

Вторичные ферроидные свойства частичных смешанных сегнетоэлектриков-сегнетоэластиков

© С.В. Акимов, В.М. Дуда*, Е.Ф. Дудник, А.И. Кушнерев*, А.Н. Томчаков*

Научно-внедренческий центр нетрадиционных технологий „Элент-А“,
49044 Днепропетровск, Украина

* Днепропетровский национальный университет,
49050 Днепропетровск, Украина

Проанализировано 19 видов фазовых переходов в немагнитных кристаллах, при которых в низкотемпературной фазе возникают только частичные смешанные сегнетоэлектрические-сегнетоэластические свойства. С помощью кристаллофизического метода установлено, что все частичные смешанные сегнетоэлектрики-сегнетоэластики являются полными ферроэластоэлектриками и частичными ферробизластиками, за исключением случая фазового перехода $\bar{4}3m \rightarrow 3$, который приводит к появлению как полных ферроэластоэлектрически, так и полных ферробизластических свойств. Обсуждается возможность возникновения частичных смешанных сегнетоэлектрических-сегнетоэластических свойств в кристаллах со структурой перовскита.

PACS: 64.60.-i, 77.80.Bh, 62.20.Dc

1. Введение

Симметричная классификация сегнетоэлектрических фазовых переходов впервые была предложена И.С. Желудевым и Л.А. Шуваловым [1,2]. Дальнейшее развитие она получила в работе К. Аизу [3], в которой дано определение кристаллов ферроиков и протабулированы все возможные виды фазовых переходов для первичных ферроиков. Ферроики более высокого порядка, в частности вторичные ферроики, рассмотрены в [4–6].

Известно, что ферроидные свойства первого порядка могут сосуществовать в одном и том же первичном ферроике, но, как правило, хотя бы одно из этих ферроидных свойств должно быть полным. Поэтому долгое время оставались непонятными и загадочными обнаруженные К. Аизу [3] фазовые переходы, при которых возникают только частичные ферроидные свойства первого порядка. Если фазовые переходы в кристаллах сопровождаются возникновением только частичных ферроидных свойств первого порядка, естественно предположить, что такие кристаллы могут быть одновременно полными ферроиками более высокого порядка. Действительно, ранее нами было установлено, что все частичные сегнетоэластики [7] и все частичные сегнетоэлектрики [8] являются одновременно и полными вторичными ферроиками хотя бы по одному из вторичных ферроидных свойств.

Настоящая работа является продолжением этого цикла работ. В ней проанализировано 19 видов фазовых переходов в немагнитных кристаллах, при которых в низкотемпературной фазе возникают только частичные смешанные сегнетоэлектрические-сегнетоэластические свойства.

2. Кристаллофизический метод

Частичный смешанный сегнетоэлектрик-сегнетоэластик — это кристалл-ферроик, у которого не все ориентационные состояния (OS) отличаются направлением

вектора спонтанной поляризации и компонентами тензора спонтанной деформации. Следовательно, в таких кристаллах должны быть и другие OS, которые имеют одинаковое направление вектора спонтанной поляризации и одинаковые компоненты тензора спонтанной деформации, но отличаются спонтанными ферроидными свойствами более высокого порядка. Другими словами, частичный смешанный сегнетоэлектрик-сегнетоэластик должен быть полным ферроиком более высокого порядка хотя бы по одному из спонтанных ферроидных свойств высшего порядка.

Для доказательства этого предположения используем кристаллофизический метод [7–9]. Пусть в кристалле происходит фазовый переход из исходной точечной группы H_i в ферроидную фазу H_f , в которой возникают частичные смешанные сегнетоэлектрические-сегнетоэластические свойства. Пусть общее число доменов равно $\beta = n_i/n_f$, где n_i, n_f — порядки точечных групп H_i и H_f соответственно. Обозначим число OS, отличающихся направлением вектора спонтанной поляризации и компонентами тензора спонтанной деформации, через β_1 . Для частичных смешанных сегнетоэлектриков-сегнетоэластиков число β_1 всегда меньше общего числа OS β .

Теперь проверим, могут ли при фазовом переходе $H_i \rightarrow H_f$ возникнуть ферроидные свойства второго порядка. Начнем с анализа ферроэластоэлектрических свойств. Для этого выберем общую ортогональную систему координат, связанную с исходной фазой, и найдем вид тензора спонтанных пьезоэлектрических постоянных $\langle b^s \rangle$

$$\langle b^s \rangle = \langle b \rangle_{H_f} - \langle b \rangle_{H_i}, \quad (1)$$

где $\langle b \rangle_{H_f}$ — тензор пьезоэлектрических постоянных, инвариантный относительно преобразований точечной группы феррофазы, $\langle b \rangle_{H_i}$ — тензор пьезоэлектрических постоянных, инвариантный относительно преобразования симметрии исходной фазы.

Полученное значение тензора спонтанных пьезоэлектрических постоянных припишем первому OS — $b_{lmn}(S_1)$. Затем подействуем на него утраченными при фазовом переходе $H_i \rightarrow H_f$ преобразованиями симметрии. Получим вид тензора спонтанных пьезоэлектрических постоянных $b_{ijk}(S_\beta)$ для всех остальных OS

$$b_{ijk}(S_\beta) = h_{il}h_{jn}h_{km}b_{lmn}(S_1), \quad (2)$$

где h_{il}, h_{jn}, h_{km} — преобразования симметрии, утраченные при фазовом переходе $H_i \rightarrow H_f$.

Если все OS отличаются компонентами тензора спонтанных пьезоэлектрических постоянных, тогда частичный смешанный сегнетоэлектрик-сегнетоэластик является одновременно полным ферроэластоэлектриком. Если только часть OS будет отличаться компонентами тензора спонтанных пьезоэлектрических постоянных, тогда частичный смешанный сегнетоэлектрик-сегнетоэластик будет также частичным ферроэластоэлектриком.

Аналогичным способом могут быть рассмотрены ферробиэластические свойства

$$c_{ijkl}(S_\beta) = h_{in}h_{jm}h_{kp}h_{lq}c_{nmpq}(S_1), \quad (3)$$

где $c_{nmpq}(S_1)$ — тензор спонтанных упругих постоянных для первого OS S_1 ; $c_{ijk}(S_\beta)$ — тензор спонтанных упругих постоянных для всех остальных OS S_β ; $h_{in}, h_{jm}, h_{kp}, h_{lq}$ — преобразования симметрии, утраченные при фазовом переходе $H_i \rightarrow H_f$.

Пример. Рассмотрим фазовый переход вида $mmm \rightarrow 2(2 \parallel X_3)$. Порядок исходной группы $n_i = 8$, порядок ферроидной группы $n_f = 2$, следовательно, общее число OS равно $\beta = 4$.

Из четырех OS только два отличаются сегнетоэлектрическими свойствами, поскольку вектор спонтанной поляризации в точечной группе 2 может быть расположен только параллельно оси второго порядка $\pm P_s$. Эти же два состояния отличаются компонентами тензора спонтанных деформаций [10]

$$e_{ij}^{S_1} = \begin{pmatrix} 0 & e_{12} & 0 \\ e_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad e_{ij}^{S_2} = \begin{pmatrix} 0 & -e_{12} & 0 \\ -e_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Следовательно, при фазовом переходе $mmm \rightarrow 2(2 \parallel X_3)$ только два OS ($\beta_1 = 2$) одновременно отличаются и направлением спонтанной поляризации, и компонентами тензора спонтанной деформации, что характерно для частичного смешанного сегнетоэлектрика-сегнетоэластика ($\beta > \beta_1$).

При фазовом переходе $mmm \rightarrow 2(2 \parallel X_3)$ кристалл в низкотемпературной фазе обладает спонтанными пьезоэлектрическими свойствами [11]. Согласно методу, изложенному выше, можно показать, что все четыре OS отличаются компонентами тензора спонтанных пьезоэлектрических постоянных. Представим их в матричном

виде

$$b_{ij}(S_1) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & b_{14} & b_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & b_{24} & b_{25} & 0 \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} & 0 & 0 & b_{36} \end{pmatrix},$$

$$b_{ij}(S_2) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -b_{14} & -b_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -b_{24} & -b_{25} & 0 \\ -b_{31} & -b_{32} & -b_{33} & 0 & 0 & -b_{36} \end{pmatrix},$$

$$b_{ij}(S_3) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -b_{14} & b_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & b_{24} & -b_{25} & 0 \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} & 0 & 0 & -b_{36} \end{pmatrix},$$

$$b_{ij}(S_4) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & b_{14} & -b_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -b_{24} & b_{25} & 0 \\ -b_{31} & -b_{32} & -b_{33} & 0 & 0 & b_{36} \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Спонтанными упругими постоянными отличаются только два OS. Запишем их также в матричном виде

$$c_{ij}(S_1) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{16} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{26} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{36} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{45} & 0 & 0 \\ c_{16} & c_{26} & c_{36} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$c_{ij}(S_2) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -c_{16} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -c_{26} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -c_{36} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -c_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -c_{45} & 0 & 0 \\ -c_{16} & -c_{26} & -c_{36} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Таким образом, кристалл-ферроик, испытывающий фазовый переход $mmm \rightarrow 2(2 \parallel X_3)$, является частичным смешанным сегнетоэлектриком-сегнетоэластиком, частичным ферробиэластиком и полным ферроэластоэлектриком. Это означает, что в таком кристалле все OS отличаются компонентами тензора пьезоэлектрических постоянных, и только часть из них будет отличаться как направлением вектора спонтанной поляризации, так и компонентами тензора спонтанной деформации. Полностью монодоменизировать такой кристалл возможно только приложением следующих комбинаций электрического поля и механического напряжения: $E_1\sigma_{23}, E_1\sigma_{13}, E_2\sigma_{23}, E_2\sigma_{13}, E_3\sigma_{11}, E_3\sigma_{22}, E_3\sigma_{33}, E_3\sigma_{12}$.

Аналогичным способом нами были рассмотрены все 19 видов фазовых переходов, которые согласно К. Аизу [3], сопровождаются появлением в немагнитных кристаллах частичных смешанных сегнетоэлектрических-сегнетоэластических свойств. Результаты представлены в таблице, в которой общее число OS, возникающих в результате фазового перехода, обозначено β .

Частичные смешанные сегнетоэлектрики-сегнетоэластики и их вторичные ферроидные свойства

№	Вид перехода	β	Сегнетоэлектрик	Сегнетоэластик	Ферроэластоэлектрик	Ферробизластик
1	$mmm \rightarrow 2(2 \parallel X_3)(p)$	4	Ч(2)	Ч(2)	П(4)	Ч(2)
2	$4/m \rightarrow 2(2 \parallel X_3)(p)$	4	Ч(2)	Ч(2)	П(4)	Ч(2)
3	$6/m \rightarrow 2(2 \parallel X_3)(p)$	6	Ч(2)	Ч(3)	П(6)	Ч(3)
4	$4/mmm \rightarrow 2(2 \parallel X_3)(p)$	8	Ч(2)	Ч(4)	П(8)	Ч(4)
5	$4/mmm \rightarrow 2(s)$	8	Ч(4)	Ч(4)	П(8)	Ч(4)
6	$4/mmm \rightarrow mm2(2 \parallel X_3)(p)$	4	Ч(2)	Ч(2)	П(4)	Ч(2)
7	$4/mmm \rightarrow mm2(ss)$	4	Ч(2)	Ч(2)	П(4)	Ч(2)
8	$6/mmm \rightarrow 2(2 \parallel X_3)(p)$	12	Ч(2)	Ч(6)	П(12)	Ч(6)
9	$6/mmm \rightarrow 2(s)$	12	Ч(6)	Ч(6)	П(12)	Ч(6)
10	$6/mmm \rightarrow mm2(2 \parallel X_3)(p)$	6	Ч(2)	Ч(3)	П(6)	Ч(3)
11	$6/mmm \rightarrow mm2(ss)$	6	Ч(2)	Ч(3)	П(6)	Ч(3)
12	$\bar{4}3m \rightarrow 3$	8	Ч(4)	Ч(4)	П(8)	П(8)
13	$m3m \rightarrow 2(2 \parallel X_3)(p)$	24	Ч(6)	Ч(12)	П(24)	Ч(12)
14	$m3m \rightarrow 2(s)$	24	Ч(12)	Ч(12)	П(24)	Ч(12)
15	$m3m \rightarrow mm2(pp)$	12	Ч(6)	Ч(6)	П(12)	Ч(6)
16	$m3m \rightarrow mm2(ss)$	12	Ч(6)	Ч(6)	П(12)	Ч(6)
17	$m3m \rightarrow 4(4 \parallel X_3)(p)$	12	Ч(6)	Ч(3)	П(12)	Ч(6)
18	$m3m \rightarrow 3$	16	Ч(8)	Ч(4)	П(16)	Ч(8)
19	$m3 \rightarrow 2(2 \parallel X_3)(p)$	12	Ч(6)	Ч(6)	П(12)	Ч(6)

Большими буквами П и Ч обозначены соответственно полный и частичный ферроик по данному ферроидному свойству. В скобках возле букв П и Ч указано число OS, отличающихся данными ферроидными свойствами. Латинскими буквами в скобках — (p), (ss), (pp), (s) — обозначены различные установки ортогональной системы координат согласно работе [3].

3. Обсуждение результатов

Данные, представленные в таблице, позволяют сделать ряд выводов.

1) Все частичные смешанные сегнетоэлектрики-сегнетоэластики являются полными ферроэластоэлектриками. Следовательно, все домены в смешанных частичных сегнетоэлектриках-сегнетоэластиках должны отличаться разными значениями тензора спонтанных пьезоэлектрических постоянных. Полное переключение таких кристаллов возможно только приложением комбинации электрического поля и механического напряжения в определенных кристаллографических направлениях.

2) Все частичные смешанные сегнетоэлектрики-сегнетоэластики, как правило, являются частичными ферробизластиками, за исключением фазового перехода $\bar{4}3m \rightarrow 3$, при котором возникают как полные ферроэластоэлектрические, так и полные ферробизластические свойства.

3) Для всех частичных смешанных сегнетоэлектриков-сегнетоэластиков характерно, что число β_1 OS, отличающихся первичными ферроидными свойствами, всегда меньше общего числа OS β . Поэтому сегнетоэлектрические-сегнетоэластические домены в частичном смешанном сегнетоэлектрике-сегнетоэластике могут со-

держивать ферроэластоэлектрические доменные границы, разделяющие области кристалла с разными значениями тензора спонтанных пьезоэлектрических постоянных.

4) При учете только ферроидных свойств первого порядка все частичные смешанные сегнетоэлектрики-сегнетоэластики следует разделить на два класса. К первому классу относятся следующие виды фазовых переходов: $mmm \rightarrow 2(p)$, $4/m \rightarrow 2(p)$, $4/mmm \rightarrow 2(s)$, $4/mmm \rightarrow mm2(p)$, $4/mmm \rightarrow mm2(ss)$, $6/mmm \rightarrow 2(s)$, $\bar{4}3m \rightarrow 3$, $m3m \rightarrow 2(s)$, $m3m \rightarrow mm2(pp)$, $m3m \rightarrow mm2(ss)$, $m3 \rightarrow 2(p)$, при которых число сегнетоэлектрических доменов равно числу сегнетоэластических доменов и равно β_1 . Другими словами, каждое сегнетоэлектрическое-сегнетоэластическое состояние в таких кристаллах отличается как направлением вектора спонтанной поляризации, так и компонентами тензора спонтанной деформации. Ко второму классу относятся фазовые переходы вида $6/m \rightarrow 2(p)$, $4/mmm \rightarrow 2(p)$, $6/mmm \rightarrow 2(p)$, $6/mmm \rightarrow mm2(p)$, $6/mmm \rightarrow mm2(ss)$, $m3m \rightarrow 2(p)$, $m3m \rightarrow 4(p)$, $m3m \rightarrow 3$, при которых число сегнетоэлектрических доменов не равно числу сегнетоэластических доменов. Если превалирует число OS, отличающихся компонентами тензора спонтанных деформаций, то часть сегнетоэластических доменов будет иметь одинаковые направления вектора спонтанной поляризации. Если превалирует число OS, отличающихся направлением спонтанной поляризации, то часть сегнетоэлектрических доменов будет иметь одинаковые компоненты тензора спонтанных деформаций. Для кристаллов второго класса число β_1 определяется наибольшим числом OS, которые отличаются первичными ферроидными свойствами. При этом число β_1 всегда остается меньше общего числа OS β .

В качестве примера рассмотрим фазовый переход вида $m3m \rightarrow mm2$, который наблюдается в кристаллах типа перовскита и может протекать двумя способами [3].

1) Если при фазовом переходе $m3m \rightarrow mm2$ сохраняется ось второго порядка, принадлежащая оси четвертого порядка (установка (pp) или (ss)), такой кристалл является частичным смешанным сегнетоэлектриком-сегнетоэластиком (число OS равно 6), полным ферроэластоэлектриком (число OS равно 12) и частичным ферробизластиком (число OS равно 6).

2) Если при фазовом переходе $m3m \rightarrow mm2$ сохраняется ось второго порядка, расположенная вдоль диагонали грани (установка (ps) [3]), тогда такой кристалл является полным сегнетоэлектриком (число OS равно 12) и частичным сегнетоэластиком (число OS равно 6), например BaTiO_3 [12].

Наличие петель диэлектрического гистерезиса в ромбической фазе $mm2$ в BaTiO_3 и их отсутствие в ромбической фазе $mm2$ в PbHfO_3 [13], по-видимому, свидетельствует о том, что фазовые переходы в этих кристаллах протекают разными способами. Это дает основание предполагать, что PbHfO_3 относится к частичным смешанным сегнетоэлектрикам-сегнетоэластиком, к полным ферроэластоэлектрикам и частичным ферробизластиком.

К частичным сегнетоэлектрикам, к полным ферроэластоэлектрикам и частичным ферробизластиком, по-видимому, можно отнести кристаллы $[\text{C}(\text{NH}_2)_3] \cdot [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2$ (ГАСГ), в которых экспериментально наблюдались доменные границы, разделяющие области с одним и тем же направлением P_s [8,14]. К частичным сегнетоэластиком, к полным ферроэластоэлектрикам и частичным ферробизластиком принадлежат кристаллы кристобалита (одна из высокотемпературных модификаций двуокиси кремния SiO_2), фазовый переход вида $m3m \leftrightarrow 422$ и изоструктурный ему при комнатной температуре кристалл парателлурифта TeO_2 [7].

Таким образом, кристаллы, обладающие частичными сегнетоэлектрическими, частичными сегнетоэластическими и частичными смешанными сегнетоэлектрическими-сегнетоэластическими свойствами, являются своеобразным связующим звеном между первичными ферроиками и ферроиками более высокого порядка.

Список литературы

- [1] И.С. Желудев, Л.А. Шувалов. Кристаллография **1**, 6, 681 (1956).
- [2] L.A. Shuvalov. J. Phys. Soc. Japan **28**, Suppl., 38 (1970).
- [3] K. Aizu. Phys. Rev. B **2**, 3, 754 (1970).
- [4] K. Aizu. J. Phys. Soc. Japan **34**, 1, 121 (1973).
- [5] R.E. Newnham, L.E. Cross. Mat. Res. Bull. **9**, 1021 (1974).
- [6] R.E. Newnham, L.E. Cross. Ferroelectrics **10**, 269 (1976).
- [7] S.V. Akimov, E.F. Dudnik, V.M. Duda, A.N. Tomchakov. Ferroelectrics **307**, 13 (2004).
- [8] В.М. Дуда, Е.Ф. Дудник, А.И. Кушнерев, А.Н. Томчаков. Вісник Дніпропетровського університету. Сер. Фізика і Радіоелектроніка **10**, 95 (2003).
- [9] Е.Ф. Дудник, В.М. Дуда, А.И. Кушнерев. Укр. физ. журн. **44**, 10, 1277 (1999).
- [10] J. Sapriel. Phys. Rev. **12**, 11, 5128 (1975).
- [11] Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. Основы кристаллофизики. Наука, М. (1975). 680 с.
- [12] Ф. Иона, Д. Ширане. Сегнетоэлектрические кристаллы. Мир, М. (1965). 555 с.
- [13] Л.Е. Балюнис, О.Е. Фесенко, В.С. Попов. ФТТ **28**, 9, 2837 (1986).
- [14] Л.И. Донцова, Н.А. Тихомирова, С.А. Пикин, Л.А. Шувалов. Письма ЖЭТФ **36**, 6, 181 (1982).