

УДК 537.226

©1994

## ПЕРЕСТРОЙКА ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ ПРИ НАЛИЧИИ ИЗОСТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

С.В.Павлов

Показано, что аномалии физических свойств в сегнетофазе некоторых сегнетоэлектриков и сопутствующая им перестройка доменной структуры, не сопровождающиеся изменением симметрии кристалла, являются результатом прохождения термодинамического пути на фазовой диаграмме кристалла в закритической области изоструктурных фазовых переходов.

В некоторых сегнетоэлектриках в сегнетофазе имеют место аномалии диэлектрических, упругих и других свойств, которые не являются следствием структурного фазового перехода, поскольку экспериментально не обнаружено изменения группы симметрии кристаллов в районе этих аномалий [1]. Подобные явления наблюдались в сегнетовой соли (широкий размытый максимум поглощения низкочастотного ультразвука [2] и аномалии диэлектрических свойств в районе 5–10°C [3]), диглициннитрате (ДГН) (аномалии диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  [4,5] и изменение линий в спектре комбинационного рассеяния света [5]), диметиламмонийсульфате гексагидрате (DMAAS) (аномалии спонтанной поляризации [6] и упругих свойств [7]). «Плато» диэлектрической проницаемости в дигидрофосфате калия (KDP) (см., например, [8]) тоже можно интерпретировать как аномалию подобного рода. Наложение на кристалл постоянного электрического поля, как показано в упоминаемых работах, приводит к исчезновению аномалий. Обычно в литературе данные явления объясняют как результат движения доменных стенок, перестройки доменной структуры и других доменных эффектов.

С другой стороны, в работах [3,5,9] на основе теоретико-группового анализа и построения и исследования феноменологических моделей фазовых переходов методами теории особенностей (теории катастроф) показано, что аномалии физических свойств в низкотемпературных фазах сегнетоэлектриков обусловлены наличием на фазовой диаграмме этих кристаллов областей изоструктурных фазовых переходов с критической точкой типа жидкость-пар. Когда термодинамический путь либо пересекает линию изоструктурных фазовых переходов, либо проходит вблизи, т.е. в закритической области этих переходов, то значение параметра порядка в первом случае испытывает скачок, характер-

ный для фазового перехода первого рода, а во втором случае имеет характерный излом. В обоих случаях пространственная группа симметрии кристалла не изменяется.

Теоретические расчеты в [3,5,9] проводились для монокристалла с однородным распределением поляризации. Цель настоящей статьи — рассмотреть термодинамический потенциал для полидоменного кристалла при наличии на фазовой диаграмме областей изоструктурных фазовых переходов и показать, что перестройка доменной структуры, сопутствующая аномалиям физических свойств в сегнетоэлектрической фазе кристаллов, также является следствием пересечения термодинамического пути на фазовой диаграмме границ изоструктурных фазовых переходов или прохождения его в закритической области этих переходов.

Рассмотрение будем проводить для простейшего случая собственного фазового перехода в одноосном сегнетоэлектрике. Тогда спонтанная поляризация  $P$  является параметром порядка. Разумеется, фазовые переходы в конкретных кристаллах описываются более сложными моделями в общем случае с взаимодействующими многокомпонентными параметрами порядка, однако наличие на фазовых диаграммах этих моделей областей изоструктурных фазовых переходов приводит к аналогичным аномалиям при соответствующем взаимном расположении этих областей и термодинамического пути.

Как известно [10], изоструктурные фазовые переходы на фазовой диаграмме появляются при учете в термодинамическом потенциале членов восьмой степени. Тогда с учетом пространственной неоднородности, обусловленной доменной структурой, термодинамический потенциал имеет вид

$$F = \int \left[ \frac{a}{2} P^2 + \frac{b}{4} P^4 + \frac{c}{6} P^6 + \frac{d}{8} P^8 - EP + \frac{\delta}{2} \left( \frac{dP}{dx} \right)^2 \right] dV, \quad (1)$$

где  $P$  — спонтанная поляризация (параметр порядка);  $a, b, c, d, \delta$  — феноменологические коэффициенты, причем  $d > 0, \delta > 0$ ;  $E$  — напряженность внешнего электрического поля.

Частный случай уравнения Эйлера-Лагранжа, когда  $P$  неявно зависит от  $x$ , для функционала (1) дает возможность вычислить первый интеграл

$$\Phi(P) - \frac{\delta}{2} \left( \frac{dP}{dx} \right)^2 = C, \quad (2)$$

где

$$\Phi = \frac{a}{2} P^2 + \frac{b}{4} P^4 + \frac{c}{6} P^6 + \frac{d}{8} P^8 - EP \quad (3)$$

— термодинамический потенциал с однородным распределением поляризации. Будем пока полагать  $E = 0$ . Константа интегрирования  $C$  находится подстановкой в (2)  $P$  — равновесного значения поляризации в центре домена, т.е.

$$\Phi(P_0) = C. \quad (4)$$

Величина  $P_0$  определяется из условия минимума равновесного потенциала  $\Phi$ .

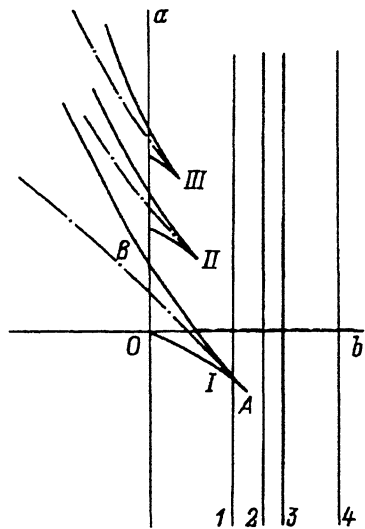


Рис. 1. Фазовая диаграмма потенциала (3) для  $c < 0$ .

Штриховая линия — граница фазовых переходов 2-го рода, штрихпунктирные линии — границы фазовых переходов 1-го рода, сплошные линии — кривые равновесия фаз, I-III — линии изоструктурных фазовых переходов при различных значениях внешнего электрического поля:  $E = 0$  (I),  $E = E_1$  (II),  $E = E_2 > E_1$  (III). 1-4 — термодинамические пути.

Построим сначала фазовую диаграмму потенциала  $\Phi$  для однородного распределения поляризации и рассмотрим поведение параметра порядка и восприимчивости для различных термодинамических путей на фазовой диаграмме. Границы фаз определяются из равенства нулю результата уравнений

$$\left. \frac{d\Phi}{dP} \right|_{P=P_0} = 0, \quad \left. \frac{d^2\Phi}{dP^2} \right|_{P=P_0} = 0.$$

Фазовая диаграмма потенциала (3) в координатах  $a$ - $b$  при  $c < 0$  представлена на рис. 1 [10]. Кривая  $OAB$ , имеющая вид полукубической параболы с точкой возврата  $A$ , ограничивает метастабильную область изоструктурных фазовых переходов.

На рис. 2 представлены температурные зависимости равновесного значения поляризации  $P_0$  и восприимчивости  $\chi = 1/(d^2\Phi/dP^2)$  для термодинамических путей 1-4 (рис. 1). Термодинамический путь 1 пересекает границы изоструктурных фазовых переходов, и на температурной зависимости  $P_0$  и  $\chi$  имеют место аномалии, характерные для фазовых переходов первого рода. Подобные аномалии наблюдались в полярной фазе сегнетовой соли [3]. Линии 2 и 3 на рис. 1 проходят в ближней и дальней закритических областях изоструктурных фазовых переходов, что приводит к аномалиям  $P_0$  и  $\chi$ , качественно совпадающим с экспериментально наблюдаемыми в кристаллах ДГН [5], DMAAS [6] (рис. 2,б) и KDP (рис. 2,в). Термодинамический путь 4, проходящий вдали от закритической области изоструктурных фазовых переходов, пересекает линию фазовых переходов второго рода, и температурные зависимости  $P_0$  и  $\chi$  имеют вид, характерный для этих фазовых переходов (рис. 2,г).

Обратимся к случаю неоднородного распределения поляризации, описываемого функционалом (1), и рассмотрим, как будут изменяться

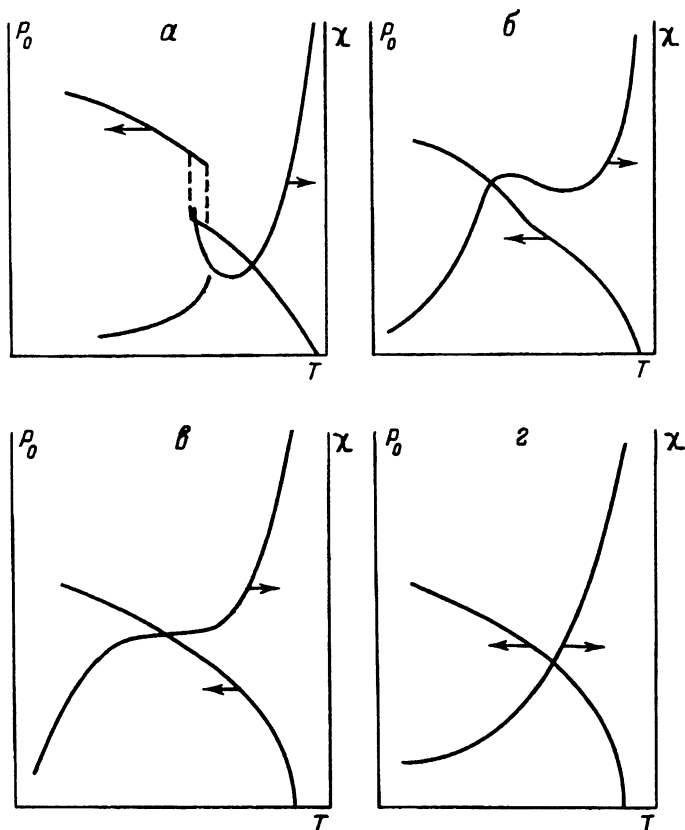


Рис. 2. Температурные зависимости спонтанной поляризации  $P_0$  и восприимчивости  $\chi$  для термодинамических путей 1-4 фазовой диаграммы модели (3) (рис. 1).

характерные размеры доменов и толщина доменной стенки для термодинамических путей 1-4 на рис. 1. Из уравнений (2)-(4) следует неявный вид зависимости спонтанной поляризации  $P$  от  $x$

$$x = \frac{\sqrt{\delta}}{P_0} \int_0^{P/P_0} \frac{dt}{(1-t^2)\sqrt{\frac{b}{2} + \frac{c}{3}P_0^2(t^2+2) + \frac{d}{4}P_0^4(t^4+2t^2+3)}}, \quad (5)$$

где  $P_0$  — равновесное значение поляризации в центре домена.

Следуя [11], рассчитаем из (5) характерный размер (ширину) домена  $L$

$$L = \frac{\sqrt{\delta}}{P_0} \int_0^1 \frac{dt}{(1-t^2)\sqrt{\frac{b}{2} + \frac{c}{3}P_0^2(t^2+2) + \frac{d}{4}P_0^4(t^4+2t^2+3)}}. \quad (6)$$

Из формулы (6) следует, что  $L$  зависит от  $P_0$  — равновесного значения поляризации в центре домена, следовательно, аномальное пове-

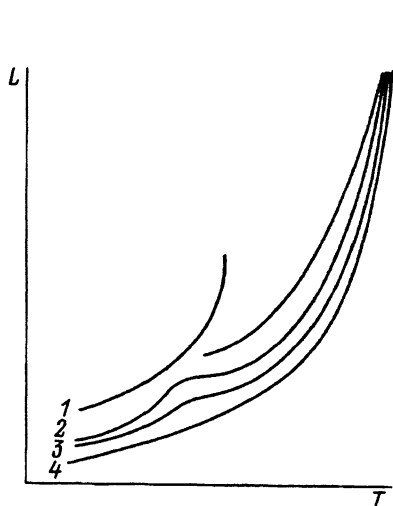


Рис. 3. Температурные зависимости ширины домена для термодинамических путей 1-4 (рис. 1).

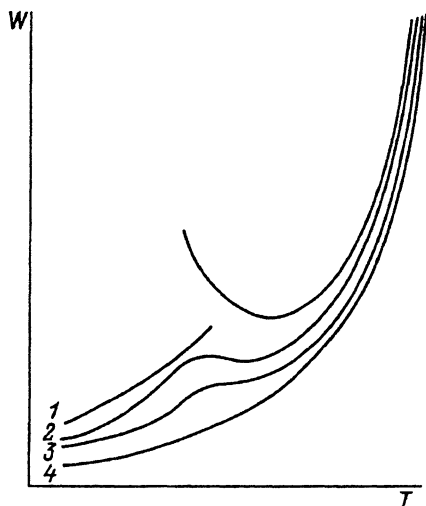


Рис. 4. Температурные зависимости толщины доменной стенки для термодинамических путей 1-4 (рис. 1).

дение  $P_0$  вблизи изоструктурного фазового перехода может привести к аномальному изменению ширины доменов в этой области.

На рис. 3 приведены температурные зависимости характерных размеров доменов  $L$ , рассчитанные по формуле (6) численным интегрированием на ЭВМ. Кривая 4 представляет собой зависимость  $L$ , обратно пропорциональную температуре, что характерно для фазовых переходов второго рода [11,12]. Вид кривых 1-3 свидетельствует о том, что характерный размер доменов имеет аномалии не только при пересечении термодинамического пути границ изоструктурных фазовых переходов, но и при прохождении его в закритической области (кривые 2,3 на рис. 3), хотя для термодинамического пути 3 (рис. 1) аномалия  $L$  выражена слабее, чем для пути 2 в ближней закритической области.

Выражение для толщины доменной стенки, рассчитанное по методу Лилли [13], имеет вид

$$W = P_0 \sqrt{\frac{2\delta}{-\Phi(P_0)}}. \quad (7)$$

Как видно из (7), толщина доменной стенки  $W$ , так же как и ширина домена  $L$ , зависит от равновесного значения поляризации  $P_0$ . Температурные зависимости  $W(T)$  (рис. 4) наглядно демонстрируют нерегулярное поведение толщины доменной стенки при прохождении термодинамических путей в закритической области изоструктурных фазовых переходов.

Наложение на кристалл постоянного электрического поля  $E$  приводит к исчезновению линии фазовых переходов второго рода и перемещению линий изоструктурных фазовых переходов (кривые II, III на рис. 1), из чего следует, что при увеличении  $E$  термодинамический путь удаляется от кривых изоструктурных фазовых переходов. Термодинамические пути, проходящие при  $E = 0$  в закритической области

этих переходов, удаляются от нее при ненулевом поле, что и приводит к эффекту исчезновения аномалий, наблюдаемому в эксперименте.

Таким образом, при наличии на фазовой диаграмме кристалла областей изоструктурных фазовых переходов и прохождении термодинамического пути в закритической области линий этих переходов на температурных зависимостях равновесного значения спонтанной поляризации и восприимчивостей появляются характерные аномалии. Перестройка доменной структуры, сопровождающая эти аномалии, также является результатом близости областей изоструктурных фазовых переходов. Наложение на кристалл внешнего электрического поля приводит к удалению границ изоструктурных фазовых переходов от термодинамического пути, проходящего при  $E = 0$  в закритической области, в результате чего аномалии исчезают.

В заключение следует отметить, что в данной статье не затрагивался вопрос о фазовых переходах в доменной стенке. На самом деле в работе [14] показано, что при прохождении термодинамического пути вблизи фазовых границ происходит фазовый переход в доменной стенке, сопровождающийся изменением ее симметрии. Это явление может иметь место и при прохождении термодинамического пути в закритической области изоструктурных фазовых переходов и вносить дополнительный вклад в перестройку доменной структуры.

#### Список литературы

- [1] Гаврилова Н.Д. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 1. С. 223-226.
- [2] Широков А.М., Шувалов Л.А. // Кристаллография. 1963. Т. 8. № 5. С. 733-737.
- [3] Гаврилова Н.Д., Павлов С.В. // Препринт физического факультета МГУ № 6/1992. М., 1992. 5 с.
- [4] Bard D., Grecu N.M., Zheludev V.S., Yurin V.A., Igoshin I.P. // Rev. Roum. Phys. 1988. V. 33. N 4-6. P. 375-380.
- [5] Гаврилова Н.Д., Павлов С.В. // Изв. АН СССР. Сер. неорг. мат. 1991. № 3. С. 566-570.
- [6] Кирпичникова Л.Ф., Иванов Н.Р., Гаврилова Н.Д., Долбинина В.В., Слабкая Г.Л., Шувалов Л.А. // Кристаллография. 1991. Т. 36. № 5. С. 1241-1245.
- [7] Кирпичникова Л.Ф., Урусовская А.А., Мозговой В.И., Киоссе Г.А., Раздобре-ев И.М. // Кристаллография. 1991. Т. 36. № 6. С. 1516-1520.
- [8] Makamura E., Kuramoto K. // J. Phys. Soc. Jap. 1988. V. 57. N 6. P. 2182-2190.
- [9] Кутьин Е.И., Лорман В.Л., Павлов С.В. // УФН. 1991. Т. 161. № 6. С. 109-147.
- [10] Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982. 304 с.
- [11] Иванчик И.И. // ФТТ. 1961. Т. 3. № 12. С. 3731-3742.
- [12] Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 240 с.
- [13] Хуберт А. Теория доменных стенок в упорядоченных средах. М.: Мир, 1977. 306 с.
- [14] Бульбич А.А., Гуфан Ю.М. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 6. С. 121-129.

Московский государственный университет  
им. М.В.Ломоносова

Поступило в Редакцию  
26 ноября 1992 г.