система становится менее симметричной. Поэтому уменьшение общей энергии системы можно достичь за счет увеличения симметрии кристаллической решетки, то есть симметричная фаза становится энергетически выгодной при более низких температурах. Напомним, что как правило, более высокотемпературная фаза обладает большей симметрией. Таким образом в тонких пленках возможно возникновение высокотемпературных

фаз и фаз высокого давления при нормальных условиях. Различие во взаимодействиях атомов в объеме и на поверхности пленки может быть причиной деформаций. В тонких пленках меняется характер тепловых колебаний атомов решетки – изменяется частотная дисперсия, амплитуда колебаний атомов, возникает связь между колебаниями атомов пленки и подложки. Все это вносит свой вклад в изменение свойств пленок по сравнению с массивными образцами.

Рассмотрим некоторые экспериментальные факты, которые можно отнести к размерным эффектам. Учитывая дальнедействующий характер сил, приводящих к возникновению сегнетоэлектрических свойств, минимальный размер "сегнетоэлектрического зародыша" теоретически оценивается величиной $\sim 10 \div 50$ нм. Минимальная толщина пленки должна быть того же порядка. Здесь мы не рассматриваем мелкодисперсные структуры, в которых размерные эффекты должны проявляться в зависимости от размера кристаллитов, а не размеров самой структуры. Результаты исследований температурной зависимости диэлектрической проницаемости вакуумных конденсаторов различной толщины представлены на рис. 5.10. Эти данные наглядно показывают процесс подавления сегнетоэлектрических свойств при уменьшении толщины пленки. При толщине пленки 10 нм отсутствует максимум на зависимости $\epsilon(T)$ в точке Кюри. Таким образом можно оценить минимальный размер "сегнетоэлектрического зародыша", который согласно результатам, представленным на рис. 5.10 составляет ~ 23 нм. Согласно данным зависимости $\epsilon(T)$ температура сегнетоэлектрического фазового перехода не меняется при уменьшении толщины пленки вплоть до полного подавления перехода. Этот вывод не согласуется с теоретическими прогнозами, основанными на концепции деполяризующего поля, а также термодинамическом рассмотрении перехода сегнетоэлектрик – параэлектрик. Результаты, полученные на пленках BaTiO_3 , обладающих различной структурой позволяют сделать заключение, что заметное уменьшение диэлектрической проницаемости начинается в пленках толщиной менее $50 \div 100$ нм.

Остановимся на ряде моделей, позволяющих объяснить размерные эффекты в сегнетоэлектрических пленках. Одной из таких моделей является гипотеза о существовании в монокристаллах BaTiO_3 вблизи точки Кюри сегнетоэлектрических и параэлектрических областей размером $10 \div 100$ нм. Гипотеза получила название модели "сегнетоэлектрических зародышей". Предполагается, что области различных фаз имеют флуктуационную природу. Анализ экспериментальных данных, включающих измерение аномальной части

теплоемкости, коэффициентов объемного теплового расширения и амплитуды колебаний ионов кристаллической решетки, позволил оценить размеры этих областей, которые составили $25 \div 55$ нм. В параэлектрической фазе возникают “сегнетоэлектрические зародыши” предельно малых размеров. Они увеличиваются по мере приближения к точке Кюри и, наконец, при температуре $T < T_C$ формируется система сегнетоэлектрических доменов, разделенных некоторой междоменной областью, шириной $\sim 10 \div 10^2$ нм. Размер “сегнетоэлектрического зародыша” определяет минимальный размер пространства, в котором возможно устойчивое сегнетоэлектрическое упорядочение. Предполагается, что домены в сегнетоэлектрической области кристалла имеют тонкую структуру, то есть состоят из субдоменов, взаимодействие между которыми более сильное, чем между доменами. Модель “сегнетоэлектрических зародышей” качественно объясняет причины подавления фазового перехода сегнетоэлектрик – параэлектрик при изменении толщины пленки.

Кроме модели “сегнетоэлектрических зародышей” существует еще ряд моделей, в которых предприняты попытки объяснения размерных эффектов в сегнетоэлектрических пленках. В одних работах проведен расчет внутренних полей в тонком слое, который предсказывает уменьшение величины спонтанной поляризации при утоньшении пленки, а значит и подавление сегнетоэлектрического фазового перехода. В других работах одной из важных причин проявления размерных эффектов являлось изменение деполяризующего поля в пленке. В условиях неполного экранирования были описаны зависимости величины спонтанной поляризации и точки Кюри от толщины пленки. Оценки, проведенные в рамках этой модели, предсказывают полное подавление фазового перехода в BaTiO_3 при толщине слоя $\sim 20 \div 50$ нм. Достаточно интересные результаты получены при теоретическом рассмотрении сегнетоэлектрического фазового перехода в пленках, обладающих высокой плотностью поверхностных электронных ловушек ($\sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$). В таких образцах величина локализованного на поверхностных состояниях заряда будет сопоставима с величиной спонтанной поляризации. Расчеты показывают, что при уменьшении толщины пленки температура фазового перехода должна повышаться. Таким образом, обнаруженная экспериментально независимость точки Кюри от толщины сегнетоэлектрического слоя, является следствием действия различных факторов, сдвигающих температуру перехода в противоположные направления.

Заканчивая краткое перечисление различных подходов к проблеме размерных эффектов в сегнетоэлектриках следует остановиться на модели аномального поверхностного слоя. Рассматривая вопросы экранирования спонтанной поляризации (§ 5.1) мы говорили о существовании особого слоя на поверхности сегнетоэлектрика, обладающего малым значением диэлектрической проницаемости. При уменьшении толщины пленки этот аномальный поверхностный слой будет занимать все большую и большую часть объема образца. Обладая низким значением диэлектрической проницаемости пленка уже не будет иметь особенностей на зависимости ϵ (T) в точке Кюри. Одновременно будет наблюдаться увеличение коэрцитивного поля, которое также свидетельствует о подавлении сегнетоэлектрического фазового перехода. В модели аномального поверхностного слоя предполагаются несегнетоэлектрические свойства этого слоя (низкое ϵ , высокое коэрцитивное поле, неспособность к переполяризации).

Обобщая все сказанное можно сделать следующие выводы. В настоящее время проблема размерных эффектов в сегнетоэлектриках пока не решена. Несовершенство технологии изготовления пленок не позволяет во многих случаях делать однозначные выводы из экспериментальных данных. В многочисленных моделях, описывающих изменение свойств сегнетоэлектрика при уменьшении его размеров, указывается на ряд факторов, которые могут привести к подавлению фазового перехода в системах, обладающих пониженной размерностью.

§ 8. Влияние адсорбции молекул на переходы в поверхностном слое сегнетоэлектрика.

В предыдущих параграфах этой главы была рассмотрена роль поверхностных явлений в протекании сегнетоэлектрического фазового перехода. Во многих случаях процессы на поверхности были тесно связаны с перезарядкой поверхностных состояний. Одним из наиболее эффективных способов перезарядки поверхностных ловушек является адсорбция молекул и атомов из газовой фазы. В настоящем параграфе будут изложены экспериментальные результаты, свидетельствующие о взаимосвязи адсорбционных процессов и сегнетоэлектрического фазового перехода.

Достаточно большой цикл работ был посвящен влиянию адсорбции молекул из газовой фазы на свойства сегнетоэлектрических материалов. Спонтанная

поляризация сегнетоэлектрического кристалла накладывает отпечаток на адсорбционные свойства поверхности. На грани с обогащенным электронами поверхностным слоем более вероятна адсорбция акцепторных молекул, на противоположной – донорных. В качестве акцепторных молекул рассмотрим кислород, в качестве донорных – водород, а также дипольные молекулы метанола. Адсорбция молекул метанола оказывала слабое влияние на проводимость сегнетоэлектрических пленок BaTiO_3 и увеличивала поляризацию образца вне зависимости от направления вектора поляризации. Адсорбция дипольных молекул происходит таким образом, что их дипольные моменты ориентируются антипараллельно вектору спонтанной поляризации. Измерения пиротоков показали, что адсорбция водорода, кислорода и метанола снижала температуру сегнетоэлектрического фазового перехода (рис.5.11). Адсорбция рассмотренных молекул приводит к зарядению поверхности сегнетоэлектрической пленки BaTiO_3 . Появление заряда на поверхности или в объеме образца должно способствовать протеканию фазового перехода посредством электрон – фононного взаимодействия, то есть понижению точки Кюри. Кроме того адсорбция молекул оказывает значительное влияние на величину поляризации сегнетоэлектрика и формирование его равновесной доменной структуры.

Рассмотрим обратный эффект – влияние сегнетоэлектрического фазового перехода на адсорбционно – десорбционные характеристики твердого тела. В качестве объекта исследования были выбраны сегнетоэлектрические пленки VDF/TrFE , структура которых была рассмотрена в § 3.4. Толщина пленок составляла 30 (15 нм) и 5 (2,5 нм) монослоев сополимера. Изучались изотермы адсорбции (зависимости количества адсорбированных на пленке молекул от величины p/p_s , где p и p_s соответственно давление и давление насыщенных паров адсорбата: молекул воды, гексана и кислорода). Было обнаружено, что с повышением температуры происходило возрастание числа адсорбированных молекул, которое достигало максимума при температуре фазового перехода ($T_C \sim 380\text{K}$), а затем уменьшалось (рис.5.12). Изотермы адсорбции были полностью воспроизводимы в цикле напуск газа – длительная откачка при комнатной температуре.

Аномальная температурная зависимость числа адсорбированных молекул обусловлена разрывом слабых связей Ван – дер – Ваальса между цепочками сополимера при адсорбции и возрастанием расстояния между ними. Перестройка структуры молекулярного кристалла при фазовом переходе способствует этому

процессу. Уменьшение подвижности структуры сополимера после перехода в параэлектрическую фазу приводит к уменьшению числа адсорбированных молекул.

На сверхтонких пленках сополимера, содержащих всего 5 монослоев, был исследован низкотемпературный ($T_C = 301$ К) фазовый переход. Этот переход не наблюдается в пленках сополимера, содержащих порядка 30 монослоев. Обе фазы являются сегнетоэлектрическими. Можно предположить, что изменение сегнетоэлектрических свойств тонких пленок VDF/TiFE происходит в результате перестройки структуры сополимера, при которой сохраняется преимущественное направление диполей в цепочке. Высокотемпературный переход сегнетоэлектрик – параэлектрик регистрируется в пленках любой толщины: на сверхтонких пленках сополимера было обнаружено возрастание числа адсорбированных молекул при обоих фазовых переходах (рис.5.12, кривая 4).

Остановимся на влиянии сегнетоэлектрического фазового перехода на десорбционную способность поверхности. Методом масс – спектроскопии исследовалась термодесорбция с поверхности пленок $Ba_{0,9}Sr_{0,1}TiO_3$. Было обнаружено, что при температуре фазового перехода I рода, близкого к переходу II рода, наблюдается рост десорбционной способности образцов (рис.5.13). Количество десорбирующихся с поверхности молекул воды и кислорода имело ярко выраженный максимум именно в точке Кюри. Активизация процесса термодесорбции молекул с поверхности пленки обусловлена изменением симметрии кристаллической решетки $Ba_{0,9}Sr_{0,1}TiO_3$ при сегнетоэлектрическом фазовом переходе и, следовательно, облегчением процесса диффузии молекул из объема образца.

ЛЕКЦИЯ 3.

§ 1. Классификация магнетиков.

Все вещества в природе обладают теми или иными магнитными свойствами. Встает вопрос о классификации магнетиков. Наиболее простым способом является феноменологическая классификация, использующая какую – либо макроскопическую характеристику материала. Напомним некоторые понятия магнетизма. Намагниченностью I называется магнитный момент единицы объема вещества. Магнитную восприимчивость определяют в виде:

$$\chi_M = \frac{I}{H} \quad (6.16)$$

где H - макроскопическая напряженность магнитного поля. В качестве макроскопической характеристики магнетика в феноменологической классификации используют магнитную восприимчивость: $\chi_M < 0$ – диамагнетики, $\chi_M > 0$ – парамагнетики, $\chi_M \gg 0$ и большая по величине – ферромагнетики. Подобная классификация не учитывает природу микроносителей магнетизма и характер взаимодействия этих носителей между собой. Антиферромагнетики, ферримагнетики и сверхпроводники не могут быть отнесены к одному и из этих классов магнетиков.

Более детальная физическая классификация магнетиков различает следующие типы магнитного состояния вещества:

1. Магнетизм слабовзаимодействующих частиц, включающий спиновой и орбитальный магнетизм атомов и молекул.
2. Магнетизм электронно – ионной системы конденсированных сред, не обладающих атомным магнитным порядком. Здесь рассматривается спиновой и орбитальный магнетизм коллективизированных электронов и ионных остовов.
3. Магнетизм, связанный с обменным взаимодействием в веществах, обладающих атомным магнитным порядком.
4. Ядерный магнетизм.

Остановимся на диамагнитных свойствах вещества. Причиной диамагнетизма является возникновение индукционных молекулярных токов в электронных оболочках атомов, помещенных во внешнее магнитное поле. Направление этих токов определяется правилом Ленца. В контуре, не имеющем сопротивления, например, созданным движением электрона вокруг ядра, индукционный ток сохраняется столько времени, сколько существует внешнее магнитное поле. Магнитное поле, создаваемое индукционным током, направлено навстречу внешнему магнитному полю. Согласно теореме Лармора, в первом приближении движение электрона вокруг ядра в присутствии внешнего магнитного поля будет происходить по тому же закону, что и без него, но на это движение будет накладываться прецессия с угловой частотой:

$$\omega = \frac{eB}{2m}, \quad (6.17)$$

где ω - ларморова частота, B – индукция магнитного поля, m – масса .

Парамагнетиками называют магнетики с преобладанием парамагнитного эффекта, не имеющие атомного магнитного порядка. Парамагнетики намагничиваются в направлении внешнего магнитного поля. Поэтому их магнитная восприимчивость имеет положительный знак. При достаточно слабых магнитных полях и при не слишком низких температурах восприимчивость парамагнетиков не зависит от напряженности внешнего магнитного поля. Парамагнетики втягиваются в область, обладающую более высокой напряженностью магнитного поля.

Парамагнитный эффект наблюдается у веществ, обладающих по крайней мере одним из следующих свойств:

1. Атомы, молекулы или ионы, имеющие нескомпенсированные магнитные моменты в основном или возбужденном состоянии с энергией W_i при условии $W_i - W_0 \ll kT$. В этом случае наблюдается ориентационный парамагнетизм. Примером веществ, обладающих ориентационным парамагнетизмом, являются пары металлов нечетной валентности (например Na), газообразный кислород, NO, органические молекулы, в состав которых входят свободные радикалы, диэлектрические соединения 3d-, 4f-, 5f – элементов, многие редкоземельные металлы.
2. Поляризационный ванфленовский парамагнетизм проявляется в тех же атомах, молекулах или ионах, обладающих орбитальным магнитным моментом в возбужденном состоянии при энергии возбуждения $W_i - W_0 \gg kT$. Примером таких систем являются соли Sm и других d- или f – элементов.
3. Парамагнетизмом обладают также коллективизированные электроны, находящиеся в частично заполненных энергетических зонах. Этот вид спинового парамагнетизма Паули слабо зависит от температуры. В d – зонах спиновой парамагнетизм сопровождается поляризационным. Спиновой парамагнетизм проявляется в щелочных и щелочноземельных металлах, d – металлах и их соединениях, в хорошо проводящих органических солях, содержащих ион – радикалы.

Ферромагнетиками называют вещества, в которых ниже определенной температуры, называемой точкой Кюри, возникает ферромагнитное упорядочение элементарных магнитных моментов. Носителями элементарных магнитных моментов в неметаллах являются атомы или ионы, входящие в их состав, в металлах - спиновые магнитные моменты коллективизированных электронов. При

ферромагнитном упорядочении большинство элементарных магнитных моментов параллельны друг другу. Это приводит к возникновению самопроизвольной или спонтанной намагниченности.

Рассмотрим систему парамагнитных ионов, имеющих концентрацию n и спин S . В ферромагнитной фазе существует некоторое взаимодействие, стремящееся ориентировать магнитные моменты параллельно друг другу. Это взаимодействие можно описывать усредненным магнитным молекулярным полем, имеющим индукцию B_M . Тепловое движение в системе препятствует упорядочению магнитных моментов и при некоторой температуре приводит к полному разрушению ферромагнитного порядка. Молекулярное или обменное поле очень велико. Оно характеризуется $B_M \sim 10^3 \text{Т}$. Предположим, что индукция B_M линейно зависит от намагниченности системы:

$$B_M = \mu_0 K I. \quad (6.41)$$

где K - некоторая постоянная, не зависящая от температуры. Установим связь между коэффициентом K и точкой Кюри T_C , при которой ферромагнетик становится парамагнетиком. Пусть парамагнетик помещен во внешнее магнитное поле индукции B . Тогда в нем возникнет намагниченность i , следовательно, обменное поле B_M . В этом случае парамагнитная восприимчивость будет иметь вид:

$$\chi_{MP} = \frac{\mu_0 I}{B_M + B}. \quad (6.42)$$

Согласно закону Кюри $\chi_{MP} = \frac{C_K}{T}$, где C_K - постоянная Кюри.

Используя выражение (6.41) можно получить соотношение для восприимчивости:

$$\chi_M = \frac{\mu_0 I}{B} = \frac{C_K}{T - C_K K}. \quad (6.43)$$

Из (6.43) видно, что χ_M имеет особенность при $T = C_K K$ - знаменатель в выражении (6.43) обращается в нуль и $\chi_M \rightarrow \infty$. Это означает, что при $T_C = C_K K$ появляется спонтанная намагниченность, которая существует при $T < T_C$. Температурные зависимости магнитной восприимчивости парамагнетика и ферромагнетика представлены на рис.6.1. Теоретические расчеты, а также экспериментальные данные показывают, что температурная восприимчивость

ферромагнитных материалов в парамагнитной фазе вблизи точки Кюри подчиняется зависимости:

$$\chi_M \sim \frac{1}{(T - T_C)^{1,33}}. \quad (6.44)$$

Остановимся более подробно на природе молекулярного поля, ответственного за возникновение магнитного атомного порядка в ферромагнетиках. В точке Кюри происходит тепловое разупорядочение элементарных магнитных моментов. Поэтому для оценки энергии молекулярного поля можно использовать выражение для средней тепловой энергии, приходящейся на один атом при температуре фазового перехода, то есть $W \sim kT_C \approx 0,1$ эВ. Рассматривая взаимодействия между электронами в атоме мы имеем дело с электрическим и магнитным взаимодействиями. Магнитные взаимодействия являются достаточно слабыми. Оценки показывают, что с помощью этого взаимодействия можно объяснить ферромагнитный порядок в веществах, имеющих $T_C = 1 \div 10$ К. В большинстве ферромагнетиков фазовый переход происходит при значительно больших температурах. Таким образом существование молекулярного поля в ферромагнетиках обусловлено электрическим взаимодействием. Следствием принципа Паули является зависимость энергии электронного газа от направления спинов, а, следовательно, и намагниченности системы. Минимальное значение энергии системы электронов соответствует полной компенсации спинового магнитного момента. Методами квантовой механики было предложено объяснение ферромагнетизма на основе рассмотрения системы электростатически взаимодействующих электронов. В работах Френкеля и Гейзенберга было показано, что зависимость энергии электронной системы от намагниченности может носить различный характер. В случае сильного электростатического взаимодействия намагниченное состояние образца может быть энергетически выгодным. Квантовомеханический анализ взаимодействия между электронами системы, проведенный с учетом электронного спинового момента, показал, что наряду с квазиклассическим кулоновским взаимодействием существует квантовый вклад в энергию, зависящий от взаимной ориентации спинов электронов. Этот вклад носит название обменной энергии. Обменная энергия в модели, предложенной Гейзенбергом, выражается соотношением:

$$\varepsilon_{\sigma\sigma} = -2J(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2), \quad (6.45)$$

где J – некоторый параметр, имеющий размерность энергии и зависящий от взаимного расстояния между электронами, S_1 и S_2 - единичные векторы спинов этих электронов. Из формулы (6.45) следует, что при $J > 0$ минимальному значению обменной энергии соответствует параллельная ориентация спинов электронов $(S_1 S_2) = +1$. В случае $J < 0$ минимум $\varepsilon_{об}$ будет достигаться при антипараллельном расположении спинов $(S_1 S_2) = -1$. В зависимости от знака параметра J вещества, обладающие упорядоченными магнитными моментами могут быть ферромагнетиками ($J > 0$) или антиферромагнетиками ($J < 0$). При отрицательном значении J возможны случаи полной компенсации результирующей намагниченности (антиферромагнетизм) либо неполной компенсации (ферримагнетизм).

Прямым способом определения типа атомного магнитного порядка в магнетиках является метод магнитной нейтронографии, в котором образец облучается медленными нейтронами, имеющими длину волны порядка межатомных расстояний. Нейтроны обладают магнитным моментом. Поэтому наряду с их рассеянием на ядрах кристаллической решетки наблюдается также магнитное рассеяние, обусловленное взаимодействием магнитного момента нейтрона с магнитными моментами электронов, входящих в состав атомов исследуемого вещества. В парамагнитном образце магнитные моменты ориентированы хаотически и магнитное рассеяние нейтронов имеет некогерентный диффузный характер. В веществах, обладающих упорядоченной магнитной структурой, магнитное рассеяние является когерентным и вносит свой вклад в дифракционную картину в виде дополнительных рефлексов или изменения основных рефлексов кристаллической решетки. Путем анализа нейтронограмм можно получить информацию о распределении и ориентации магнитных моментов в веществе, а также о величине этих моментов.

§ 2. Основные свойства ферромагнетиков.

Ферромагнетизмом обладают всего три переходных 3d – металла Fe, Co и Ni, а также шесть редкоземельных металлов Gd, Tb, Dy, Ho, Er и Tm. Коллинеарное расположение магнитных моментов существует в 3 – d металлах и Gd. В остальных редкоземельных элементах наблюдается более сложный тип упорядочения магнитных моментов (спиральный, циклоидальный и другие), в котором проекция результирующего магнитного момента на одно из направлений

в кристалле отлична от нуля. Кроме перечисленных девяти чистых элементов ферромагнетиками являются различные химические соединения и сплавы, обладающие как металлическими, так и неметаллическими свойствами. Ферромагнетизмом могут обладать кристаллы и аморфные вещества.

2.1. Петля магнитного гистерезиса.

Одной из основных отличительных особенностей поведения ферромагнетиков во внешнем магнитном поле напряженностью H является нелинейный вид кривой намагничивания, то есть зависимости $I(H)$ (рис.6.2). Предположим, что в отсутствие магнитного поля образец размагничен ($I = 0$). Заметим, что отличная от нуля намагниченность при $H = 0$ будет наблюдаться в монодоменных образцах, а также полидоменных ферромагнетиках, которые были предварительно помещены в магнитное поле. При увеличении напряженности внешнего магнитного поля происходит рост намагниченности образца, который сначала резко увеличивается при возрастании величины H , а затем при $H \sim 10^4 \text{ Ам}^{-1}$ достигает насыщения $I = I_S$. Дальнейший рост значения внешнего поля приводит лишь к слабому линейному увеличению намагниченности (парапроцесс). Кривая Oab на рис.6.2 является начальной кривой намагничивания. Намагниченность I_S называется спонтанной намагниченностью ферромагнетика. При уменьшении напряженности внешнего поля от H_S до нуля, намагниченность образца уменьшается до значения $I = I_r$, называемого остаточной намагниченностью. Для уменьшения намагниченности ферромагнетика до нуля необходимо поместить его в поле противоположной полярности, имеющее напряженность $H = H_C$. Величину H_C называют коэрцитивным полем или коэрцитивной силой. При циклическом изменении внешнего магнитного поля от H_S до $-H_S$ кривая намагничивания $I(H)$ будет иметь вид петли, симметричной относительно начала координат (рис.6.2). Эта кривая называется предельной петлей магнитного гистерезиса по намагниченности. Ее основными характеристиками являются спонтанная намагниченность I_S , остаточная намагниченность I_r , коэрцитивное поле H_C и площадь петли A , пропорциональная работе, совершаемой внешним полем по перемагничиванию образца. Процесс намагничивания ферромагнетика до насыщения называют техническим намагничиванием, а петлеобразующую кривую $I(H)$ – технической кривой намагничивания. Область парапроцесса при $H > H_S$ носит название истинного намагничивания. Подобные термины введены потому, что в технических применениях ферромагнитных материалов, как правило, используют петлеобразный участок кривой $I(H)$. Название “истинное

намагничивание” означает, что на участке, соответствующем полям $H > H_S$, рост намагниченности определяется внешним полем, в то время как при техническом намагничивании внешнее поле не влияет на величину самопроизвольно существующей в образце величины I_S , а лишь приводит к изменению ее распределения по объему ферромагнетика.

Величина спонтанной намагниченности I_S определяется обменным взаимодействием между электронными оболочками атомов, входящих в состав кристаллической решетки. Она является фундаментальной характеристикой вещества и в первом приближении зависит только от температуры. Остальные параметры петли гистерезиса (I_r , H_C , A) являются структурно – чувствительными. Они могут изменяться на порядки величин при термической и механической обработках материала.

В различных областях техники требуются ферромагнитные материалы, обладающие определенными параметрами петли гистерезиса. Так, например, для изготовления генераторов и сердечников трансформаторов необходимы магнитомягкие материалы, обладающие минимальной коэрцитивной силой. В постоянных магнитах используют магнитотвердые ферромагнетики, имеющие большое значение H_C . Отличие коэрцитивной силы в различных материалах могут достигать пяти – шести порядков величины.

Остановимся на причинах петлеобразной зависимости $I(H)$. В любом магнитоупорядоченном кристалле происходит ориентация намагниченности вдоль определенных кристаллических осей, которые носят название осей легкого намагничивания. В отсутствие внешнего магнитного поля ферромагнетик разбивается на магнитные макрообласти, называемые доменами (подробнее см. 6.4.3). Намагниченность в соседних доменах направлена в противоположные стороны, в результате чего суммарная намагниченность кристалла равна нулю, то есть образец размагничен. Включение внешнего магнитного поля, направленного вдоль оси легкого намагничивания, приводит к увеличению объема доменов, намагниченность которых направлена вдоль вектора напряженности внешнего поля, и уменьшению объема доменов с намагниченностью противоположного направления. Результатом этого процесса является появление результирующей намагниченности кристалла. При намагниченности $I = I_S$ образец становится монодоменным. Если в ферромагнетике отсутствуют магнитные дефекты, смещение границ между доменами происходит беспрепятственно и гистерезис отсутствует. В случае присутствия дефектов в образце доменные стенки

закрепляются на дефектах, их смещение становится необратимым, появляется гистерезис.

В монокристаллических образцах процесс перемагничивания может осуществляться только путем вращения вектора намагниченности, первоначальное направление которого совпадало с осью легкого намагничивания. В этом случае вид петли гистерезиса будет определяться ориентацией направления вектора напряженности внешнего магнитного поля H относительно осей легкого намагничивания в кристалле. Действительно равновесное положение вектора намагниченности будет зависеть от действия двух конкурирующих факторов – анизотропии кристалла и внешнего магнитного поля.

Еще одна причина существования магнитного гистерезиса связана с задержкой образования и роста зародышей перемагничивания. В реальном кристалле всегда присутствуют микро- (вакансии, внедренные атомы) и макродефекты (раковины, трещины). В области дефектов векторы намагниченности распределены неоднородно, то есть имеет место отклонение вектора I_s от направления оси легкого намагничивания ферромагнетика. Поэтому именно в этих областях в первую очередь происходит зарождение доменов, имеющих намагниченность антипараллельную намагниченности всего образца. Таким образом дефектность кристалла облегчает перемагничивание образца. С другой стороны присутствие магнитных дефектов приводит к торможению движения границы между доменами и тем самым препятствует перемагничиванию.

2.2. Спонтанная намагниченность и магнитное насыщение, энергия магнитной кристаллографической анизотропии.

Одним из наиболее важных свойств ферромагнитных материалов является существование магнитного насыщения I_s (рис.6.2). В типичных ферромагнетиках это насыщение достигается уже при достаточно слабых полях, напряженность которых при комнатной температуре не превышает $10^2 \div 10^3 \text{ А}\cdot\text{м}^{-1}$. Величина поля насыщения определяется магнитной анизотропией. В направлениях, отличных от осей легкого намагничивания магнитное насыщение наступает при значительно больших напряженностях внешнего магнитного поля ($H \sim 10^4 \div 10^6 \text{ А}\cdot\text{м}^{-1}$).

Величина намагниченности насыщения достаточно слабо зависит от дефектности кристаллической структуры магнетика до тех пор, пока эта дефектность не затрагивает существенную часть объема образца. Вместе с тем некоторые типы изменений структуры материала могут оказывать значительное

влияние на величину I_s вплоть до исчезновения или возникновения явления насыщения намагниченности. В качестве примера таких изменений можно отметить замещение некоторых компонент в узлах кристаллической решетки ряда ферромагнитных сплавов.

Намагниченность насыщения имеет достаточно сильную зависимость от температуры. На рис. 6.3.а приведены изотермы намагниченности никеля, полученные в интервале температур от 293 до 678,7 К. По мере приближения к точке фазового перехода наблюдается резкое уменьшение величины I_s , которое достигается при приложении все больших внешних магнитных полей. Из рисунка видно, что при температуре $T \sim 606,7$ К намагниченность не достигает насыщения вообще. Полученная из данных рис.6.3а температурная зависимость магнитного насыщения представлена на рис. 6.3.б. Исчезновение намагниченности насыщения указывает на переход исследуемого материала из ферромагнитного в парамагнитное состояние. Поэтому измеряя изотермы намагниченности магнетика можно установить температуру ферромагнитного фазового перехода. Вместе с тем указанный метод определения точки Кюри является крайне неточным, поскольку фазовый переход “размывается” в присутствии внешнего магнитного поля из-за возрастания роли парапроцесса при увеличении температуры. Реально подобным методом можно установить лишь температурный интервал, в котором происходит фазовый переход.

Веские доказательства существования определенной температуры магнитного фазового перехода дает изучение немагнитных свойств ферромагнетиков вблизи точки Кюри. Следует отметить, что на всех немагнитных физических свойствах ферромагнетиков имеются некоторые специфические особенности, характерные для данного класса материалов. Эти особенности носят название ферромагнитных аномалий. Ферромагнитные аномалии исчезают при переходе ферромагнетика в другую фазу. Вместе с тем они практически не зависят от магнитного состояния тела: намагничено оно или нет. Последнее говорит о том, что проявление ферромагнитных аномалий является не следствием воздействия внешнего магнитного поля на вещество, а проявлением внутренних свойств ферромагнетиков. На рис.6.4 приведены температурные зависимости теплоемкости и температурного коэффициента удельного сопротивления никеля вблизи температуры фазового перехода. Из этих рисунков отчетливо видно, что ферромагнитные аномалии этих величин проявляются при одной и той же температуре – в точке Кюри.

Кривые намагничивания ферромагнетика обладают сильной магнитной кристаллографической анизотропией. Как уже отмечалось, в кристалле существуют оси легкого и трудного намагничивания. В качестве примера на рис.6.5 представлены кривые намагничивания монокристаллов железа для различных кристаллографических осей. Из этих данных следует, что насыщение намагниченности железа вдоль оси [111] наступает при значительно больших напряженностях внешнего магнитного поля, чем для оси [100], являющейся осью легкого намагничивания. В работах Акулова было показано, что причиной анизотропии является магнитное взаимодействие между элементарными магнитными моментами. Минимум свободной энергии кристаллографической анизотропии достигается при намагниченности образца вдоль осей легчайшего намагничивания. Поэтому необходимо затратить работу для изменения направления вектора намагниченности. Магнитная анизотропия обусловлена магнитным взаимодействием между спиновыми и орбитальными магнитными моментами электронов, принимающих участие в формировании ферромагнитного состояния вещества. Кроме того магнитная анизотропия может появляться при магнитных деформациях, а также в условиях внешних и внутренних напряжений.

2.3. Доменная структура ферромагнетика.

Впервые гипотеза о существовании ферромагнитных доменов была высказана Вейссом в 1907 году для объяснения противоречия, состоящего в том, что при наличии спонтанной намагниченности ферромагнетика его суммарный магнитный момент в отсутствие внешнего магнитного поля, как правило, равен нулю. Согласно этой гипотезе в отсутствие внешнего поля ферромагнетик разбивается на несколько областей, называемых доменами, в каждой из которых он намагничен до насыщения. Направления векторов намагниченности в доменах различны и направлены, в основном, вдоль осей легкого намагничивания. Домены разделены некоторым переходным слоем, называемым доменной границей. Внутри этого слоя вектор I_S постепенно изменяет свое направление. Причина возникновения доменной структуры в ферромагнетике была выяснена в работах Ландау и Лифшица. Она заключается в стремлении кристалла уменьшить свою полную энергию благодаря снижению магнитостатической энергии путем дробления магнитных полюсов на поверхности образца. Пример доменной структуры представлен на рис.6.6. На поверхности кристалла образуются замыкающие призматические домены, в результате чего магнитный поток становится замкнутым, резко уменьшается магнитостатическая энергия. Эта

энергия будет тем меньше, чем больше будет доменов. С другой стороны с ростом числа доменов увеличивается общая площадь доменных границ. Внутри границы и в замыкающих доменах вектор намагниченности направлен по оси трудного намагничивания, что увеличивает энергию анизотропии, а, следовательно, и полную энергию ферромагнетика. Конкурирование этих двух факторов и является одним из возможных механизмов формирования доменной структуры в кристаллах конечных размеров.

Экспериментальное изучение магнитной доменной структуры проводится различными методами исследования. Одна группа методов основана на исследовании влияния магнитного поля домена на пучки движущихся частиц или на плоскость поляризации света, проходящего через однородно намагниченный домен. К этой группе можно отнести магнитооптические методы (см. гл.8), электронную микроскопию и магнитную нейтронографию. Другие методики используют градиенты магнитных полей, присутствующих на границах между ферромагнитными доменами. Наиболее распространенным является метод порошковых фигур, состоящий в нанесении на поверхность образца мелких однодоменных ферромагнитных частиц, которые осаждаются на доменных границах. В ряде других методов анализируются упругие напряжения, присутствующие в доменной структуре из – за неколлинеарной ориентации вектора намагниченности в соседних доменах.

Приведем некоторые соображения, позволяющие оценить ширину доменной стенки, разделяющей соседние домены в ферромагнетике. Рассмотрим одноосный ферромагнитный кристалл. Пусть плоская доменная граница расположена вдоль оси легкого намагничивания z в плоскости zy . Вектор намагниченности в соседних доменах направлен параллельно оси z в противоположные стороны, то есть мы имеем дело с 180° – градусной доменной границей. Толщина доменной стенки составляет N постоянных решетки d_0 . В доменной границе осуществляется поворот вектора намагниченности в плоскости zy . Это условие соответствует минимуму магнитостатической энергии. В двух соседних атомных плоскостях угол между векторами намагниченности составляет $\frac{\pi}{N}$. В соответствии с формулой (6.45)

$$\varepsilon_{об} = -2JS_1^2 \sum_{j>i} \cos \varphi_{ij} \quad (6.46)$$

Считая угол поворота вектора намагниченности в двух соседних плоскостях малым ($\cos \varphi_{ij} \approx 1 - \frac{\varphi^2}{2}$) можно записать изменение обменной энергии за счет непараллельных магнитных моментов в виде:

$$\Delta \varepsilon_{обij} = JS_1^2 \varphi_{ij}^2 = JS_1^2 \left(\frac{\pi}{N} \right)^2. \quad (6.47)$$

Суммарное изменение обменной энергии в одной цепочке атомов в доменной стенке будет равно:

$$\Delta \varepsilon_{об} = JS_1^2 \frac{\pi^2}{N}. \quad (6.48)$$

Учитывая, что в единице площади доменной границы содержится $\frac{1}{d_0^2}$ цепочек атомов, можно записать плотность обменной энергии границы между соседними доменами:

$$\varepsilon_A = \frac{\pi^2 JS_1^2}{Nd_0^2}. \quad (6.49)$$

Плотность энергии анизотропии $\varepsilon_K \approx Nd_0 K$, где K – постоянная. Поэтому изменение полной энергии в единице площади доменной границы составит:

$$\varepsilon_{AK} \cong \frac{\pi^2 JS_1^2}{Nd_0^2} + Nd_0 K. \quad (6.50)$$

Взяв производную от выражения (6.50) по N можно вычислить число атомных плоскостей N , отвечающее минимальной энергии доменной границы:

$$N = \left(\frac{\pi^2 JS_1^2}{Kd_0^3} \right)^{1/2}. \quad (6.51)$$

Характерные толщины доменных стенок составляют, как правило, порядка десятых долей микрона, то есть включают в себя много постоянных кристаллической решетки. Вместе с тем толщина доменных границ существенно меньше размеров самих доменов, которые составляют $\sim 1 \div 100$ мкм.

Конфигурация доменов зависит от различных факторов. Форма и размер доменов во многом определяются геометрией, структурой и степенью дефектности образца. На влиянии поверхности реального образца на магнитную доменную структуру мы остановимся в главе 8. Рассмотрим роль различных внешних воздействий в формировании конкретной доменной конфигурации. Приложим магнитное поле, напряженность которого направлена параллельно

вектору намагниченности в доменах. В этом случае перемещение образца происходит путем роста площади доменов, намагниченность которых направлена в том же направлении, что и вектор H , за счет доменов, имеющих противоположное направление вектора I_s . Если в образце существует достаточно сложная доменная конфигурация, то доменные стенки будут искривляться под действием магнитного поля. Пример такого изменения формы 90 – градусной доменной границы показан на рис.6.7.

В реальном кристалле движению доменной стенки препятствуют микро- и макродефекты. Для наглядности можно представить доменную границу в качестве упруго растянутой пленки. При движении под действием внешнего магнитного поля доменная граница обладает определенной энергией. Попадая на магнитный дефект она оказывается в потенциальной яме. Чем сильнее задерживается стенка на дефекте (чем глубже потенциальная яма), тем большее поле необходимо приложить к образцу, чтобы доменная граница могла продолжить свое движение. Скопление дефектов будет сильнее закреплять границу между доменами, чем каждый из них в отдельности. Если закрепление стенки происходит в какой – либо точке, то остальные участки доменной границы продолжают свое движение и она искривляется. При освобождении от дефекта граница скачкообразно перемещается в новое положение. Описанное движение доменной границы в кристалле с дефектами является причиной наблюдаемого при намагничивании ферромагнетика эффекта Баркгаузена, представляющего собой скачкообразное возрастание намагниченности при непрерывном изменении внешнего магнитного поля (рис.6.8). Скачки Баркгаузена наиболее отчетливо проявляются в магнитомягких материалах на крутом участке кривой намагничивания. Они явились одним из прямых доказательств существования доменной структуры ферромагнетика. Изучение эффекта Баркгаузена позволяет определять размеры доменов и исследовать динамику доменной границы. Аналогичный эффект в сегнетоэлектриках также называют эффектом Баркгаузена.

В ряде случаев конфигурация доменной структуры (размер, форма доменов) может зависеть от температуры, а также частоты внешнего переменного магнитного поля.

6.4.4. Магнитострикция.

Явление магнитострикции заключается в изменении формы и размеров тела при его намагничивании. Оно было открыто Джоулем еще в 1842 году. При

наложении внешнего магнитного поля регистрировалось удлинение образца железа по одним направлениям и сжатие по другим. Объем исследуемого тела не претерпевал существенных изменений. Дальнейшие исследования показали, что магнитострикция присуща всем веществам вне зависимости от того, являются ли они ферромагнетиками или диа- и парамагнетиками. Это явление показывает взаимосвязь магнитных и упругих свойств кристаллической решетки твердого тела. Наиболее сильно магнитостриция проявляется в ферромагнетиках, в которых относительное удлинение образца достигает значений $\frac{\Delta l}{l} \sim 10^{-5} \div 10^{-2}$. В диа- и парамагнетиках магнитострикционные эффекты, как правило, значительно меньше $\left(\frac{\Delta l}{l} \sim 10^{-7} \div 10^{-5} \right)$. Различная величина эффекта Джоуля в ферромагнетиках и пара- и диамагнетиках объясняется существованием спонтанной намагниченности в ферромагнитных материалах и, следовательно, связанной с ней спонтанной магнитострикционной деформацией. Параллельной ориентации спинов в ферромагнитной фазе будет соответствовать определенное расстояние между узлами кристаллической решетки, отличное от расстояния, существующего в отсутствие спонтанной намагниченности. Во внешнем магнитном поле происходит изменение размеров образца из-за смены направления магнитострикционных деформаций. В 1865 г. Виллари открыл обратный эффект, заключающийся в изменении намагниченности ферромагнитного образца под влиянием механических деформаций различного типа (растяжения – сжатия, кручения или изгиба).

Если параллельно с кривыми намагниченности ферромагнетика измерять зависимость длины образца от величины напряженности внешнего магнитного поля, то есть кривые магнитострикции, то можно заметить качественное отличие между кривыми намагниченности и магнитострикции. В зависимости от исходного состояния образца (его намагниченности) вид кривых $I(H)$ будет различным, а величина намагниченности насыщения одной и той же. В случае магнитострикции исходное состояние ферромагнетика определяет не только ход кривой, но и величину магнитострикции насыщения. Кристаллографическая анизотропия оказывает существенное влияние на кривые магнитострикции - в зависимости от направления в кристалле меняется не только вид зависимости, но и величина и знак магнитострикционного эффекта. Примеры магнитострикционных кривых для железа, никеля и сплава 68 – перемаллоя

представлены на рис.6.9. Магнитострикция в ферромагнетиках обладает гистерезисом. На рис.6.10 представлена зависимость постоянной, характеризующей магнитострикционный эффект, от величины напряженности внешнего магнитного поля.

Магнитострикция является четным магнитным эффектом, то есть она остается прежней при изменении полярности внешнего магнитного поля. В ряде ферромагнитных и антиферромагнитных веществ наблюдается также линейная по магнитному полю магнитострикция. Такие вещества носят название пьезомагнетиков. Под пьезомагнитным эффектом обычно понимают возникновение в материале спонтанного магнитного момента при наложении упругих напряжений. Линейная магнитострикция является обратным эффектом по отношению к пьезомагнитному эффекту. Подчеркнем, что в этом случае мы имеем дело с нечетными эффектами. Симметричным аналогом линейной магнитострикции является эффект линейного магнитного двулучепреломления (см. магнитооптические эффекты в гл. 8).

Рассмотрим экспериментальные данные, иллюстрирующие эффект Виллари, который носит название также магнитоупругого эффекта. Изменение намагниченности образца в условиях постоянного механического напряжения за счет эффекта Виллари имеет нелинейную зависимость: сначала растет с увеличением магнитного поля, а затем достигнув максимального значения убывает практически до нулевого значения. Различают положительный и отрицательный эффекты Виллари. При положительном эффекте (ферромагнитный сплав 68 – перемаллой, обладающий положительной магнитострикцией) растяжение образца приводит к увеличению намагниченности (рис. 6.11 а); при отрицательном (Ni) – к ее уменьшению (рис. 6.11.б). Изменение знака механического напряжения приводит к смене знака магнитоупругого эффекта. Под действием механических напряжений происходит увеличение объема тех доменов в кристалле, энергия которых понижается, то есть наблюдается дополнительное перемагничивание ферромагнетика. Деформации кручения приводят к изменению направления вектора намагниченности в различных областях образца, а следовательно, и его суммарного значения.

При теоретическом описании явлений магнитострикции и эффекта Виллари обычно рассматривают различные микроскопические механизмы, основанные на учете изменения магнитного диполь – дипольного и спин – орбитального взаимодействий, а также взаимодействия электронного облака атома с

внутрикристаллическим полем. Учитывается также изменение обменных сил между атомами решетки и электронами. В ферромагнетиках, имеющих кубическую структуру кристаллической решетки, магнитострикция может приводить к изменению объема. Такую магнитострикцию часто называют обменной, поскольку ее причиной является изменение обменного взаимодействия. Величина обменной магнитострикции резко уменьшается по мере приближения температуры образца к точке Кюри. Обменная магнитострикция проявляется в области парапроцесса кривой намагничивания ферромагнетика.

Рассмотрим ряд родственных к магнитострикции явлений. К таким эффектам относится термострикция, представляющая собой возникновение спонтанной деформации кристаллической решетки при изменении температуры образца, а значит и его намагниченности. Появление спонтанной магнитострикции сказывается на температурной зависимости коэффициента теплового расширения ферромагнетика. Этот коэффициент испытывает ферромагнитную аномалию в точке Кюри (рис. 6.12). Материалы, обладающие отрицательной магнитострикцией имеют уменьшенные размеры ниже температуры фазового перехода, а с положительной – большие по сравнению с обычным тепловым расширением. Исчезновение спонтанной намагниченности и спонтанной деформации в точке Кюри является причиной аномалии теплового коэффициента расширения, который может иметь либо минимум, либо максимум в точке фазового перехода.

Другим подобным эффектом является механострикция – возникновение дополнительной деформации в ферромагнитном или антиферромагнитном материале при воздействии на него механических напряжений. Объяснение механострикции следующее: наложение на образец механического напряжения приводит к изменению магнитной структуры магнетика, а следовательно к изменению намагниченности, которое и приводит к дополнительным деформациям. Изменение конфигурации доменной структуры может осуществляться как путем смещения доменных границ в образце, так и посредством вращения вектора намагниченности. В ферромагнитных материалах модуль Юнга \tilde{E} не является постоянной величиной. Зависимость модуля Юнга в изотропных ферро-, антиферро- и феримагнетиках от величины внешнего магнитного поля получила название $\Delta\tilde{E}$ - эффекта. При слабых нагрузках величина модуля Юнга вследствие действия магнитострикции меньше, чем при

больших нагрузках, когда имеет место линейная зависимость деформации от приложенного механического напряжения. Аналогичная линейная зависимость наблюдается в образце, намагниченном до насыщения. Наибольшая величина $\Delta\tilde{E}$ - эффекта, достигающего десятков процентов, регистрируется в материалах с большой магнитострикцией и малой магнитной кристаллической анизотропией при небольших внутренних напряжениях.

Всестороннее (гидростатическое сжатие) оказывает влияние на точку Кюри ферромагнитного материала. Беловым было установлено, что для инварного сплава (64% Fe, 31% Ni, 5% Co) величина $\frac{dT_c}{dp} = 1,68 \cdot 10^{-7} \text{ град} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$.

§ 3. Магнетизм малых частиц.

В § 6.4 отмечалось, что массивный ферромагнетик разбивается на домены. Такое деление кристалла на макрообласти, намагниченные до насыщения, отвечает минимальному значению полной энергии. Эта энергия состоит из обменной энергии, которая минимальна при параллельном расположении электронных спинов, энергии кристаллографической анизотропии, связанной с существованием осей “легкого” и “трудного” намагничивания, магнитостатической энергии, обусловленной образованием магнитных полюсов образца, а также энергии магнитострикции. Образование доменов и, в частности, замыкающих доменов, уменьшает магнитостатическую энергию и увеличивает энергию анизотропии поскольку появляются домены, намагниченные вдоль осей “трудного” намагничивания. Энергия анизотропии будет увеличиваться также за счет образования доменных границ. При уменьшении диаметра d_1 частиц магнитостатическая энергия убывает $\sim d_1^3$, а энергия доменной границы, которая зависит от площади ее поверхности, $\sim d_1^2$. Поэтому малые частицы ферромагнетика должны быть однодоменными. В литературе существует много различных оценок критического размера ферромагнитных частиц, при котором частица должна становится однодоменной. Критический диаметр составляет для железа $d_1 \sim 15 \div 20$ нм, для никеля $d_1 \sim 60$ нм.

Рассмотрим возможные механизмы перемагничивания малых частиц. В массивных образцах перемагничивание в большинстве случаев осуществляется путем смещения доменных границ. Поэтому следует ожидать большей стабильности намагниченности (большей коэрцитивной силы) в монодоменных

образцах. В процессе перемагничивания монодоменной частицы может происходить синхронный поворот всех элементарных магнитных моментов. Такому процессу будут противодействовать силы магнитной кристаллографической анизотропии. Другим возможным механизмом является появление и разрастание зародышей доменов, имеющих намагниченность вдоль вектора напряженности внешнего магнитного поля. Разбиение частицы на домены приведет к повышению ее полной энергии. Третий возможный механизм перемагничивания предполагает закручивание вектора намагниченности в монодоменной частице и возникновение в ней конфигурации, обладающей замкнутым магнитным потоком. При реализации любого из трех указанных механизмов перемагничивания, должно произойти возрастание коэрцитивной силы по сравнению со смещением уже существующих границ в массивном образце. На рисунке 8.1 представлена зависимость коэрцитивной силы частиц железа и кобальта от размеров этих частиц, иллюстрирующая возрастание величины H_C при уменьшении диаметра d_1 . Следует отметить, что намагниченность имеет аналогичную зависимость от размера ферромагнитных частиц. Оказалось, что максимумы кривых $H_C(d_1)$ и $I(d_1)$ практически совпадают и соответствуют диаметру частиц ~ 20 нм, то есть характерному размеру, при котором ферромагнетик становится однодоменным.

Остановимся на причинах уменьшения коэрцитивной силы и намагниченности частиц диаметром $d_1 < 20$ нм. При уменьшении размеров однодоменная частица продолжает оставаться однородно намагниченной. Вместе с тем при уменьшении ее объема возрастает вероятность теплового движения вектора суммарного магнитного момента. Это своеобразный аналог броуновского движения. Тепловые флуктуации могут привести к заметному вращению магнитного момента только в результате преодоления определенного энергетического барьера высотой W_B .

Вероятность этого процесса будет пропорциональна $\exp(-\frac{W_B}{kT})$. Полная намагниченность N частиц в единице объема ($I_S = N\mu$, где μ - магнитный момент частицы), намагниченных до насыщения, после выключения внешнего магнитного поля будет уменьшаться до нуля из-за броуновского движения ориентации векторов магнитных моментов различных частиц. Это уменьшение будет происходить по закону:

$$I = I_S \exp(-\frac{t}{\tau}), \quad (8.1)$$

где τ - время релаксации. Такое квазипарамагнитное поведение системы, состоящей из очень мелких ферро- и ферримагнитных частиц получило название суперпарамагнетизма. Именно суперпарамагнетизм является причиной уменьшения намагниченности и коэрцитивной силы при размерах частиц $d_1 < 20$ нм.

Неель обнаружил, что мелкие частицы антиферромагнетиков диаметром $\sim 50 \text{ \AA}$ обладают особыми свойствами. При таких размерах в частицах происходит нарушение полной компенсации магнитных моментов подрешеток и они становятся ферримагнетиками. В более крупных частицах наблюдается явление, получившее название суперантиферромагнетизма. Это явление заключается в следующем. В рассматриваемых частицах не нарушена компенсация магнитных моментов. Если поверхность частицы имеет вид кристаллографических плоскостей, то у части из них узлы могут принадлежать к одной из подрешеток, то есть образуется ферромагнитная плоскость. Магнитные свойства частиц зависят от числа таких плоскостей. Если число таких плоскостей оказывается нечетным, наблюдается явление суперпарамагнетизма. В противном случае восприимчивость антиферромагнетика при $H = 0$ увеличивается в два раза по сравнению с массивным образцом. С увеличением величины H она стремится к обычному значению. Явление суперантиферромагнетизма было обнаружено экспериментально на NiO.

В некоторых работах сообщалось о повышении или понижении температуры Нееля антиферромагнитных частиц на несколько градусов при уменьшении размера частиц до $50 \div 100$ нм. Вместе с тем следует отметить, что в настоящее время надежных экспериментальных данных, описывающих размерные эффекты в магнитных характеристиках малых частиц, явно недостаточно. Одной из причин изменения магнитных свойств частиц при уменьшении их размеров являются процессы окисления. Установлено, что степень окисления микрочастиц различных размеров заметно отличается. Приведем некоторые экспериментальные данные, подтверждающие это.

Достаточно удобным модельным объектом исследования поверхностных магнитных явлений являются нитевидные монокристаллы железа – вискеры, представляющие собой параллелепипед длиной 5 – 10 мм, имеющий квадратное сечение со стороной ~ 50 мкм. Отметим, что в настоящее время налажена технология изготовления вискеро́в из всевозможных материалов, имеющих различные размеры. Интерес к исследованию вискеро́в железа связан с тем, что

они имеют совершенную кристаллическую структуру. Степень совершенства этой структуры часто характеризуют ее механическими свойствами, в частности, величиной упругого растяжения кристалла. Вискеры железа имеют пределы упругого растяжения порядка нескольких процентов, что примерно на два порядка превышает аналогичный параметр для массивных образцов. Вискеры среднего размера (~50 мкм) имеют всего одну дислокацию на грань. Установлено, что окисление вискеро́в происходит примерно в пять раз медленнее, чем самых совершенных массивных образцов. На их поверхности присутствует всего 1 – 2 монослоя оксида. Вискеры железа годами не ржавеют на воздухе. Более того на вискерах малого размера (< 70 нм) методом дифракции медленных электронов не было обнаружено оксида вообще.

§ 4. Аморфные магнетики. Спиновые стекла.

Своеобразной иллюстрацией короткодействия обменных сил являются магнетики, представляющие собой класс аморфных магнитных материалов, обладающих упорядоченной магнитной атомной структурой в определенном интервале температур. Существование аморфных магнетиков было теоретически предсказано лишь в 1960 году. Сложность экспериментального получения аморфных металлов заключается в том, что при охлаждении их расплава происходит процесс кристаллизации. Идея изготовления таких материалов основана на быстром охлаждении со скоростью до $\sim 10^6$ К·с⁻¹ расплава до комнатной температуры. Аморфные магнетики, представляющие собой металлическое стекло, являются метастабильными. Поэтому происходит переход их в более стабильное кристаллическое состояние.

Атомная структура аморфных магнетиков может быть представлена как плотная случайная упаковка жестких сфер. Образовавшиеся при такой упаковке свободные пространства не могут вместить дополнительные сферы. Берналом было показано, что такие пустоты составляют ~ 20% всего объема магнетика. Для стабилизации аморфного состояния магнетика было предложено заполнить эти свободные пространства небольшими атомами металлоидов. Реализация этой идеи позволила получить аморфные магнитные материалы, сплавы которых имеют состав Fe₈₀B₂₀, Fe₈₀P₁₃C₇, Pd₈₀Si₂₀ и другие. Аморфные магнетики получают путем напыления разогретого расплава на охлажденные до низких температур подложки.

В аморфных магнетиках существуют различные типы магнитного упорядочения: ферромагнитный ($\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$), ферримагнитный (GdCo), спиновые стекла (YFe_2), неоднородного ферромагнетика (GdAl_2) (рис.8.2). В $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ направление магнитных моментов атомов железа параллельно. Ферримагнитное упорядочение достигается антипараллельным расположением спинов ионов Gd и Co. На состоянии спинового стекла мы остановимся во второй части настоящего параграфа. Неоднородный ферромагнетик представляет собой вещество, в котором элементарные магнитные моменты имеют общее направление в одной из проекций и произвольные – в другой.

Было обнаружено, что в бинарных по магнитным ионам аморфных сплавах, атомные магнитные моменты уменьшаются на $0,3 \div 0,5 \mu_B$ по сравнению с аналогичными кристаллическими веществами. Такое уменьшение, согласно проведенным экспериментальным исследованиям, связано не с аморфным состоянием магнетика, а с присутствием в нем немагнитных добавок. Присутствием немагнитных атомов объясняют, как правило, также снижение температуры фазового перехода в аморфных магнетиках по сравнению с кристаллическими. В ферромагнитных аморфных сплавах может наблюдаться как понижение ($T_C = 338\text{K}$ у TbFe_2) так и повышение ($T_C = 370\text{K}$ у TbCo_2) температуры фазового перехода по сравнению с аналогичными кристаллическими веществами ($T_C = 710\text{K}$ у TbFe_2 и $T_C = 256\text{K}$ у TbCo_2).

Отсутствие дефектов кристаллической решетки в аморфных магнетиках позволило получить магнитомягкие ферромагнетики, обладающие более высоким удельным электрическим сопротивлением по сравнению с кристаллическими аналогами. Получение подобных материалов имеет важное практическое значение. Кроме того аморфные ферромагнетики дешевы в изготовлении и устойчивы к коррозии.

При переходе веществ из кристаллического состояния в аморфное в некоторых случаях наблюдается изменение типа атомного магнитного порядка. В кристаллическом состоянии FeF_2 , FeCl_2 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, GdAg и GdCu_2 являются антиферромагнетиками, а в аморфном – ферромагнетиками. В $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и GdCu_2 температура Кюри превышает примерно в два раза температуру Нееля, которая наблюдалась в кристаллическом состоянии. Антиферромагнетик GdAl_2 при аморфизации становится спиновым стеклом.

В аморфных магнетиках соблюдается закон Блоха $T^{3/2}$ (7.31). Вместе с тем намагниченность в этих материалах уменьшается с ростом температуры быстрее,

чем в аналогичных кристаллических образцах. Аморфные ферро- и ферримагнетики могут обладать различной конфигурацией доменной структуры. В них наблюдается явление магнестрикции.

В аморфных ферромагнитных материалах в каждой точке имеется свое направление осей легкого намагничивания. Наряду со случайной локальной магнитной анизотропией в некоторых сплавах может существовать наведенная магнитная анизотропия. Она создается внешним магнитным полем, которое прикладывается к образцу в процессе его изготовления или термообработки. В качестве примера на рис.8.3 представлены кривые намагничивания, полученные при различных направлениях магнитного поля.

Остановимся на рассмотрении свойств спиновых стекол. Спиновыми стеклами называются магнетики, в которых ниже некоторой температуры замерзания T_f возникает термодинамически неустойчивое метастабильное магнитное состояние, характеризующееся “замороженным” распределением в пространстве ориентаций спиновых магнитных моментов (рис.8.2.в). Состояние спинового стекла, как правило, возникает в веществах, обладающих хаотически распределенными магнитными моментами. В этих материалах наблюдаются различные конкурирующие взаимодействия. Обычно спиновыми стеклами являются неупорядоченные или аморфные магнетики. При температурах, превышающих T_f , спиновые стекла переходят в равновесную фазу (чаще всего парамагнитную). Случайная ориентация магнитного момента отдельного атома задается суммарным обменным взаимодействием этого атома с ближайшими соседями, а также полем анизотропии. В спиновых стеклах существуют локальные оси легкой намагниченности, ориентация которых отличается в различных частях образца. Происходят изменения в величине и знаке обменного взаимодействия при переходе от одного атома спинового стекла к другому, Состояние спинового стекла может возникнуть в следующих неупорядоченных магнитных материалах:

1. Аморфных магнетиках.
2. Бинарных сплавах металлов, один из которых является немагнитным, а другой переходным 3d – металлом. Примером таких веществ являются CuMnAuFe , AuCo и другие. Косвенное обменное взаимодействие осуществляется по механизму РККИ.
3. Бинарные сплавы, состоящие из двух магнитных атомов, если обменное взаимодействие как между атомами одного типа, так и между различными типами

имеет ферро- и антиферромагнитный характер. Такая ситуация часто реализуется вблизи температуры структурного фазового перехода.

4. Некоторые многокомпонентные ферродиэлектрики (ферриты - шпинели, ферриты – гранаты), в которых знаки междоузельных и внутридоузельных обменных взаимодействий различны. В этих материалах могут быть различные локальные оси легкого намагничивания.

При рассмотрении свойств спиновых стекол в литературе часто встречаются термины: сперомагнетизм, асперомагнетизм и сперимагнетизм. Под сперомагнетизмом обычно понимают магнитное состояние аморфных магнитных материалов, в котором равновесные ориентации магнитных моментов хаотически распределены в образце. Суммарная намагниченность сперомагнетика равна нулю, корреляция между направлениями магнитных моментов на расстояниях в несколько межатомных промежутков отсутствует. В случае ненулевой намагниченности образца, соответствующей нарушению равновесного распределения направлений магнитных моментов в пространстве говорят о асперомагнетизме. Сперимагнетиками называют вещества, в которых магнитное состояние аморфного образца с несколькими хаотически распределенными подсистемами магнитных моментов имеет хотя бы одну подсистему с “замороженными” магнитными моментами. Сперимагнетик можно рассматривать как неколлинеарный ферромагнетик.

В спиновых стеклах возможно как прямое, так и косвенное обменное взаимодействие, которое может носить как ферро-, так и антиферромагнитный характер. В кристаллических веществах все эти взаимодействия могут приводить к созданию неколлинеарной магнитной структуры. В аморфных магнетиках возникают флуктуации магнитной структуры. Такие системы имеют не одно состояние, соответствующее минимальной энергии, а макроскопически большое (увеличивающееся по экспоненциальному закону с ростом числа магнитных моментов) число локальных минимумов. Благодаря флуктуациям при температуре стеклования система магнитных моментов переходит в “замороженное” состояние.

Теоретическое рассмотрение состояния спинового стекла в настоящее время еще далеко от завершения. В отличие от упорядоченных магнитных структур в спиновых стеклах велика роль флуктуаций не только вблизи фазового перехода, но и во всем интервале температур. Попытки применить к этим материалам теорию молекулярного поля закончились неудачей. Это поставило под сомнение

первоначальное предположение о том, что переход в состояние спинового стекла является фазовым переходом. Экспериментальные измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Al}_2$, проведенные в переменных магнитных полях различной частоты, показали, что максимальное значение восприимчивости χ_M достигается при различных температурах при измерениях на разных частотах (рис.8.4). Это означает, что температура стеклования зависит от частоты переменного магнитного поля, на которой проводятся измерения. Подобный результат является аргументом против предположения, что мы имеем дело с фазовым переходом.

Экспериментальные исследования, проведенные на спиновых стеклах, позволяют выделить их основные свойства следующим образом:

1. При температурах стеклования магнитная восприимчивость достигает максимального значения (рис.8.4). Величина T_f зависит от частоты магнитного поля, на которой проводится измерение χ_M .
2. Теплоемкость спиновых стекол не имеет каких –либо особенностей при температуре T_f .
3. Исследование магнитной структуры этих материалов, проведенное методом рассеяния нейтронов, не обнаруживает дальнего магнитного порядка.
4. Восприимчивость спиновых стекол, охлаждение которых проводилось в магнитном поле, отличается от восприимчивости образцов, охлажденных без поля. Величина намагниченности этих материалов в магнитном поле зависит от предистории образца.
5. Остаточная намагниченность спиновых стекол после выключения внешнего магнитного поля медленно уменьшается до нуля. Таким образом для спиновых стекол характерно метастабильное состояние системы. Наблюдаются длительные релаксационные процессы при переходе системы в более стабильное состояние.

В качестве примера релаксационных процессов, характерных для спиновых стекол, приведем результаты следующего эксперимента. Образцы, нагретые до температур соответствующих парамагнитной фазе, охлаждались в слабом постоянном магнитном поле до образования спинового стекла. Магнитное поле при заданной температуре (меньше температуры стеклования) оставалось включенным в течении времени τ . После выключения магнитного поля наблюдалось медленное уменьшение намагниченности образца (рис.8.5). Скорость релаксации сильно зависела от времени τ .

Интересные свойства спиновых стекол могут найти себе применение при создании элементов памяти. Предприняты попытки моделирования нейронных сетей головного мозга человека с помощью этих материалов.

Упорядоченной магнитной структурой могут обладать не только неорганические пленки. В последние годы были получены и интенсивно исследуются органические пленки Ленгмюра – Блоджетт с внедренными в их состав парамагнитными ионами. (Пленки Ленгмюра – Блоджетт, обладающие сегнетоэлектрическими свойствами были рассмотрены ранее в §3.4 и §5.5.) Такие вещества представляют собой длинные углеводородные молекулы, с одного конца которых находится парамагнитный ион. Так например ион Mn^{2+} связан с группой $HOOC$ – в молекуле стеариновой кислоты $HOOC - (CH_2)_{16} - CH_3$. Нанесенные по ленгмюровской технологии на подложку молекулы стеариновой кислоты располагаются практически перпендикулярно к ее поверхности и образуют слои. Парамагнитные ионы Mn^{2+} образуют двумерную структуру. Расстояние между слоями этих ионов очень велико ($\sim 50\text{\AA}$). Поэтому взаимодействием между ними можно пренебречь. Интерес к подобным объектам вызван возможностью экспериментальной проверки в таких системах теоретических предсказаний о свойствах двумерных магнитных объектов. Кроме того появляется возможность исследования магнитной системы, размерность которой равна точно двум (один монослой парамагнитных ионов). Магнитные ленгмюровские пленки могут найти себе и практическое применение для управления свойствами джозефсоновских контактов при создании сверхпроводящих элементов памяти, а также магнитооптических устройств. Магнитные ленгмюровские пленки могут обладать при низких температурах слабыми ферромагнитными или ферримагнитными свойствами (стеариновая кислота с ионами Mn^{2+} $T_C = 5\text{ K}$) либо антиферромагнитными ($Mn(O_3PC_{18}H_{37}) \cdot H_2O$ $T_N = 14,8 - 15,1\text{ K}$). Стеариновая кислота с ионами железа ведет себя как суперпарамагнетик в интервале температур от 60 до 295 К. В последнее время повышенный интерес вызывают пленки стеариновой кислоты со внедренными ионами Gd^{3+} . Это вещество имеет упорядоченную магнитную структуру вплоть до температур $\sim 500\text{K}$.

§ 5. Особенности доменной структуры на поверхности ферромагнетиков.

8.5.1. Доменные границы Блоха и Нееля.

В шестой главе (6.4.3) мы рассмотрели доменную структуру ферромагнетика. В бесконечном кристалле условию минимума свободной энергии отвечает поворот вектора намагниченности на границе между доменами в плоскости самой границы (при этом достигается минимальное значение энергии магнитной анизотропии). Такие доменные стенки называются блоховскими (рис.8.10.a). В случае ограниченных размеров ферромагнетика (реальные образцы, обладающие поверхностью, пленки), такая магнитная структура на поверхности магнетика может оказаться энергетически невыгодной из-за возрастания вклада магнитостатической энергии в свободную энергию кристалла. Неель предсказал, что в этой ситуации возможен поворот вектора намагниченности в плоскости поверхности (рис. 8.10.б). Такие границы называются неелевскими. В объеме ферромагнетика реализуется доменная граница блоховского типа. Подобная структура доменной стенки наблюдается в кристаллах, размеры которых во всех направлениях значительно больше толщины границы. Это условие нарушается в тонких магнитных пленках и на поверхности ферромагнетика. Хубертом была предложена модель доменной границы приповерхностного слоя ферромагнетика с минимальной энергией анизотропии. В такой границе в приповерхностной области осуществляется переход от блоховской структуры в объеме к неелевской на поверхности путем асимметричного загиба доменной стенки (рис. 8.10.в). Модель Хуберта нашла экспериментальное подтверждение: была обнаружена неелевская составляющая намагниченности на поверхности массивных монокристаллов железа, в пленках железа и перемаллоя. Ширина доменной границы на поверхности ферромагнетика ($0,5 \div 0,7$ мкм) значительно больше, чем в объеме ($\sim 0,2$ мкм). Теоретические расчеты показывают, что появление доменных границ неелевского типа следует ожидать в пленках железа и никеля при толщинах менее 10^3 Å. В некоторых ферромагнитных материалах в переходной области толщин наблюдались доменные границы, обладающие сложной структурой, содержащей элементы блоховской и неелевской стенок. Примеры таких доменных границ типа “цепи” и “ключей” проволоки представлены на рис.8.11.

8.5.2. Структура доменной границы ферромагнетика.

Экспериментальные исследования показали, что доменная граница имеет достаточно сложную структуру. Поверхностный загиб доменной стенки (рис.8.10.в) может быть равновероятно направлен в любую сторону. Сочленение участков границы с различными направлениями поверхностного изгиба

происходит по вертикальным блоховским линиям. Различное направление изгиба доменной стенки на поверхности способствует уменьшению полей рассеяния. Вертикальные блоховские линии, подобно доменной границе, могут иметь различные направления вектора намагниченности. Поэтому возможна ситуация, когда в самой блоховской линии имеется смена знака намагниченности – блоховская точка. Схема структуры приповерхностной области доменной границы представлена на рис. 8.12. Путем экспериментального исследования структуры доменной границы магнитооптическими методами было обнаружено два типа вертикальных блоховских линий (рис. 8.12) и блоховская точка. Во внешнем магнитном поле наблюдалась аннигиляция пар блоховских точек. Оказалось, что коэрцитивное поле блоховской точки (нульмерный объект) в нитевидных монокристаллах железа более чем на порядок больше, чем вертикальных блоховских линий (одномерный объект), и более чем на три порядка – коэрцитивного поля доменной границы (двумерный объект).

8.5.3. Цилиндрические магнитные домены.

В предыдущих разделах мы рассматривали домены, которые при наблюдении образца сверху представляли собой параллельные полоски. Такие домены называются полосовыми или страйп – структурами. Вместе с тем в некоторых магнитных материалах существуют домены другой формы – цилиндрические домены. Такие домены образуются в пленках, имеющих большую магнитную анизотропию, характеризующуюся легкой осью намагниченности, которая направлена перпендикулярно поверхности пленки. Цилиндрические магнитные домены наблюдаются в пленках ферритов – гранатов, аморфных пленках интерметаллических соединений редкоземельных и переходных металлов, ортоферритах. Подобные вещества часто характеризуют фактором качества:

$$Q_K = \frac{K_a}{2\pi d_S^2}, \quad (8.6)$$

где K_a – постоянная одноосной анизотропии.

В рассматриваемых магнетиках $Q_K > 1$. Такое значение величины Q_K соответствует направлению вектора I_S перпендикулярно поверхности пленки. Если $Q_K < 1$ и $h \leq h_{кр}$ (h – толщина пленки), то вектор намагниченности лежит в плоскости поверхности пленки, а домены разделены неелевской стенкой или границей типа “колючей проволоки”. В случае $Q_K < 1$ $h > h_{кр}$ возникает система

полосовых доменов. При $h \sim h_{кр}$ выход вектора намагниченности из плоскости поверхности пленки очень мал.

Если направление легкой оси намагничивания перпендикулярно поверхности пленки, то образуется доменная структура с незамкнутым магнитным потоком. Такая ситуация возможна в случае, если энергия магнитной анизотропии превышает магнитостатическую энергию. В размагниченном состоянии пленка обладает неупорядоченной доменной структурой серпантинного типа (рис.8.13.а). Намагниченность в этих доменах направлена параллельно оси легкой намагничивания. Ширина доменов в различных материалах может составлять от 0,5 до 100 мкм. Если к пленке приложить внешнее постоянное магнитное поле, направленное по нормали к ее поверхности, то структура серпантинного типа превращается в систему цилиндрических доменов (рис.8.13.б). Домены, намагниченность которых направлена вдоль напряженности поля, увеличиваются в объеме, против поля – сжимаются по ширине и уменьшаются по длине, превращаясь в цилиндрические домены. На цилиндрический домен действует поле смещения, стремящееся сжать домен, а также растягивающие его магнитостатические силы. Кроме того его сжимают силы поверхностного натяжения доменной границы, определяющие круглую форму цилиндрического домена. При дальнейшем увеличении напряженности внешнего магнитного поля наблюдается коллапс цилиндрических доменов и образец становится монодоменным. Таким образом цилиндрические домены существуют в некотором интервале полей $H_1 < H < H_2$. При увеличении H от H_1 до H_2 происходит уменьшение диаметра доменов примерно в два раза.

В ферритах – гранатах были обнаружены жесткие цилиндрические домены. Свойства этих доменов существенно отличались от обычных. Для их исчезновения требовалось приложение вдвое большего внешнего магнитного поля; они достигали значительно меньших размеров перед переходом пленки в монодоменное состояние. Жесткие цилиндрические домены имели аномально малую подвижность в магнитном поле. Кроме того, они обладали не только продольной составляющей скорости вдоль градиента внешнего поля, но также и поперечной компонентой. Было установлено, что за необычные свойства этих доменов ответственно большое количество вертикальных блоховских линий, содержащиеся в их границах. Толщина доменных стенок в цилиндрических доменах изменяется от 10 до 100 нм.

При большой плотности цилиндрических магнитных доменов в пленке благодаря действию сил магнитостатического отталкивания между ними возникает решетка цилиндрических доменов. Эта решетка имеет гексагональную симметрию. Возможно также возбуждение колебаний решетки высокочастотным внешним полем. Подобные колебания приводят к разрушению решетки цилиндрических доменов при увеличении напряженности внешнего поля. Часть доменов коллапсирует, остальные образуют решетку, имеющую больший период, и наконец в поле, соответствующем коллапсу уединенного домена, образец переходит в монодоменное состояние.

§ 6. Влияние адсорбции на магнитные свойства ферромагнетиков.

Прежде всего кратко рассмотрим адсорбционные свойства поверхности металлов (адсорбционные свойства полупроводников и диэлектриков выходят за рамки настоящей книги). В § 2.4 отмечалось, что адсорбция на металлах в ряде случаев происходит не статистически, а с образованием упорядоченной двумерной фазы. Для поверхностей металлов характерно увеличение вероятности образования связи молекулы адсорбата с двумя или даже с тремя поверхностными атомами. В частности, упорядоченные поверхностные структуры адсорбированных молекул водорода были обнаружены на поверхностях Pt, W, Ni, Ta и Cu. Было установлено, что адсорбционная активность различных граней кристалла неодинакова.

Адсорбция водорода при малых заполнениях увеличивает работу выхода из образцов железа и никеля. Подобный результат может быть объяснен переносом электронной плотности от атома водорода к атомам Fe или Ni. Зафиксированное увеличение электросопротивления этих материалов указывает на участие s – электронов металла в образовании адсорбционной связи. Квантово-механические расчеты подтвердили участие $4s$ – электронов в образовании связи атомов водорода с поверхностью ферромагнетика. Калориметрические исследования указывают на достаточно прочную связь водорода с поверхностью железа. Дифракцией медленных электронов и ультрафиолетовой спектроскопией было обнаружено, что при комнатной температуре адсорбция водорода носит диссоциативный характер.

Достаточно большое внимание уделено в литературе адсорбции молекул воды и аммиака на поверхностях железа и никеля. Это объясняется тем, что адсорбция молекул H_2O является первой стадией коррозии железа, представляющей особый интерес для электрохимии. Адсорбция H_2O на окисленных поверхностях Fe и Ni

протекает по различным механизмам. При температуре 180 К на поверхности Ni (III) адсорбция молекул воды реализуется в молекулярной форме с образованием поверхностной структуры типа (2×2) . Первый прочносвязанный монослой молекул H_2O располагается параллельно поверхности адсорбента, второй слой слабосорбированных молекул воды – перпендикулярно. Энергия связи молекул H_2O с адсорбентом составляет $\sim 13,6$ ккал/моль. Обнаружено, что если на поверхности железа находятся адсорбированные молекулы кислорода, то первый монослой молекул воды адсорбируется в диссоциативной форме.

Особый интерес вызывают исследования, посвященные адсорбции кислорода на поверхностях Fe и Ni. Адсорбция O_2 представляет собой первую стадию окислительного процесса, является одной из составных частей ряда каталитических реакций. Адсорбция кислорода может происходить как в атомарной, так и молекулярной заряженной и незаряженной формах. Механизм адсорбции кислорода сильно зависит от температуры. Так, например, при температурах ниже 80К адсорбция O_2 протекает в молекулярной форме. При азотной температуре наблюдается физическая адсорбция O_2 , которая переходит в хемосорбцию на второй стадии процесса в форме O_2^- . В интервале температур 130 – 330 К адсорбция кислорода на поверхности NiO полностью обратима.

Перейдем к рассмотрению влияния адсорбционных процессов на магнитные свойства твердых тел. Ферромагнитные свойства железа, никеля и кобальта определяются частично незаполненными 3d – орбиталями. 3d – орбитали значительно более сильно локализованы, чем sp – орбитали, которые ответственны за электропроводность этих металлов. Адсорбционные и каталитические свойства переходных элементов также во многом обусловлены частичным заполнением 3d – орбиталей. Таким образом, адсорбционная и каталитическая активность переходных элементов и их магнитные свойства тесно связаны между собой.

Высокое значение температуры Кюри у большинства ферромагнетиков не позволяет исследовать влияние адсорбции, молекул из газовой фазы на изменение различных свойств этих материалов непосредственно в точке фазового перехода. Вместе с тем, попытки управления магнитными свойствами ферромагнетика с помощью адсорбционных воздействий представляют большой научный и практический интерес. Исследование адсорбции на поверхности никелевых катализаторов показало, что хемосорбция кислорода, окиси углерода и водорода изменяют намагниченность в Ni.

В ряде случаев влияние адсорбции водорода объясняли образованием “мертвых” магнитных слоев. На адсорбционном комплексе может быть локализован магнитный момент, обратный моменту поверхности ферромагнетика. Это и является причиной образования на поверхности никеля немагнитного слоя. Эффект изменения намагниченности зависит от характерных размеров образцов. Так, например, с увеличением дисперсности никелевых катализаторов наблюдается уменьшение размагничивающего действия адсорбции водорода. Исследование петель ферромагнитного гистерезиса на поверхности и в объеме кристаллов железа показало, что адсорбция кислорода и серы изменяет параметры петли гистерезиса только на поверхности, оставляя неизменными объемные магнитные характеристики образцов.

Процесс хемосорбции сопровождается перераспределением электронной плотности d – орбиталей в системе адсорбат – адсорбент. Причиной изменения намагниченности кристаллов при адсорбции является изменение числа неспаренных электронов. Электроны, вовлеченные в образование хемосорбционной связи, уже не могут участвовать в обменном взаимодействии с соседними атомами.

Увеличение напряженности внешнего магнитного поля приводит к периодическому изменению скорости гетерогенной реакции карбонилирования никеля. Эффект сильно зависит от направления кристаллографических осей в образце. Такое поведение скорости химической реакции скорее всего связано с квантованием электронного энергетического спектра никеля в магнитном поле.

В одной из работ было отмечено изменение температуры ферромагнитного фазового перехода в пленках железа при низкотемпературной адсорбции окиси углерода. Толщина исследуемых пленок составляла всего 5 – 11 монослоев. Было обнаружено, что в результате адсорбции расстояние между верхними монослоями железа возрастало на $0,1 \text{ \AA}$. Механизм понижения температуры Кюри на 40 K не совсем ясен. Хемосорбция CO может подавлять магнитные свойства приповерхностного слоя железа и тем самым оказывать влияние на интегральную температуру фазового перехода. Существенную роль в сдвиге температуры Кюри может играть расстояние между слоями в пленке, а также несовершенство химической и кристаллографической структуры сверхтонких пленок железа.

До сих пор мы рассматривали влияние хемосорбции на магнитные свойства ферромагнетиков. Определенное влияние на эти характеристики оказывает также более слабая форма хемосорбции – адсорбция по механизму образования

водородных связей. Удобным индикатором для наблюдения подобного воздействия является изучение колебаний доменной границы в переменном магнитном поле. С помощью микромагнетометра исследовался экваториальный эффект Керра (§ 8.4). В качестве образцов были выбраны нитевидные монокристаллы железа (вискеры), обладающие совершенной кристаллической структурой в объеме и на поверхности, а также образцы аморфного железа, имеющие развитую дефектную поверхность. Было обнаружено, что при адсорбции молекул воды происходит изменение частотной зависимости амплитуды раскачки доменной границы $\Delta(f)$ на поверхности образца. В качестве примера на рис. 8.14 приведены зависимости $\Delta(f)$, полученные на образцах аморфного железа. Обнаруженный эффект был полностью обратим в цикле напуск паров H_2O – вакуумирование при комнатной температуре. Уменьшение величины Δ с ростом частоты магнитного поля можно характеризовать частотой релаксации f_r , определяемой из кривой $\Delta(f)$ на уровне 0,7 от максимального значения Δ при $f \rightarrow 0$. Адсорбция приводила к уменьшению величины f_r примерно в 50 раз на вискерах железа и ~ 3 раза на аморфных образцах.

Релаксационная частота характеризует силу эффективного трения, действующего на движущуюся доменную границу. Теоретический анализ полученных результатов позволил сделать вывод, что движение доменной стенки в приповерхностном слое, содержащем магнитные дефекты, является нерегулярным и нестационарным. Уменьшение амплитуды раскачки доменной границы с ростом частоты внешнего магнитного поля обусловлено диссипацией энергии колебаний в дефектном приповерхностном слое. Появление магнитных дефектов связано с деформациями поверхности, создаваемыми адсорбированными молекулами воды. Возникающие микронапряжения благодаря магнитоупругому взаимодействию являются источниками магнитных микродефектов.

Магнитный фазовый переход оказывает влияние на немагнитные адсорбционные характеристики вещества. Изучение воздействия фазового перехода ферромагнетик – парамагнетик на десорбционную активность поверхности было проведено на поликристаллических образцах никеля методом масс – спектроскопии. Было обнаружено резкое возрастание десорбции молекул H_2O , CO , CO_2 , O_2 , а также атомарного кислорода вблизи температуры Кюри ($T_C = 631$ К). Ферромагнитный фазовый переход относится к переходам второго рода, при которых изменяется магнитная структура вещества, а симметрия

кристаллической решетки остается неизменной. Структурных фазовых переходов вблизи температуры Кюри никель не имеет. Тщательные эксперименты, в которых к образцу прикладывались постоянные и переменные магнитные поля с напряженностью больше коэрцитивной показали, что полученный эффект нельзя объяснить исчезновением при фазовом переходе доменных границ, обладающих повышенной адсорбционной способностью. Более достоверным представляется объяснение повышенной десорбционной активности ферромагнетика в области фазового перехода влиянием ферромагнитных аномалий, то есть изменением немагнитных свойств вещества при ферромагнитном фазовом переходе (§ 6.4). Одна из таких аномалий наблюдается для термического коэффициента расширения, который имеет максимум при температуре Кюри. Резкое увеличение коэффициента расширения при фазовом переходе должно приводить к деформациям кристаллической решетки. Деформации испытывают также поверхности межкуристаллических зазоров. Все это и является причиной активизации десорбционных процессов при температуре Кюри.

ЛЕКЦИЯ 4.

§1. Материалы, претерпевающие фазовый переход металл – полупроводник.

Прежде, чем приступить к описанию свойств веществ, претерпевающих фазовый переход металл – полупроводник, определим какие фазовые превращения мы можем отнести к данному типу переходов. Исключим из рассмотрения переходы из металлического состояния в диэлектрическое (полупроводниковое) и обратно, происходящие в специальных условиях, сопровождающиеся изменением агрегатного состояния вещества. Действительно любой металл при испарении становится диэлектриком. С другой стороны многие полупроводники и диэлектрики, подвергнутые сильному давлению, становятся металлами. Таким образом под переходом из металлического в полупроводниковое (диэлектрическое) состояние мы будем понимать обратимый фазовый переход, происходящий лишь при изменении температуры материала. Изменение характера проводимости образца при фазовом переходе можно определить путем измерения зависимости его проводимости от температуры: экспоненциальный рост электропроводности в низкотемпературной полупроводниковой и слабое ее уменьшение в металлической фазе при увеличении температуры измерения.

Фазовый переход полупроводник – металл наблюдается в достаточно широком классе соединений, в состав которых входят 3d-, 4d и 5f – элементы. В таблице 9.1 представлены некоторые вещества, претерпевающие этот фазовый переход, температуры перехода, а также величины скачкообразного изменения электропроводности при переходе из металлической в полупроводниковую фазу.

Таблица 9.1.

Соединения, претерпевающие фазовый переход металл – полупроводник.

Соединение	Температура фазового перехода, К	Скачок электропроводности при фазовом переходе
Fe ₃ O ₄	119	10 ²
NiS	260	1,5·10 ²
NbO ₂	1070	10
NbCl ₂	533	10 ⁴ ÷ 10 ⁵
EuO _{1-δ} (δ - 0,35%)	50	10 ¹³
Ti ₃ O ₅	448	10
V ₂ O ₃	150	10 ¹⁰
V ₃ O ₅	450	10 ²
V ₄ O ₇	240	10 ³
V ₅ O ₉	130	10 ⁶
V ₆ O ₁₁	170	10 ⁴
V ₈ O ₁₅	70	10
VO ₂	340	10 ⁵

Из приведенных в таблице данных можно заметить, что в различных соединениях фазовый переход полупроводник – металл может наблюдаться в широком диапазоне температур: от 50К (EuO_{1-δ}) до 1070К (NbO₂). Столь же значителен разброс в изменении сопротивления материала при фазовом переходе (от одного до тринадцати порядков). Вместе с тем приведенные данные не дают возможность выявить какие – либо корреляции характеристик этого типа фазового перехода с химическим составом вещества. В качестве примера можно

привести многочисленные оксиды ванадия, в которых отсутствует связь между степенью окисления и температурой фазового перехода.

Специфические свойства веществ, способных переходить при определенной температуре из металлической в полупроводниковую фазу можно объяснить высокой степенью локализации d- и f- электронов. В этих условиях время τ пребывания электрона на узле кристаллической решетки велико и, следовательно, согласно принципу неопределенности $\tau\Delta\varepsilon \sim \hbar$ величина $\Delta\varepsilon$ будет малой.

Размытие энергетических уровней $\Delta\varepsilon$ определяет ширину разрешенной зоны. Таким образом вещества, претерпевающие фазовый переход металл – полупроводник, обладают узкими разрешенными зонами. В узкозонных материалах большую роль начинают играть электрон – электронное и электрон – фононное взаимодействия. Напомним, что при построении зонной картины в полупроводниках эти взаимодействия учитывались лишь в качестве возмущающих поправок при расчетах, использующих теорию возмущений.

§ 2. Основные модели фазового перехода металл – полупроводник.

В предыдущем параграфе отмечалось, что в указанных материалах, к которым относятся вещества, претерпевающие фазовый переход металл – полупроводник, определяющую роль играет межэлектронное и электрон – фононное взаимодействия. Необходимость учета многих факторов, приводящих к фазовому превращению этого типа, не позволила к настоящему времени создать общую теорию фазового перехода металл – полупроводник. Более того, как правило, теории, применяемые для объяснения фазового перехода в отдельном материале, имеют ряд существенных недостатков. Поэтому обычно используют модели, описывающие фазовый переход в одном или нескольких соединениях. В ряде моделей ответственность за неустойчивость фаз возлагают на электрон – электронное взаимодействие. В других теоретических расчетах предполагается, что основную роль в фазовом переходе металл – полупроводник играет электрон – фононное взаимодействие. Некоторые модели пытаются учесть оба этих фактора.

9.2.1. Модели электрон – электронного типа.

Теоретическая возможность изменения типа проводимости вещества при изменении его температуры, обусловленная поведением электронной подсистемы,

была рассмотрена Ю.Вигнером еще в 1934 году. Вигнеровский кристалл представляет собой равномерно распределенный положительный заряд ионов кристаллической решетки. В поле этого заряда при температуре, ниже критической, возникает упорядоченное состояние электронов, если концентрация свободных электронов такова, что среднее расстояние между ними значительно превышает боровский радиус. (Это условие выполняется в полупроводниках). В локализованном состоянии, соответствующем минимуму энергии кулоновского отталкивания, электроны совершают малые колебания вокруг положения равновесия. При температурах, превышающих критическую, кинетическая энергия электронов становится больше потенциальной энергии кулоновского отталкивания – происходит “плавление” решетки, составленной из электронов. Энергия вигнеровского кристалла претерпевает изменение при смещении электронной решетки как единого целого относительно положительно заряженного поля атомных остовов. При наложении постоянного электрического поля происходит движение электронной решетки относительно ионной. Описанный механизм проводимости вигнеровского кристалла получил название фрелиховской проводимости. В случае периодического изменения величины положительного фона должны возникать периодические модуляции электронной плотности в вигнеровском кристалле. Решетки атомных остовов и электронов могут быть как соразмерными, так и несоразмерными. В трехмерных кристаллах образования вигнеровского кристалла не происходит из-за влияния примесей и дефектов, которые компенсируют объемный заряд электронов. Экспериментально упорядоченное распределение электронов наблюдалось над поверхностью жидкого гелия. Возможно образование вигнеровского кристалла в двумерных системах типа металл – диэлектрик – полупроводник.

Следующим шагом в развитии моделей фазового перехода металл – полупроводник явилось рассмотрение Н.Моттом в 1949 г. системы, состоящей из N атомов водорода, которые образовывали кристаллическую решетку. При малом расстоянии между атомами водорода в результате взаимодействия между ними будет образована энергетическая зона, состоящая из $2N$ состояний. В этой зоне будут находиться N электронов, то есть она будет заполнена наполовину. Таким образом кристалл водорода будет обладать металлическими свойствами. Подобный вывод должен быть справедливым для любых расстояний между атомами (при увеличении расстояния между ними энергетическая зона должна сужаться, но по – прежнему оставаться наполовину заполненной). Вместе с тем

очевидно, что при определенном увеличении расстояния между атомами вещество должно стать диэлектриком. Для разрешения этого противоречия Мотт предположил, что начиная с некоторого расстояния между атомами в решетке вместо блоховских волновых функций следует использовать систему атомных локализованных функций. При абсолютном нуле каждый электрон будет находиться на своем узле кристаллической решетки. Рассмотренный диэлектрик носит название диэлектрика Мотта.

Рассмотрим механизм проводимости в диэлектрике Мотта. Протекание тока в нем означает переход электрона со своего атома на соседний. Такому переходу препятствует кулоновское отталкивание электронов на одном узле кристаллической решетки. Энергия кулоновского отталкивания играет роль запрещенной зоны в модели Мотта. Проводимость может осуществляться двойками (два электрона на одном узле кристаллической решетки) и дырками (отсутствие электрона на своем узле). Переход в проводящее состояние (фазовый переход диэлектрик – металл) произойдет при некоторой температуре, при которой кинетическая энергия электронов превысит энергию кулоновского отталкивания.

Главным достижением модели Мотта – Хаббарда является обоснование антиферромагнитного состояния диэлектрической фазы. Модель привлекалась к объяснению фазового перехода металл – полупроводник в V_2O_3 с примесями хрома, а также в аморфном диоксиде ванадия. Вместе с тем модель Мотта – Хаббарда не в состоянии объяснить механизм фазового превращения металл – полупроводник в твердых телах, в которых переход сопровождается перестройкой кристаллической решетки.

9.2.2. Модели, учитывающие электрон – фононное взаимодействие.

Основной причиной фазового перехода металл – полупроводник в моделях электрон – фононного типа полагается искажение решетки кристалла при фазовом переходе. В этих моделях появляется возможность использование одноэлектронной зонной теории, учитывая электрон – электронное взаимодействие самосогласованным образом. Рассматриваемая группа моделей базируется на идеях Пайерлса. Он рассмотрел модель одномерной металлической цепочки атомов и показал, что ее неустойчивость относительно удвоения периода решетки приводит к образованию запрещенной зоны. На рис. 9.1 представлено изменение энергетического спектра электронов, происходящее в результате

увеличения периода одномерной решетки в два раза. Отделение валентной зоны от зоны проводимости обуславливает уменьшение энергии электронной подсистемы. Фазовый переход металл – полупроводник происходит в том случае, если снижение энергии электронов превышает рост энергии за счет искажения решетки при уменьшении ее симметрии в результате удвоения периода. Аналогичный подход к этой проблеме следует из теоремы Яна – Теллера, согласно которой ядерная конфигурация нелинейной многоатомной системы, обладающая электронным вырождением, неустойчива по отношению к смещению ядер, снимающего вырождение. На этих идеях основана одна из первых моделей электрон – фононного типа, предложенная Адлером и Бруксом. В этой модели возникновение энергетической щели связано с удвоением периода решетки при фазовом переходе из металлического в полупроводниковое состояние. Уменьшение концентрации свободных электронов при понижении температуры приводит к уменьшению энергии электронной подсистемы. Когда выигрыш энергии электронной подсистемы за счет снятия вырождения будет меньше роста энергии за счет деформации, происходит фазовый переход в низкотемпературную фазу. Ширина энергетической щели E_g линейно связана с концентрацией свободных носителей заряда n_0 соотношением:

$$E_g = E_{g0} - \tilde{\Theta}n_0, \quad (9.2)$$

где E_{g0} – ширина энергетической щели при $n_0 = 0$, $\tilde{\Theta}$ – константа электрон – фононного взаимодействия.

Дальнейшее развитие теорий фазового перехода металл – полупроводник электрон – фононного типа связано с построением и использованием зонной структуры материалов. В качестве модельного объекта рассмотрим, как наиболее изученный диоксид ванадия (VO_2), обладающий удобной для измерений температурой фазового перехода (Табл. 9.1). Фазовый переход металл – полупроводник в VO_2 происходит с изменением типа кристаллической решетки от более симметричной тетрагональной в высокотемпературной фазе до моноклинной в низкотемпературной фазе. Изменение кристаллической структуры иллюстрируется на рис.9.2. Моноклинное искажение кристаллической решетки VO_2 при фазовом переходе сводится к попарному сближению атомов ванадия вдоль тетрагональной оси с и смещению их в разные стороны относительно этой оси. Период решетки возрастает в два раза. В металлической фазе расстояние

между атомами ванадия вдоль оси c составляет 0,287 нм; в полупроводниковой – расстояние в пределах пары 0,265 нм, а между парами – 0,312.

нелокализованное состояние.

§ 3. Изменение свойств материалов при фазовом переходе металл – полупроводник

В настоящем параграфе мы ограничимся рассмотрением свойств диоксида ванадия, являющегося характерным представителем материалов, претерпевающих фазовый переход металл – полупроводник. В структурно совершенных монокристаллах диоксида ванадия фазовый переход на воздухе наблюдается при температуре $T_C = 340\text{K}$. Скачок проводимости составляет 10^5 (рис.9.5, кривая 1). Фазовый переход металл – полупроводник, являющийся переходом первого рода, имеет температурный гистерезис. Для монокристаллов его ширина составляет несколько градусов. Скрытая теплота фазового превращения ~ 1020 кал/моль; соответствующее ей изменение энтропии $\Delta S = 3$ кал/моль·град.

При переходе от монокристаллов VO_2 к поликристаллическим пленкам наблюдается уменьшение величины скачка проводимости при фазовом переходе за счет падения сопротивления в полупроводниковой фазе, а также небольшое снижение критической температуры (рис.9.5, кривая 2). Разупорядочение кристаллической структуры пленок, наступающее, например, в результате ионной бомбардировки образца, приводит к подавлению фазового перехода: уменьшению скачка сопротивления при фазовом переходе, снижению критической температуры и росту ширины петли температурного гистерезиса (рис.9.5, кривая 3). Критическая температура в аморфных пленках VO_2 значительно меньше, чем в монокристаллах. Кроме того аморфные образцы обладают достаточно узкой петлей гистерезиса (рис.9.5, кривая 4). Методом рентгеноструктурного анализа было обнаружено, что аморфная пленка VO_2 может содержать кластеры, размеры которых не превышают 5 Å.

Обладая переменной валентностью атомы ванадия образуют оксиды с достаточно узкой областью гомогенности. Фазовый переход в VO_x при $T_C \sim 340\text{K}$ существует при $1,99 < x < 2,05$, причем уменьшение концентрации кислорода на один процент приводит к снижению величины T_C на десять градусов. Увеличение

содержания кислорода на ту же величину, повышает температуру фазового перехода на несколько градусов.

В низкотемпературной фазе VO_2 является полупроводником n – типа, ширина энергетической щели которого, определенная оптическими методами, составляет ~ 0.6 эВ вблизи температуры перехода и монотонно увеличивается до 0,95 эВ при гелиевых температурах. Вблизи границ разрешенных зон существуют локализованные состояния, имеющие достаточно высокую концентрацию. Величина скачка проводимости при фазовом переходе почти полностью обусловлена изменением концентрации носителей заряда. Холловская подвижность при переходе в полупроводниковую фазу возрастает с $0,38 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ до $0,44 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$.

Фазовый переход металл – полупроводник в диоксиде ванадия сопровождается изменением его оптических характеристик: коэффициентов отражения и поглощения. Эти величины зависят от длины волны света и его поляризации относительно кристаллографических осей VO_2 . Также изменение оптических характеристик позволяет фиксировать протекание фазового перехода по изменению коэффициента отражения VO_2 аналогично изучению температурной зависимости электрического сопротивления образца. Коэффициент отражения имеет температурный гистерезис. При переходе от монокристаллов к поликристаллическим пленкам происходит увеличение протяженности области фазового перехода по шкале температур, регистрируемое по зависимости $\alpha_R(T)$ (рис.9.6). Сосуществование металлической и полупроводниковой фаз в области фазового перехода является причиной размытия перехода в поликристаллических пленках. Напомним, что сосуществование различных фаз при одной и той же температуре является свойством фазового перехода первого рода. Различные области образца имеют отличающиеся друг от друга температуры фазового перехода из – за воздействия механических напряжений, а также неоднородности химического состава образца. Величина коэффициента отражения пленки VO_2 позволяет судить о соотношении объемов занимаемых фазами при заданной температуре (рис.9.6). Спектр отражения пленок VO_2 имеет достаточно широкий минимум, положение которого существенно зависит от температуры измерения вблизи точки фазового перехода (рис.9.7). Поэтому при повышении температуры образца в этом диапазоне наблюдается плавное изменение цвета пленки.

При фазовом переходе металл – полупроводник происходит кардинальное изменение фононного спектра кристалла VO_2 . При нагревании образцов VO_2 в области температуры фазового перехода регистрируется уширение линий комбинационного рассеяния света. Амплитуда линий резко уменьшается и в металлической фазе комбинационное рассеяние света исчезает. Эти эффекты, по – видимому, связаны с ангармоническим уширением фононного спектра при участии фонона мягкой моды. Существование мягкой моды в VO_2 было теоретически предсказано и подтверждено экспериментальными данными. На существенную роль ангармонизма колебаний решетки в протекании фазового перехода указывает и изотопический сдвиг температуры перехода на 0,8K при замене 20% атомов кислорода на его изотоп O^{18} в решетке VO_2 . В металлической фазе наблюдается возрастание амплитуды тепловых колебаний атомов решетки. Увеличение массы атомов кислорода приводит к уменьшению амплитуды их колебаний и, следовательно, к стабилизации полупроводниковой фазы.

Остановимся немного подробнее на природе гистерезиса зависимости $R(T)$ и вопросе сосуществования двух фаз при переходе металл – полупроводник. Существует два основных объяснения появления температурного гистерезиса при протекании фазового перехода первого рода. Во – первых, гистерезис частично связывают с явлениями перегрева и переохлаждения, при которых неизбежно появляются метастабильные состояния системы, Образец, в состав которого входит несколько фаз, будет обладать дополнительной свободной энергией за счет существования границы раздела фаз. Поэтому большой объем вещества, находящегося в одной фазе, является энергетически выгодным, а образование мелких зародышей новой фазы затруднено. Таким образом фазовый переход возможен только после преодоления некоторого потенциального барьера, отражением которого является гистерезис. Время релаксации метастабильного состояния может составлять от долей секунды до многих десятков лет. Отметим, что в диоксиде ванадия и других соединений, претерпевающих фазовый переход металл – полупроводник, релаксационные процессы не наблюдались. Второй причиной существования температурного гистерезиса являются деформации, возникающие при фазовом переходе. Отметим, что фазовые превращения, в которых существенную роль играют деформации, а химический состав вещества остается неизменным, относят к типу мартенситных превращений. Возникающие при переходе в другую фазу механические напряжения в образце делают энергетически невыгодным сосуществование двух фаз при любом соотношении

их объемов. Поэтому фазовый переход при нагревании вещества может начаться только при значительном перегреве, достаточным для перехода всего образца в новую фазу, то есть появляется температурный гистерезис. Практически в случае VO_2 трудно отдать предпочтение какой – либо из причин образования температурного гистерезиса, поскольку безразлично, находится ли образец при данной температуре в метастабильном состоянии с очень большим временем релаксации или в квазиравновесном состоянии при мартенситном превращении.

Рассмотрим более подробно вопрос о сосуществовании двух фаз в VO_2 вблизи температуры фазового перехода. Если при этих температурах облучать монокристаллические пленки VO_2 гелий – неоновым лазером, то на их поверхности с помощью поляризационного микроскопа можно обнаружить квазиодномерную решетку, состоящую из чередующихся полос VO_2 , находящегося в металлической и полупроводниковой фазах. Увеличение температуры образца приводило к росту периода решетки, который достигнув максимального значения, оставался неизменным вплоть до температуры фазового перехода, когда наблюдалось исчезновение решетки. Если осуществлялся фазовый переход металл – полупроводник (охлаждение пленки), то возникала периодическая структура, характеристики которой изменялись в обратном порядке. В ряде работ оптическими методами было обнаружено присутствие кластеров металлической фазы за 20К до начала фазового перехода, а также кластеров полупроводниковой фазы в металлической при температуре на 10К выше критической. Таким образом сосуществование двух фаз наблюдалось в температурном интервале $\sim 30\text{К}$. Отметим, что полученное значение намного превышает ширину температурного гистерезиса.

Критическая температура и другие свойства диоксида ванадия существенно изменяется при легировании. Наличие большого количества экспериментальных данных, полученных различными авторами, позволило систематизировать эти данные и выделить две группы примесей, оказывающих влияние на диоксид ванадия.

Замена кислорода в диоксиде ванадия на ионы фтора, а также легирование фосфором, снижает величину T_C .

В заключительной части настоящего параграфа остановимся на возможности описания фазового перехода металл – полупроводник в VO_2 с помощью различных теоретических моделей этого фазового перехода, описанных в §9.2.

Диоксид ванадия является материалом, в котором влияние фононной подсистемы на протекание фазового перехода проявляется особенно сильно. Приведем ряд экспериментальных фактов, подтверждающих это положение. Во – первых, отметим, что при приложении к образцу всестороннего (гидростатического) давления происходит возрастание температуры фазового перехода, то есть стабилизация полупроводниковой фазы. Это противоречит модели Мотта – Хаббарда, в которой уменьшение расстояния между атомами решетки (приложение гидростатического давления) должно облегчать переход в металлическую фазу. В то же время подобная зависимость $T_C(p)$ не противоречит структурному фазовому переходу пайерлсовского типа.

Во – вторых, VO_2 имеет аномально большой (в пять раз больше, чем в перпендикулярном направлении) коэффициент теплового расширения в направлении кристаллографической оси c , вдоль которой происходит удвоение периода решетки в полупроводниковой фазе. Такие данные указывают на существенный ангармонизм колебаний по этой оси, а, следовательно, и большую зависимость частоты ряда нормальных колебаний от температуры. Рентгеновские исследования дали убедительные доказательства аномально больших амплитуд тепловых колебаний атомов ванадия и кислорода в VO_2 по сравнению с оксидами, имеющими аналогичную структуру – TiO_2 и CrO_2 . Все эти данные, а также теоретические расчеты, говорят в пользу того, что неустойчивость кристаллической решетки VO_2 обусловлена фононом мягкой моды.

Третьим аргументом в пользу решающей роли фононной подсистемы в фазовом переходе металл – полупроводник в VO_2 являются многочисленные экспериментальные данные. Так, например, при исследовании влияния гидростатического давления на температуру фазового перехода отмечалась хорошая воспроизводимость результатов на образцах, приготовление которых было проведено с использованием различных технологий. Такие образцы неизбежно обладали сильно отличающимися концентрациями свободных носителей заряда, что не оказывало существенного влияния на протекание фазового перехода. Изменение энтропии при фазовом переходе в диоксиде ванадия составляет $\Delta S \sim 3$ кал/моль·град., из которых на долю электронной подсистемы приходится всего 0,5 кал/моль·град. Зарегистрированное повышение температуры T_C при изотопном замещении кислорода (описанное выше), является доказательством существенной роли фононной подсистемы в фазовом переходе.

Четвертым прямым доказательством существенной роли решетки в фазовом переходе металл – полупроводник являются рассмотренные нами данные, полученные из спектров комбинационного рассеяния света.

Резюмируя перечисленные экспериментальные факты следует отдать предпочтение моделям фазового перехода металл – полупроводник в VO_2 , учитывающим электрон – фононное взаимодействие. Вместе с тем в ряде специальных случаев привлекают модели, описывающие чисто электронный фазовый переход. Так, например, в аморфных пленках VO_2 спаривание ионов ванадия вдоль оси с не происходит, пайерсовский механизм фазового перехода не реализуется, и основную роль играет электрон – электронное взаимодействие.

§ 4. Влияние внешних воздействий на фазовый переход металл – полупроводник в диоксиде ванадия.

Понимание механизма фазового перехода невозможно без изучения влияния различных внешних воздействий на его характеристики. Остановимся сначала на исследованиях влияния активных обработок, затрагивающих весь объем образца. Одной из важнейших характеристик фазового перехода является влияние внешнего давления на температуру фазового превращения. Было установлено, что всестороннее (гидростатическое) давление повышает величину T_C , а одноосное давление, приложенное вдоль кристаллографической оси с приводит к уменьшению T_C :

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_C}{\partial S_c} &= -1,2 \cdot 10^{-8} \text{ K} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{H}^{-1} \\ \frac{\partial T_C}{\partial p} &= 0,8 \cdot 10^{-8} \text{ K} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{H}^{-1} \end{aligned} \quad (9.5)$$

Другим эффективным методом воздействия на диоксид ванадия является облучение образца ионными или электронными пучками. Бомбардировка поверхности VO_2 электронами с энергией, как правило не превышающей 10 кэВ, а также ионами аргона, азота, гелия и неона с энергиями в несколько десятков кэВ приводила к подавлению фазового перехода металл – полупроводник. Этот процесс проявляется: 1) в уменьшении скачка сопротивления при фазовом переходе (вплоть до его полного исчезновения), которое происходит за счет уменьшения сопротивления в полупроводниковой фазе; 2) в расширении, как

правило, петли температурного гистерезиса $R(T)$; 3) в снижении температуры T_C (до нескольких десятков градусов). Эта деградация фазового перехода связана с образованием большого количества дефектов в пленке, возникающих при ее облучении. При больших дозах облучения образец становится структурно неупорядоченным. Полное подавление фазового перехода наблюдается при дозах облучения ионами $10^{15} \div 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и электронами $10^{19} \div 10^{20} \text{ см}^{-2}$. Степень деградации фазового перехода возрастает с увеличением температуры, при которой облучается образец, массы и энергии ионов. Эффективность электронного облучения существенно выше при температурах, соответствующих металлической фазе. Описанные результаты объясняются разупорядочением кристаллической решетки VO_2 и десорбцией решеточного кислорода. В пользу такой интерпретации говорит восстановление исходных характеристик VO_2 после отжига в атмосфере O_2 .

Изменение оптических характеристик пленки при фазовом переходе позволило предложить VO_2 в качестве материала для записи информации ионным или электронным пучками. Этот метод основан на том, что после облучения участок поверхности необратимо переходит в металлическую фазу при комнатной температуре и меняет свой цвет.

Перейдем к рассмотрению влияния поверхностных воздействий на фазовый переход металл – полупроводник. Сначала рассмотрим влияние облучения в ультрафиолетовом диапазоне на свойства пленок VO_2 . Выбор длины световой волны в этом интервале позволяет воздействовать освещением на тонкий приповерхностный слой образца толщиной ~ 20 нм. Предварительное облучение поверхности образца ультрафиолетом при температурах, соответствующих металлической фазе, начиная с дозы облучения $\tilde{D} = 5 \cdot 10^{21} \text{ фотон} \cdot \text{см}^{-2}$ приводило к деградации фазового перехода. Эффект деградации свойств пленки VO_2 был практически необратим – сопротивление образца в полупроводниковой фазе восстанавливалось на воздухе за год всего на 70%. Если предварительное облучение поверхности VO_2 проводилось при температуре, соответствующей полупроводниковой фазе, то оно не оказывало влияния на зависимость $R(T)$. Возрастание десорбционной способности пленок в металлической фазе приводит к увеличению дефектообразования при облучении ультрафиолетом. Было обнаружено, что в результате облучения в образцах формируются кластеры

высокотемпературной фазы, сохраняющиеся в диоксиде ванадия при понижении температуры ниже T_C .

Одним из эффективных поверхностных воздействий являются адсорбционного – десорбционные процессы. Рассмотрим зависимость сопротивления пленки VO_2 от температуры. Эта кривая имеет гистерезис, характерный для фазового перехода первого рода (рис.9.9). В качестве адсорбатов были выбраны молекулы воды и аммиака (проявляющие донорные свойства при адсорбции на поверхности полупроводников), кислорода и тетрацианэтилена (акцепторы). Адсорбция H_2O и NH_3 приводила к смещению петли гистерезиса в область более низких температур на несколько градусов (рис. 9.9). Форма кривой $R(T)$ не менялась. Эффект сдвига температуры фазового перехода был обратим в цикле: прогрев в вакууме при температуре $T_{пр} = 350K$ – напуск адсорбата – прогрев в вакууме при $T_{пр} = 350 K$ в течении двух часов. Увеличение давления паров адсорбата приводило к росту сдвига величины T_C . Адсорбция акцепторных молекул кислорода и тетрацианэтилена не оказывала влияния на температуру фазового перехода. Обнаруженный эффект сдвига температуры T_C объясняется деформациями сжатия, которые возникают на поверхности при адсорбции молекул по механизму образования водородных связей при небольших давлениях паров адсорбата.

Следующим шагом явилось изучение влияния адсорбции ионов на температуру фазового перехода металл – полупроводник, которая проводилась на поверхность пленки VO_2 из коронного разряда. В этих условиях ионы, обладающие весьма малыми кинетическими энергиями, не создают радиационных дефектов в образце. Как и в предыдущей серии экспериментов, изучались температурные зависимости сопротивления пленки VO_2 . Адсорбция ионов приводила к возрастанию температуры T_C на 2 – 3К (рис. 9.10). Эффект не зависел от сорта ионов и знака их заряда. Адсорбция ионов на поверхности пленки вызывает появление локальных электрических полей, напряженность которых на расстояниях $\sim 1nm$ составляет $E_{loc} \sim 10^8 V \cdot cm^{-1}$. Относительное расширение поверхности пленки при электрострикции должно приводить к возрастанию температуры фазового перехода.

Обнаруженный эффект сдвига температуры фазового перехода металл – полупроводник при адсорбции нейтральных молекул и ионов позволяет предположить существование обратного эффекта – влияния фазового перехода на

адсорбционного – десорбционные свойства диоксида ванадия. Для решения этой задачи были изучены спектры термодесорбции атомов и молекул с поверхности пленки VO_2 методом масс – спектроскопии. В области фазового перехода ($T_C = 340\text{K}$) было зарегистрировано резкое возрастание числа десорбирующихся молекул H_2O , O_2 , CO , CO_2 (рис.9.11). Активизация процесса термодесорбции молекул с поверхности пленки обусловлена изменением симметрии кристаллической решетки VO_2 при фазовом переходе металл – полупроводник и, следовательно, облегчением процесса диффузии молекул из объема образца по межкристаллитным зазорам и порам. Из рис. 9.11 видно, что десорбционная способность металлической фазы VO_2 существенно больше, чем полупроводниковой. Действительно, аномально большое возрастание амплитуд колебаний поверхностных атомов ванадия в металлической фазе облегчает разрушение различных адсорбционных комплексов на поверхности пленки и повышает ее десорбционную способность.

Активные внешние воздействия могут оказывать влияние на температуру фазового перехода либо путем деформации кристаллической решетки (см §9.2), либо – изменения энергии электронной подсистемы. При облучении поверхности VO_2 мощным импульсным лазером наблюдается обратимый фазовый переход полупроводник – металл при комнатной температуре. Генерация неравновесных носителей заряда при освещении приводила к росту энергии электронной подсистемы VO_2 , уменьшению ширины энергетической щели и, следовательно, к уменьшению моноклинного искажения кристаллической решетки и снижению температуры T_C . Регистрация фазового перехода в решетке проводилась наиболее быстродействующим методом – измерением коэффициента отражения. Было установлено, что время перестройки кристаллической решетки VO_2 составляет менее 10^{-12} с, что значительно меньше времени тепловой релаксации. При облучении поверхности VO_2 квантами света $h\nu_1 = 1,17$ эВ, соответствующими электронным переходам между подзонами d_{II} (рис.9.3), обратный фазовый переход металл – полупроводник происходил практически безинерционно. Другая ситуация наблюдалась при освещении квантами света $h\nu_2 = 2,34$ эВ, соответствующим возбуждению электронов из низлежащей O_{2p} – зоны в верхнюю незаполненную часть d_{II} – зоны. В этом случае переход из металлической фазы в полупроводниковую после прекращения облучения происходил с задержкой $\sim 10^{-9}$ с, связанной с переходом дырок из O_{2p} – зоны в нижнюю половину d_{II} – зоны (рис.9.3). Процесс перехода дырок сопровождался испусканием фононов.

Другая возможность управления температурой фазового перехода через электронную подсистему VO_2 была продемонстрирована следующей серией экспериментов. На поверхность образца из спиртового раствора адсорбировались молекулы красителя, обладающие флуоресценцией, максимум которой соответствует квантам света от $h\nu_1 = 1,75$ эВ (метиленовый синий) до $h\nu_2 = 2,4$ эВ (кумарин).

Изучались температурные зависимости сопротивления образца $R(T)$ в темноте и при освещении пленки в полосе поглощения красителя. Было обнаружено, что на образцах VO_2 с адсорбированными молекулами родамина В наблюдалось снижение температуры фазового перехода металл – полупроводник на 2К при освещении (рис.9.12). На таких образцах также регистрировалось резкое уменьшение интенсивности флуоресценции красителя на поверхности VO_2 по сравнению с флуоресценцией на инертной кварцевой подложке, свидетельствующее о передаче энергии возбуждения красителя в пленку диоксида ванадия.

Обнаруженный эффект фотосенсибилизации фазового перехода металл – полупроводник может быть объяснен захватом электронов валентной зоны на медленные ловушки, расположенные вблизи зоны проводимости VO_2 . Молекулы красителя поглощают квант света и передают энергию в пленку VO_2 по индуктивно – резонансному механизму. Эта энергия расходуется на возбуждение электронов из валентной зоны на ловушки. Роль молекул красителя, обладающих большими сечениями захвата фотонов, сводится к перераспределению энергии поглощаемого света со всего объема пленки на тонкий приповерхностный слой, толщиной ~ 5 нм. Переход в металлическую фазу этого слоя приводит к резкому уменьшению общего сопротивления образца. Эффективная сенсбилизация фазового перехода может осуществляться только в том случае, если энергия, передаваемая молекулами красителя в пленку VO_2 , будет соответствовать переходам электронов в ту часть запрещенной зоны, где имеется высокая концентрация медленных состояний. Описанный метод люминисцентных зондов может являться удобным инструментом для изучения спектра поверхностных состояний VO_2 .