

Низкочастотные упругие свойства, динамика доменов и спонтанное кручение SrTiO_3 в области ферроэластического фазового перехода

© В.В. Леманов, С.А. Гриднев*, Е.В. Ухин*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Воронежский государственный технический университет,
Воронеж, Россия

E-mail: lemanov@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 26 ноября 2001 г.)

Изучены низкочастотные упругие свойства титаната стронция в области ферроэластического фазового перехода с использованием методики крутильных колебаний. Показано, что в аномалии модуля сдвига и внутреннего трения значительный вклад вносит движение доменных стенок. Установлено, что движение стенок под действием переменных упругих напряжений является безактивационным и соответствует вязкому течению со временем релаксации, обратно пропорциональным температуре. Обнаружено спонтанное закручивание образцов при фазовом переходе и предложена модель, объясняющая хиральность образцов и эффект спонтанного кручения.

Работа была выполнена при частичной финансовой поддержке NWO (грант № 16-04-1999).

Титанат стронция, SrTiO_3 , является потенциальным сегнетоэлектриком и квантовым параэлектриком [1,2], в котором квантовые флуктуации препятствуют реализации сегнетоэлектрического фазового перехода. Недавно показано [3], что несобственный ферроэластический фазовый переход в SrTiO_3 при $T_a \approx 110\text{ K}$ с изменением симметрии от кубической $Pm\bar{3}m$ — O_h^1 ($T > T_a$) к тетрагональной $14/m\bar{3}m$ — D_{4h}^{18} играет определяющую роль в подавлении сегнетоэлектрического фазового перехода (если бы титанат стронция оставался кубическим, сегнетоэлектрический фазовый переход мог бы произойти, несмотря на квантовые поправки [2]). Аномалии упругих свойств SrTiO_3 при несобственном ферроэластическом фазовом переходе исследуются уже в течение более четверти века, но эксперименты, как правило, проводились при частотах $\Omega \geq 10^8\text{ s}^{-1}$ (см. монографию [4], обзор [5] и приведенные там ссылки). В работе Фоссхейма и Берри [6] был впервые рассмотрен вклад ферроэластических доменов, возникающих при температуре перехода $T_a \approx 110\text{ K}$, в аномалии упругих свойств в SrTiO_3 . Этот вклад оказывается особенно большим при использовании низких частот, $\Omega \approx 10^1 - 10^2\text{ s}^{-1}$ [7].

Представлялось интересным провести исследование аномалий упругих свойств и вклада доменов в эти аномалии, используя низкочастотную методику крутильных колебаний. Результаты этих исследований и представлены в настоящем сообщении. Когда авторы завершали эксперименты, появилась работа [8], в которой при исследовании SrTiO_3 также использовалась подобная методика. При обсуждении наших результатов мы проведем сравнение их с литературными данными, в том числе с данными [7,8].

1. Методика измерений и экспериментальные результаты

Измерения проводились на установке, представляющей собой обратный крутильный маятник и подробно описанной ранее [9]. На рис. 1 показана схема маятниковой системы. Длинный закручивающий стержень 1 с жестко закрепленной на нем крестовиной и инерционными грузами с помощью цапгового зажима соединен с образцом 2, нижний конец которого укреплен в неподвижном цапговом зажиме. Закручивание образца через стержень осуществляется с помощью электромагнитной системы дифференциального типа, состоящей из двух катушек с током 3, расположенных диаметрально противоположно относительно оси маятника и взаимодействующих с двумя постоянными магнитами, снабженными кольцевыми полюсными наконечниками из мягкого железа. Для измерения малых крутильных деформаций ($10^{-5} - 10^{-3}$) использовались фотоэлектрические датчики 5 с лампочками 6. Большие деформации измерялись с помощью емкостных датчиков 7. При пропускании через катушки 3 периодически изменяющегося тока низкой частоты Ω образец подвергается периодическому закручиванию на углы от $+\varphi_0$ до $-\varphi_0$ под действием вращающего момента $M = M_0 \sin \Omega t$, который изменяется от $+M_0$ до $-M_0$ и создает сдвиговые напряжения, изменяющиеся от $+\sigma_0$ до $-\sigma_0$. Измерения проводились на собственной резонансной частоте составного вибратора 1-2 (закручивающий стержень с инерционной системой — образец), которая в нашем случае составляла 25 Hz. Внутреннее трение Q^{-1} (обратная добротность) измерялось по декременту свободно затухающих колебаний, т.е. образец с помощью электромагнитной

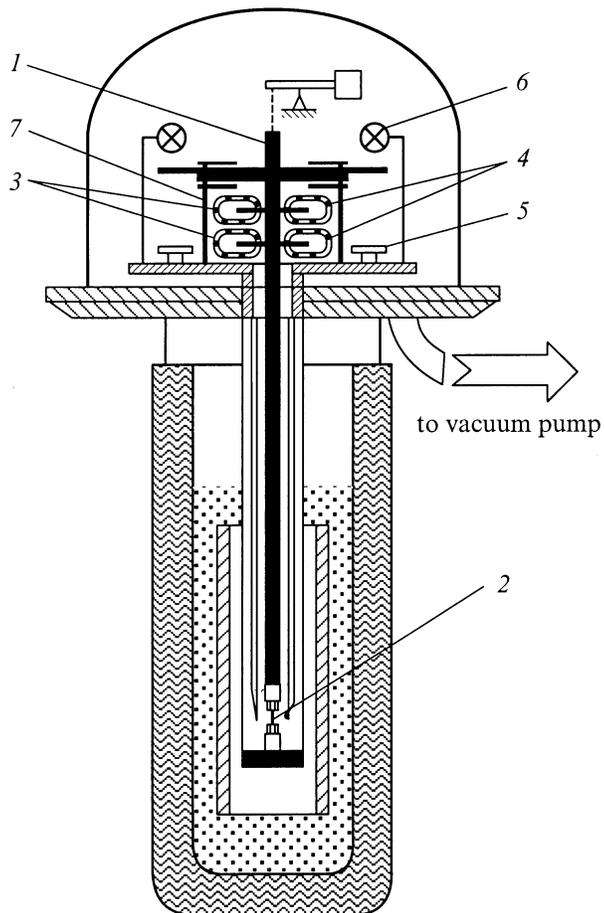


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 — скручивающий стержень с крестовиной, 2 — образец в цанговых зажимах, 3 — электромагнитные катушки, создающие крутящий момент, 4 — постоянные магниты с кольцевыми полюсными наконечниками из мягкого железа, 5 — фотоэлектрические датчики малых деформаций, 6 — электрические лампочки, 7 — емкостные датчики больших деформаций.

системы раскручивался до определенной амплитуды, после чего раскрутка прекращалась и регистрировалось число колебаний между двумя заданными амплитудами колебательной деформации. Модуль сдвига G измерялся по периоду (частоте) резонансных колебаний.

Максимальные значения сдвиговых напряжений в образце составляли около 10 МПа. Такие напряжения соответствовали сдвиговым деформациям порядка 10^{-4} и углам закрутки образца (угол поворота верхнего сечения образца относительно нижнего жестко закрепленного сечения) $\varphi \approx 0.1^\circ = 1.7 \cdot 10^{-3}$ радиана. Отметим, что модуль сдвига G и внутреннее трение Q^{-1} измерялись при амплитудах деформаций, существенно меньших, чем максимальные.

Эксперименты проводились на монокристаллических образцах номинально чистого титаната стронция. Типичные размеры образцов $2 \times 2 \times 10$ мм. Использовались образцы двух ориентаций (рис. 2). Для образцов [100]

длинная ось совпадает с направлением [100], а боковые грани — с плоскостями (010) и (001). В образцах [110] длинная ось направлена по [110], плоскости (1 $\bar{1}$ 0) и (001) образуют боковые грани.

Результаты измерений температурных зависимостей модуля сдвига G и внутреннего трения Q^{-1} представлены на рис. 3 и 4. Для образца [100] при фазовом переходе из кубической в тетрагональную фазу модуль сдвига G скачком уменьшается примерно на 3%, а какие-либо аномалии Q^{-1} в области фазового перехода отсутствуют. В образце [110] модуль G уменьшается примерно на 40%, а внутреннее трение Q^{-1} сильно возрастает в области перехода. Такая анизотропия связана с вкладом в упругие свойства сегнетоэластических доменов. Как будет показано в следующем разделе, упругие напряжения, возникающие при кручении образца, не приводят к движению доменных границ в образце [100], но вызывают такое движение в образце [110]. Это означает, что статические сдвиговые напряжения, возникающие при статическом закручивании образца, не должны влиять на доменную структуру в образце [100], но должны приводить к монодоменизации образца [110]. Эксперимент подтвердил это. Представленные на рис. 5 результаты показывают, что изменение модуля сдвига G и величина внутреннего трения Q^{-1} при фазовом переходе в образце [110] сильно зависят от статического сдвигового напряжения σ_{00} и уменьшаются при его увеличении, т. е. при увеличении степени монодоменизации образца. Зависимость модуля сдвига G и внутреннего трения Q^{-1} от статического напряжения σ_{00} в низкосимметричной фазе при $T = 80$ К приведена на рис. 6. Видно, что относительные изменения модуля сдвига G и величина внутреннего трения Q^{-1} уменьшаются при увеличении абсолютной величины статического сдвигового напряжения σ_{00} из-за процессов монодоменизации образца. Такие процессы в принципе должны приводить к гистерезисной зависимости модуля сдвига G и внутреннего трения Q^{-1} от сдвигового напряжения σ_{00} (зависимость типа „бабочки“). В эксперименте гистерезис действительно наблюдался (на рис. 6 не показан), но

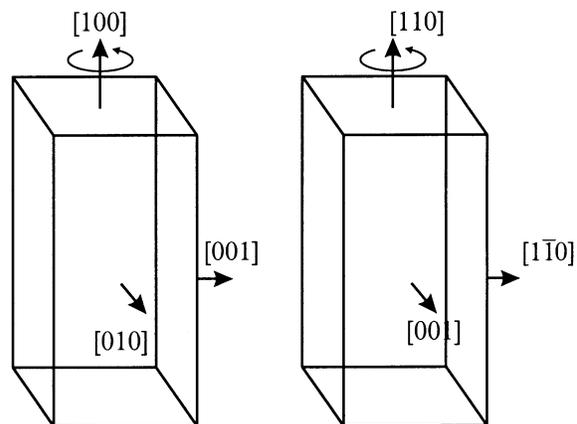


Рис. 2. Ориентация образцов.

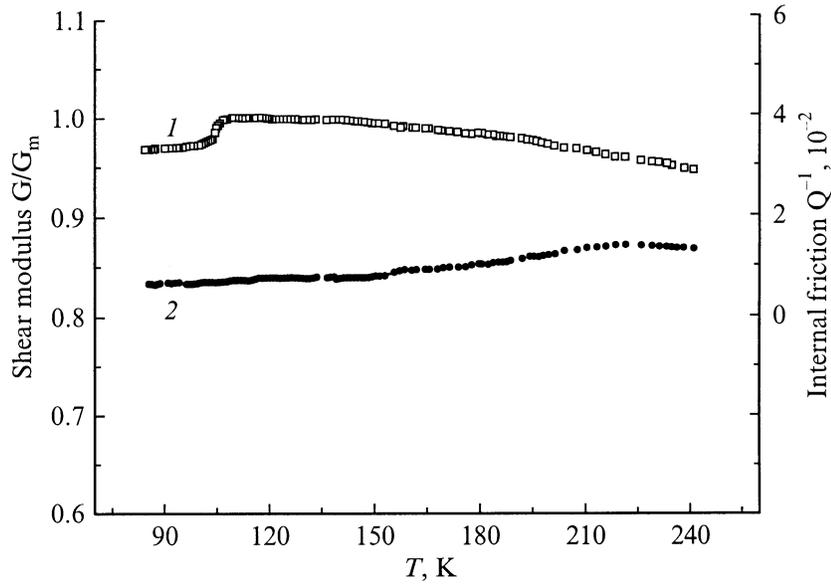


Рис. 3. Температурные зависимости модуля сдвига G/G_m (1) и внутреннего трения Q^{-1} (2) в образце [100].

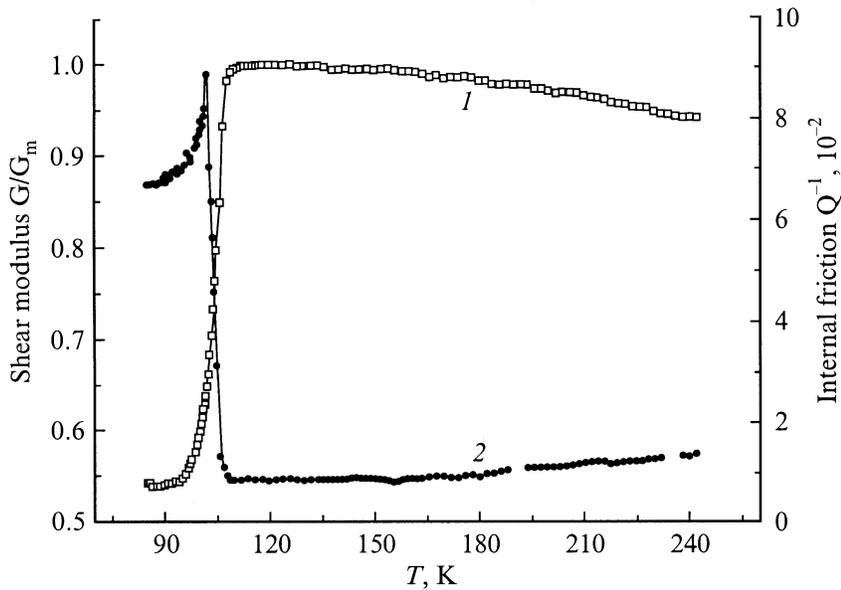


Рис. 4. Температурные зависимости модуля сдвига G/G_m (1) и внутреннего трения Q^{-1} (2) в образце [110].

он был очень слабым и имел нерегулярный характер. Аналогичный результат был получен в работе [8], где петли гистерезиса $\varphi(\sigma)$ удалось наблюдать только после стравливания поверхностного слоя образца толщиной около $5 \mu\text{m}$.

Наряду с измерениями G и Q^{-1} в образцах, которые закручивались под действием внешних сил, было обнаружено и самопроизвольное (спонтанное) закручивание образца [110] на угол φ_s в отсутствие внешних сил (рис. 7). Угол φ_s , равный нулю в симметричной фазе, становится отличным от нуля при $T = T_a$ и при дальнейшем снижении температуры растет по закону $(T_a - T)^{3/4}$.

2. Обсуждение результатов

Приведенные на рис. 3–6 результаты свидетельствуют о том, что в температурные зависимости модуля сдвига G и внутреннего трения Q^{-1} значительный вклад вносят ферроэластические домены, которые возникают в титанате стронция при несобственном ферроэластическом фазовом переходе при $T_a \approx 110 \text{ K}$. Очевидно, что домены могут влиять на модуль сдвига и внутреннее трение двояким образом, а именно за счет изменения кристаллографической ориентации от домена к домену и за счет движения доменных границ под действием

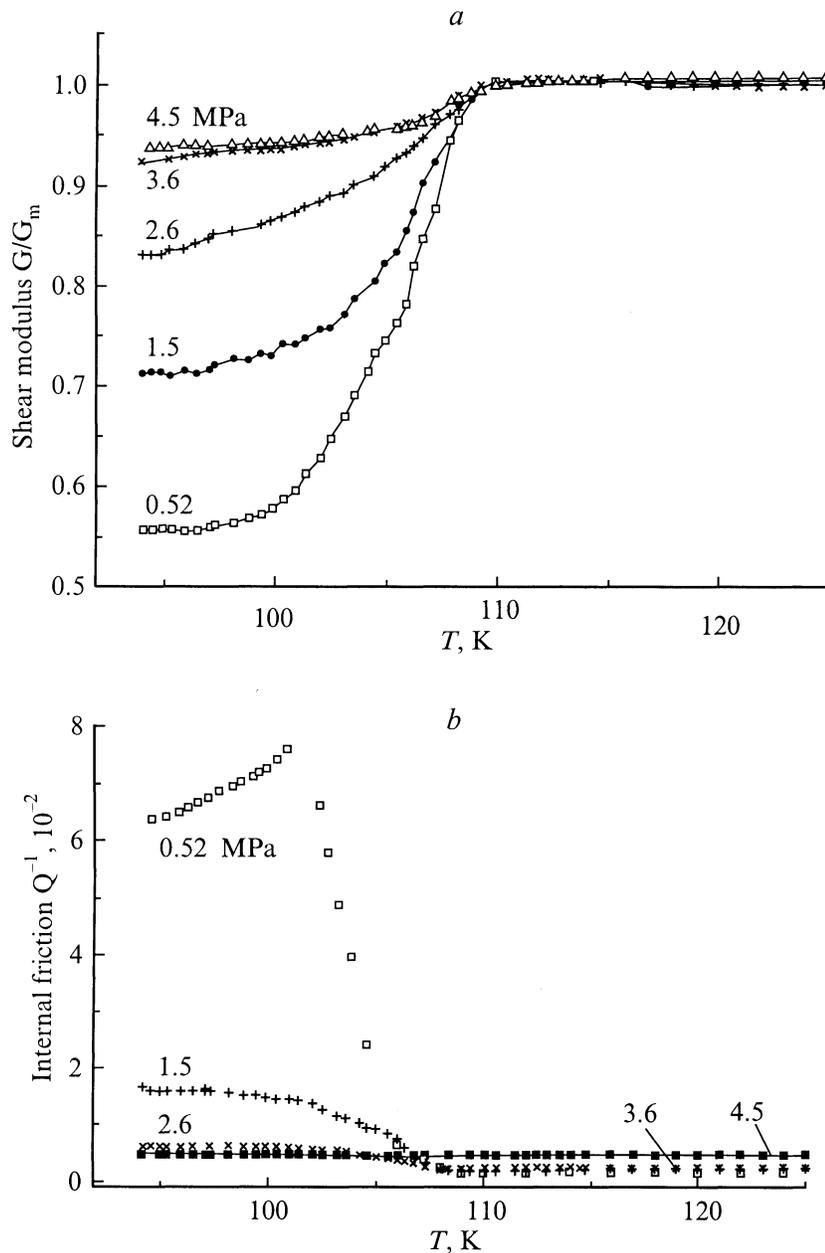


Рис. 5. Температурные зависимости модуля сдвига G/G_m и внутреннего трения Q^{-1} в образце [110] при различных статических сдвиговых напряжениях σ_{00} .

упругих напряжений. Для выяснения деталей такого влияния необходимо прежде всего знание связи между крутящим моментом, приложенным к образцу (рис. 1), и упругими деформациями, которые возникают в образце.

Задача о кручении тонких стержней хорошо известна в теории упругости [10,11]. Не будем интересоваться точными решениями этой задачи и рассмотрим лишь основные качественные аспекты.

При закручивании тонкого прямого стержня с осью z , направленной вдоль оси стержня, в стержне возникают деформации чистого сдвига u_{xz} и u_{yz} . При этом угол кручения γ (угол поворота, отнесенный к единице длины

стержня) равен $\gamma = M/C$, где M — момент сил, а C — так называемая крутильная жесткость стержня.

Аппроксимируя наш образец стержнем круглого сечения с радиусом $R = 10^{-3} m$, имеем $C = (\pi R^4/2)G$, где G — модуль сдвига, т.е. крутильная жесткость стержня составляет $C \approx 2 \cdot 10^{-12} G \approx 0.2 (Jm)$. Тогда для угла кручения получаем γ (rad/m) = $5M (J)$, а для напряжений и деформаций имеем нулевые значения в центре и максимальные значения на поверхности образца: $\sigma_{xz} (\text{Pa}) = -G\gamma R = -10^{-3} G\gamma$, $u_{xz} = -0.5\gamma R = -5 \cdot 10^{-4} \gamma$, $\sigma_{yz} (\text{Pa}) = +G\gamma R = +10^{-3} G\gamma$, $u_{yz} = +0.5\gamma R = +5 \cdot 10^{-4} \gamma$.

Таким образом, деформации сдвига в образце оказываются существенно неоднородными вдоль радиуса стержня. Для точного количественного решения задачи необходим учет формы образца и кристаллографической анизотропии образца с введением понятия модуля сдвига анизотропного материала для кручения [11]. Существенно, что при кручении такие стержни будут, кроме того, изгибаться, что, возможно, будет необходимо учитывать при анализе более тонких эффектов.

Рассмотрим теперь доменную структуру образцов с длинной осью вдоль направлений [100] и [110] (рис. 2).

Канонический вид термодинамического потенциала для титаната стронция хорошо известен [12]

$$\begin{aligned}
 F = & b_1(q_1^2 + q_2^2 + q_3^2) + b_{11}(q_1^4 + q_2^4 + q_3^4) \\
 & + b_{12}(q_1^2q_2^2 + q_1^2q_3^2 + q_2^2q_3^2) + 1/2c_{11}(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2) \\
 & + c_{12}(u_1u_2 + u_1u_3 + u_2u_3) + 1/2c_{44}(u_4^2 + u_5^2 + u_6^2) \\
 & - g_{11}(u_1q_1^2 + u_2q_2^2 + u_3q_3^2) - g_{12}\{u_1(q_2^2 + q_3^2) \\
 & + u_2(q_1^2 + q_3^2) + u_3(q_1^2 + q_2^2)\} \\
 & - g_{44}(u_4q_2q_3 + u_5q_1q_3 + u_6q_1q_2). \quad (1)
 \end{aligned}$$

Упругие модули (по результатам разных работ) имеют значения: $c_{11} = 3.30$, $c_{12} = 1.05$, $c_{44} = 1.27$ (в 10^{11} J/m³).

В термодинамическом потенциале (1) наибольший интерес представляют коэффициенты связи g_{ik} параметра порядка с упругой деформацией. Следует при этом помнить, что численные значения коэффициентов в (1) зависят от того, какая величина используется в качестве параметра порядка. Параметр порядка может иметь смысл угла поворота кислородных октаэдров θ (радианы) или смещения ионов кислорода $q(m)$. При этом коэффициенты в (1), естественно, будут иметь разную размерность и разную величину, а связь между ними будет определяться соотношением $\text{tg } \theta \approx \theta = (2/a_0) \cdot q$, где $a_0 = 3.905 \text{ \AA}$ — параметр решетки. Тогда $\theta = 5.1 \cdot 10^9 q$, коэффициенты связи g_{ik} будут иметь размерность J/m³ и J/m⁵ соответственно, а переход между ними осуществляется с помощью коэффициента $2.62 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}$.

Численные значения коэффициентов связи g_{ik} по разным источникам [6,7,12–14] сильно различаются как по величине (в 6–8 раз), так и по знаку. Особенно велики эти различия по данным работы [7]. Отметим при этом, что для коэффициента g_{44} разброс значений, приводимых в литературе, существенно меньше, чем для g_{11} и g_{12} . Наиболее приемлемыми значениями авторам представляются значения, полученные в работах [6,14]. Приводим эти значения для обоих параметров порядка.

Параметром порядка является угол поворота кислородных октаэдров θ (радианы). Коэффициенты связи в единицах 10^{11} J/m³

$$\begin{aligned}
 g_{11} = 0.69, \quad g_{12} = -0.42, \quad g_{44} = 0.88 \quad [6], \\
 g_{11} = 0.5, \quad g_{12} = -0.95, \quad g_{44} = 0.88 \quad [14]. \quad (2)
 \end{aligned}$$

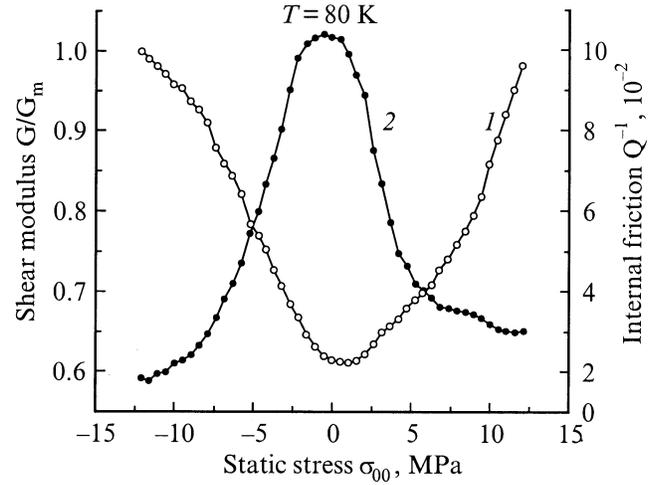


Рис. 6. Зависимости модуля сдвига G/G_m (1) и внутреннего трения Q^{-1} (2) в образце [110] от статического сдвигового напряжения σ_{00} .

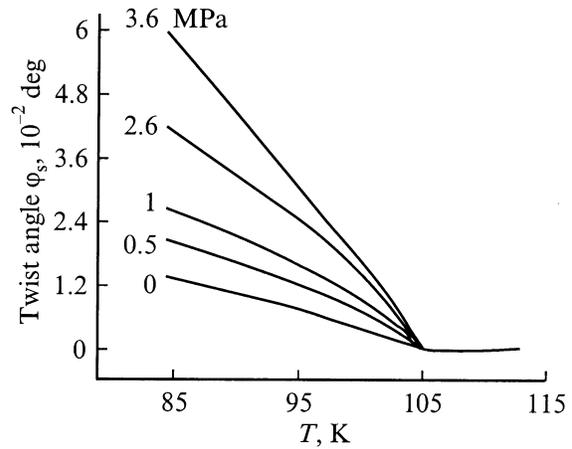


Рис. 7. Температурные зависимости угла спонтанного кручения в образце [110] при различных значениях статического сдвигового напряжения σ_{00} .

Параметр порядка — смещение ионов кислорода q (метры). Коэффициенты связи в единицах 10^{30} J/m⁵

$$\begin{aligned}
 g_{11} = 1.8, \quad g_{12} = -1.1, \quad g_{44} = 2.3 \quad [6], \\
 g_{11} = 1.3, \quad g_{12} = -2.5, \quad g_{44} = 2.3 \quad [14]. \quad (3)
 \end{aligned}$$

Отметим, что условие $g_{11} = -2g_{12}$, принятое в работе [12], не соответствует реальной ситуации, поскольку при этом температура фазового перехода T_a не зависит от гидростатического давления, что противоречит эксперименту [6,15]. Отметим также, что коэффициенты связи g_{ik} по порядку величины равны упругим модулям c_{ik} , как это и должно быть.

Рассмотрим теперь, какие упругие деформации возникают в доменах при кручении образцов с ориентацией [100] и [110]. Как известно, в титанате стронция

существуют три типа тетрагональных доменов с тетрагональной осью c (z) вдоль направлений $[100]$ (домен 1), вдоль $[010]$ (домен 2) и вдоль $[001]$ (домен 3).

2.1. Образец $[100]$. Для этого образца введем оси координат, совпадающие с осями координат домена 1, т.е. оси x, y, z направим соответственно по $[010]$, $[001]$ и $[100]$, при этом ось z ($[100]$) направлена вдоль длинной оси образца. Тогда при кручении образца в доменах возникают следующие сдвиговые компоненты деформации:

$$\begin{aligned} \pm u_{zy} \text{ и } \mp u_{zx} & \text{ (домен 1),} \\ \pm u_{yz} \text{ и } \mp u_{yx} & \text{ (домен 2),} \\ \pm u_{xz} \text{ и } \mp u_{xy} & \text{ (домен 3).} \end{aligned} \quad (4)$$

Используя далее выражение (1) для энергии и учитывая, что в каждом домене $q_1 = q_2 = 0, q_3 \neq 0$, получаем для энергии доменов $F_1 = F_2 = F_3 = 0$.

Таким образом, все домены при кручении оказываются энергетически эквивалентными и кручение не должно приводить к смещению доменных стенок, следовательно, домены не вносят вклада ни в модуль сдвига G , ни во внутреннее трение Q^{-1} , что и подтверждается на эксперименте (рис. 3). Что касается изменения модуля сдвига при фазовом переходе, то из выражения (1) следует [12], что при фазовом переходе должны наблюдаться скачки всех модулей упругости, за исключением модуля c_{66} ($\Delta c_{66} = 0$). Отсюда следует, что величина экспериментально наблюдаемого скачка модуля сдвига зависит от соотношения числа доменов разной ориентации в образце.

2.2. Образец $[110]$. Оси образца (рис. 2) совпадают с тетрагональными осями домена 3, а именно оси X, Y, Z лежат вдоль направлений $1\bar{1}0, [110]$ и $[001]$ соответственно, причем ось Y ($[110]$) направлена вдоль длинной оси образца. В этих осях в образце при кручении возникают деформации $\pm u_{YZ}$ и $\mp u_{YX}$.

Для компонент деформации в доменах получаем (в осях куба, при этом в домене 3 $Z \parallel z$)

$$\begin{aligned} u_{xx} = -u_{zz} = -a/2, \quad u_{yy} = 0, \\ u_{yz} = u_{xy} = \sqrt{2}a, \quad u_{xz} = -a/2 \quad \text{(домен 1),} \\ u_{xx} = 0, \quad u_{yy} = -u_{zz} = a/2, \\ u_{yz} = -a/2, \quad u_{xz} = u_{xy} = \sqrt{2}a \quad \text{(домен 2),} \\ u_{xx} = -u_{yy} = a/2, \quad u_{zz} = 0, \\ u_{yz} = u_{xz} = \sqrt{2}a, \quad u_{xy} = -a/2 \quad \text{(домен 3),} \end{aligned} \quad (5)$$

где $a = |u_{YZ}| = |u_{YX}|$. Тогда для энергии доменов имеем

$$\begin{aligned} F_1 &= -(g_{11} - g_{12}) q_3^2 u_{YX}, \\ F_2 &= (g_{11} - g_{12}) q_3^2 u_{YX}, \\ F_3 &= 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Для приведенных в (2), (3) значений коэффициентов g_{11} и g_{12} получаем, что $(g_{11} - g_{12}) > 0$. Это означает, что при $u_{YX} > 0$ энергетически наиболее выгоден домен 1 и наиболее не выгоден домен 2. При $u_{YX} < 0$ ситуация обратная.

Таким образом, переменное сдвиговое напряжение и соответственно переменные деформации u_{YX} вызывают движение (колебания) доменных стенок. В результате в образе $[110]$ возникает доменный вклад в модуль сдвига G и во внутреннее трение Q^{-1} (рис. 4). При приложении к образцу наряду с переменным крутящим моментом постоянного момента происходит монодоменизация образца за счет увеличения доли энергетически выгодных доменов. Происходящая при этом монодоменизация является весьма своеобразной. Поскольку деформации на противоположных гранях образца имеют противоположные знаки, то, если на одной грани энергетически выгодным является согласно (6) домен 1, на противоположной грани более выгоден домен 2. Кроме того, поскольку деформация в образце неоднородна, в центре образца монодоменизации вообще не происходит, центральная часть образца остается полидоменной, а на поверхности образца степень монодоменизации максимальна.

Вместе с тем с точки зрения исследуемых свойств (модуль сдвига G и внутреннего трения Q^{-1}) монодоменизация является полной (при достаточной величине крутящего момента и соответственно при достаточной величине сдвигового напряжения) в том смысле, что исчезают как раз те домены, которые вносят вклад в G и Q^{-1} . Поэтому, как видно из рис. 5, аномалии модуля сдвига и внутреннего трения уменьшаются по мере увеличения статического сдвигового напряжения σ_{00} .

Отметим здесь же, что, как для образца $[100]$, при данной доменной структуре и при неподвижных доменных границах эффективный модуль сдвига и эффективный коэффициент связи определяются ориентацией доменов по отношению к осям образца и относительной долей доменов разной ориентации.

В связи с зависимостью модуля сдвига G и внутреннего трения Q^{-1} от статического сдвигового напряжения σ_{00} при постоянной температуре (рис. 6) отметим, что в экспериментах такого рода должны наблюдаться зависимости типа бабочки, поскольку G и Q^{-1} не должны изменять знак при изменении знака σ_{00} , а процесс перестройки доменной структуры при изменении σ_{00} должен сопровождаться гистерезисом. Как уже отмечалось, гистерезис в зависимости G и Q^{-1} от σ_{00} в наших экспериментах был крайне слабым и нерегулярным, и зависимость типа бабочки практически отсутствовала. Отсутствие такой зависимости можно объяснить только тем, что петля ферроэластического гистерезиса в зависимости деформации u от напряжения σ является очень узкой, т.е. коэрцитивное напряжение σ_c мало, а, следовательно, велика подвижность доменных стенок. Как уже отмечалось, в работе [8] удалось наблюдать ферроэластический гистерезис $\varphi(\sigma)$ (или $u(\sigma)$) только

после стравливания в образце поверхностного слоя толщиной 5 μm . Такой результат представляется довольно неожиданным: подвижность доменных стенок оказывается выше в нарушенном поверхностном слое, чем в слое без нарушений. Этот вопрос требует дальнейшего детального изучения.

К сожалению, из наших экспериментов нельзя определить коэрцитивное напряжение σ_c , можно дать только оценку этой величины. Из рис. 6 следует, что σ_c по крайней мере значительно меньше 10 МПа и, по-видимому, исходя из разрешающей способности установки, не превышает 1 МПа. Если использовать понятие сильного напряжения ($\sigma > \sigma_h$), в котором индуцированная этим напряжением деформация превосходит спонтанную деформацию [16], то для σ_h получаем оценку $\sigma_h = G\mu_s \approx 50$ МПа. Можно, по-видимому, считать, что термодинамическое (или собственное) коэрцитивное напряжение должно быть примерно на порядок меньше, чем σ_h [16], т.е. $\sigma_c \approx 5$ МПа. Это означает, что экспериментальное значение коэрцитивного напряжения $\sigma_c \leq 1$ МПа оказывается существенно меньшим, чем термодинамическое коэрцитивное напряжение, так же, как это имеет место для коэрцитивных полей в сегнетоэлектриках [16].

Рассмотрим далее, какие сведения о динамике доменов можно извлечь из данных, приведенных на рис. 4.

Большой вклад доменов в модуль сдвига и во внутреннее трение на частотах около 10 Нз, обнаруженный ранее [7] и в настоящей работе, и значительно меньший вклад на высоких частотах говорят о релаксационном механизме взаимодействия упругих колебаний с доменными стенками при достаточно больших временах релаксации τ_d . Поэтому при высоких частотах Ω , когда $\Omega\tau_d \gg 1$, вклад доменов оказывается подавленным, как это следует из выражения для $\Delta G/G$ и $\Delta\alpha$ при релаксационном механизме затухания:

$$\begin{aligned}\Delta G/G &= K_d/(1 + \Omega^2\tau_d^2), \\ \Delta\alpha &= (K_d/2)\Omega^2\tau_d/(1 + \Omega^2\tau_d^2),\end{aligned}\quad (7)$$

где K_d — эффективный коэффициент связи упругих колебаний с доменными стенками, пропорциональный квадрату коэффициента связи g в выражении (1).

Переходя от затухания к внутреннему трению ($Q^{-1} = 2\alpha/\Omega$), получаем

$$\Delta Q^{-1} = K_d\Omega\tau_d/(1 + \Omega^2\tau_d^2).\quad (8)$$

Отсюда следует

$$\Delta Q^{-1}/\Delta Q_m^{-1} = 2\Omega\tau_d/(1 + \Omega^2\tau_d^2),\quad (9)$$

где ΔQ_m^{-1} — максимальное значение внутреннего трения при $\Omega\tau_d = 1$

$$\Delta Q_m^{-1} = K_d/2.\quad (10)$$

Используя (9) и данные, приведенные на рис. 4, можно оценить времена релаксации доменных границ и их зависимость от температуры.

Выражение (9) приводит к двум значениям времен релаксации доменных границ τ_d . Одно решение дает τ_d , которое уменьшается при снижении температуры, для второго решения τ_d увеличивается при снижении температуры. В первом случае получаем, что время релаксации зависит от температуры как $\tau_d \approx 0.1/(T_a - T)$ (с) (в интервале температур по крайней мере 95–105 К), а во втором случае для времени релаксации выполняется зависимость $\tau_d = \tau_0 \exp(U/kT)$, но при физически бессмысленном значении $\tau_0 \approx 10^{-22}$ с и при чрезмерно большом значении энергии активации для движения доменных стенок $U = 0.4$ эВ. Это позволяет выбрать в качестве температурной зависимости для τ_d зависимость $\tau_d \approx 0.1/(T_a - T)$ (с).

Таким образом, в наших экспериментах движение доменов под действием упругих напряжений является безактивационным и соответствует вязкому течению со временем релаксации, обратно пропорциональным температуре. При таких временах релаксации изменение модуля сдвига G в области фазового перехода оказывается подавленным при высоких частотах, как это следует из (7). Сильные изменения G будут наблюдаться лишь при условии $\Omega\tau_d \leq 1$. При температуре T , равной, например, $T = (T_a - 1)$ К это условие выполняется для частот $\Omega \leq 10$ с $^{-1}$, что по порядку величины соответствует нашему эксперименту. Большие изменения модуля сдвига в области фазового перехода (рис. 4) связаны именно с низкой измерительной частотой. Отметим, что наши данные по температурной зависимости модуля сдвига G на частоте 25 Нз согласуются с данными работы [7], где измерения проводились на частоте 10 Нз другим методом.

Интересно сравнить полученные нами результаты с литературными данными.

Пики затухания ультразвуковых волн 30–300 МНз наблюдались ранее [6] при температурах 105.5–103 К, слегка ниже температуры фазового перехода. При увеличении частоты максимум затухания смещался в сторону низких температур. Наблюдаемые аномалии затухания были приписаны релаксационному механизму взаимодействия упругих волн с доменными стенками со временем релаксации $\tau_d = 1.6 \cdot 10^{-9}/(T_a - T)$ (с). Другая температурная зависимость времени релаксации была установлена при использовании ультразвуковых волн 25–85 МНз с релаксационными пиками затухания в области температур 65–85 К [17]. Пики затухания при увеличении частоты смещались в сторону высоких температур со временем релаксации, которое изменялось по закону

$$\tau_d = \tau_0 \exp(U/kT) \quad \text{при} \quad \tau_0 = 1.5 \cdot 10^{-11} \text{ с}$$

$$\text{и} \quad U = 0.04 \text{ эВ} = 464 \text{ К.}$$

В работе [17] в отличие от [6] измерения проводились на тонких пластинах титаната стронция размером $1.5 \times 10 \times 30$ мм вдоль направлений $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$

соответственно, при этом ультразвуковые волны распространялись перпендикулярно плоскости пластины, т.е. вдоль $\langle 110 \rangle$, 1.5 mm. Такие размеры образца, хотя и далеки от размеров однодоменной пластины [18] ($0.3 \times 3 \times 7$ mm вдоль направлений соответственно $\langle 110 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$), приводят, по-видимому, к достаточно простой доменной структуре по сравнению с доменной структурой в образцах с размерами, обычными для ультразвуковых измерений [6].

Таким образом, при температуре, скажем, 100 K времена релаксации доменных границ τ_d оказываются равными $3 \cdot 10^{-10}$ [6], $1.5 \cdot 10^{-9}$ [17] и 10^{-2} s по данным настоящей работы. Отсюда следует, что в титанате стронция может существовать широкий спектр времен релаксации доменных границ, по крайней мере от 10^{-2} до 10^{-10} s. При этом механизм движения доменных границ под действием упругих деформаций может быть как термоактивационным [17], связанным с отрывом доменных стенок от центров пиннинга, так и безактивационным, обусловленным вязким течением доменных стенок, согласно данным [6] и данным настоящей работы.

Пики затухания, связанные с доменами, наблюдались и в других работах [8,19] (температурная зависимость времени релаксации τ_d при этом не определялась).

Сравним теперь максимальную величину внутреннего трения в области фазового перехода ΔQ_m^{-1} (или затухания $\Delta \alpha_m$) по литературным данным [6,8,17,19] и данным настоящей работы. Оказалось, что в широком интервале частот от 3.5 kHz [19] до 300 MHz [6] внутреннее трение ΔQ_m^{-1} практически (с точностью до фактора 2) не зависит от частоты и составляет примерно $2 \cdot 10^{-3}$ (довольно удивительный результат, поскольку в указанных работах использовались различные методики и разные образцы). Затухание $\Delta \alpha_m$, таким образом, оказывается пропорциональным первой степени частоты. Такое поведение внутреннего трения и затухания и должно наблюдаться согласно выражению (10) при условии, что коэффициент связи упругих колебаний с доменными стенками одинаков, независимо от того, является ли движение доменных стенок термоактивационным или вязким.

Величина внутреннего трения ΔQ_m^{-1} , полученная в настоящей работе на частоте 25 Hz, составляет $9 \cdot 10^{-2}$, т.е. почти на два порядка больше, чем должно бы быть по литературным данным. Это означает, что коэффициент связи упругих колебаний с доменными стенками на таких низких частотах оказывается существенно большим, чем в kHz- и MHz диапазонах. Кроме того, очень важным, по-видимому, обстоятельством является то, что в нашем случае взаимодействие упругих колебаний с доменными стенками происходит в основном в поверхностном слое.

Интересно, что фоновое затухание α по данным работ [6,8,17,19] и в том же широком интервале частот от 35 kHz [19] до 300 MHz [6] примерно следует закону $\alpha \propto \Omega^{1.5}$, и опять затухание, измеренное в настоящей работе, превышает на два порядка затухание, которое

должно было бы быть на этой частоте при выполнении закона $\alpha \propto \Omega^{1.5}$. Известно, что при частотах выше примерно 100 MHz затухание упругих волн описывается механизмом Ахизера, при котором выполняется закон $\alpha \propto \Omega^2$, а более или менее типичная величина затухания поперечных волн в кубических диэлектриках составляет порядка 1–10 dB/ μ s при частоте 1000 MHz и при температуре 100–300 K [20]. Известно также, что при уменьшении частоты и соответственно при резком уменьшении затухания вклад в затухание других, нефононных (неахизеровских) процессов становится преобладающим и при этом частотная зависимость затухания становится все более и более слабой с выходом на „полку“. Такие нефононные механизмы затухания могут быть связаны с кристаллической блочностью, дислокациями, макродефектами, поверхностью образца и др. В используемой нами методике наиболее существенную роль может играть именно поверхность образца.

Возвращаясь к аномалиям упругих свойств в области фазового перехода, мы должны отметить отсутствие пика внутреннего трения (затухания) (рис. 3), который определяется связью упругих колебаний с параметром порядка (механизм Ландау–Халатникова). Затухание Ландау–Халатникова также описывается релаксационной формулой (7), где время релаксации имеет смысл времени релаксации параметра порядка τ_q . Это время релаксации зависит от температуры по закону

$$\tau_q = C_q / (T_a - T) \text{ (s)}. \quad (11)$$

Коэффициент C_q оказывается очень малым, $C_q \approx 10^{-11}$ sK [6] или даже $C_q \approx 10^{-13}$ sK [5]. Тогда при наших частотах $\Omega \approx 10^2$ s⁻¹ и при $(T_a - T) = 1$ K имеем $\Omega \tau_q = 10^{-9} - 10^{-11}$. Поскольку коэффициент связи упругих колебаний с параметром порядка $K_q < 1$, изменение внутреннего трения при фазовом переходе за счет механизма Ландау–Халатникова должно составлять $\Delta Q^{-1} = K_q \Omega \tau_q \leq 10^{-9} - 10^{-11}$, т.е. ничтожно малую величину, которую невозможно измерить.

Обсудим результаты, приведенные на рис. 7. Образуец, к которому не прикладывались никакие внешние крутящие моменты, претерпевает ниже точки фазового перехода спонтанное закручивание с углом закручивания φ_s , который растет при снижении температуры. При этом, если к образцу прикладывается статическое сдвиговое напряжение σ_{00} , угол спонтанного закручивания значительно увеличивается (рис. 7). Отметим здесь же, что при $\sigma_{00} \neq 0$ в зависимость $\varphi(\sigma)$ вносит вклад не только спонтанное кручение, но и кручение, связанное с изменением $G(T)$ и увеличением σ_{00} , пропорциональное $\sigma_{00}/G(T)$. Первый вклад, однако, оказывается преобладающим.

Спонтанное закручивание при фазовом переходе наблюдалось ранее в кристаллах $\text{KN}_3(\text{SeO}_3)_2$, K_2ZnCl_4 , KN_2PO_4 и др. (см. [21] и приведенные там ссылки), а также в кристаллах Hg_2Cl_2 [22]. Природа такого спонтанного кручения оставалась невыясненной.

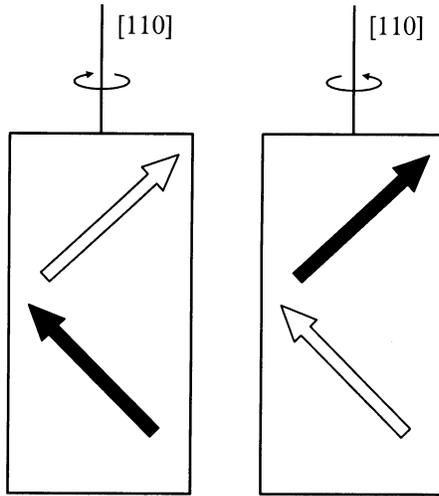


Рис. 8. Левый и правый образцы титаната стронция. Темная и светлая стрелки показывают направление тетрагональной оси c на передней и задней гранях соответственно.

Рассмотрим возможные причины спонтанного кручения. Спонтанное кручение возникает только в образце $[110]$ (рис. 2). Сохраняя введенную ранее систему координат, связанную с образцом, а именно оси X, Y, Z лежат вдоль направлений $[1\bar{1}0]$, $[110]$ и $[001]$ соответственно, получаем, что такой образец будет самопроизвольно закручиваться, если при $T < T_a$ в нем возникнут спонтанные деформации чистого сдвига u_{YZ} и u_{YX} .

Кроме того, чтобы образец „знал“, в какую сторону закручиваться, необходима определенная хиральность образца. Тогда „правый“ образец будет закручиваться направо, а „левый“ — налево. Такая хиральность отсутствует в группах симметрии образца как выше, так и ниже фазового перехода. В принципе она может появиться в „униполярном“ образце с разным числом разных доменов.

В титанате стронция при фазовом переходе возникают спонтанные деформации (в кубических осях): $u_{xx}^s = u_{yy}^s = u_{1s}$ и $u_{zz}^s = u_{3s}$. При переходе к осям образца получаем, что в доменах 1 и 2 возникают спонтанные сдвиговые деформации $u_{YX}^s = (1/2)(u_{3s} - u_{1s})$ и $u_{YX}^s = -(1/2)(u_{3s} - u_{1s})$ соответственно. Наличие таких деформаций даже в униполярном образце, казалось бы, не может привести к кручению образца, поскольку отсутствуют деформации u_{YZ}^s . Рассмотрим этот вопрос более детально.

Как следует из рис. 7, угол спонтанного закручивания φ_s особенно велик в монодоменном образце при $\sigma_{00} = 3.6$ МПа (в монодоменном в том смысле, о котором говорилось выше). В монодоменном образце на передней грани остается только наиболее выгодный домен 1 с тетрагональной осью c под 45° к оси образца $[110]$, направленной влево от этой оси; на задней грани остается наиболее выгодный домен 2 с осью c , направленной под 45° вправо от оси образца.

Образец с такой структурой доменов является хиральным: отражение образца в зеркальной плоскости меняет знак хиральности и, скажем, левый образец становится правым (рис. 8). Может ли такой образец самопроизвольно закручиваться? Как было показано, на передней грани возникает деформация спонтанного сдвига $u_{YX}^s = (1/2)(u_{3s} - u_{1s})$, а на задней грани деформация имеет противоположный знак, $u_{YX}^s = -(1/2)(u_{3s} - u_{1s})$. Боковые грани при этом просто „наклоняются“ в ту и другую сторону. Такая система спонтанных деформаций и приводит, по-видимому, к спонтанному закручиванию образца.

При $\sigma_{00} = 0$ образец находится в полидоменном состоянии и при одинаковом количестве разных доменов образец перестает быть хиральным и перестает закручиваться. Для объяснения спонтанного кручения такого образца необходимо предположить, что образец является униполярным, точнее говоря, требуется, чтобы униполярными были лишь поверхностные слои образца на передней и задней гранях. Такая униполярность может возникнуть из-за наличия внутренних напряжений, в поле которых выгодные домены будут преобладать над невыгодными. Если, скажем, на передней грани будет преобладать домен 1, а на задней — домен 2, ситуация будет такой же, как в монодоменном образце, но количественно угол закручивания в полидоменном образце будет меньше (рис. 7). В нашем случае образец всегда закручивался в одну и ту же сторону, и даже отогретый на комнатную температуру образец „не забывал“ направления кручения. Это говорит о том, что для снятия внутренних напряжений, которые определяют знак хиральности и, следовательно, знак закручивания, требуется отжиг при температурах, существенно выше комнатных. Отметим, что при изменении знака статического крутящего момента M_{00} , т.е. при изменении знака статического сдвигового напряжения σ_{00} , образец начинает закручиваться в обратную сторону, что подтверждает предложенную модель кручения.

Угол закручивания φ_s как функции температуры должен быть пропорционален спонтанной деформации $u_s(T)$. Тогда при фазовом переходе второго рода получаем $\varphi_s \propto q_s^2 \propto (T_a - T)$. В случае трикритической точки $\varphi_s \propto q_s^2 \propto (T_a - T)^{1/2}$. Экспериментальная зависимость на рис. 7 при $\sigma_{00} = 0$ лучше всего отвечает зависимости $(T_a - T)^{3/4}$. Хотя более точное определение критического индекса требует более тщательных исследований, уже сейчас можно сделать предварительный вывод, что несобственный ферроэластический фазовый переход в титанате стронция является переходом второго рода, близким к трикритической точке.

Отметим в заключение, что спонтанное кручение образцов при фазовом переходе должно наблюдаться и при других собственных и несобственных ферроэластических и ферроэлектрических фазовых переходах. Например, при ферроэлектрическом фазовом переходе $m3m-4mm$ (BaTiO_3 , PbTiO_3) учет в термодинамическом потенциале электрострикционной связи gP^2u приводит,

как легко видеть, к точно такой же ситуации, как в титанате стронция. Таким образом, образцы BaTiO₃ и PbTiO₃, вырезанные вдоль направления $\langle 110 \rangle$, должны спонтанно закручиваться при фазовом переходе, причем угол спонтанного кручения в BaTiO₃ и PbTiO₃ должен быть существенно больше, чем в SrTiO₃ из-за большей спонтанной деформации.

Один из авторов (В.В.Л.) благодарит О.Е. Квятковского за обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] K.A. Müller, H. Burkard. Phys. Rev. **B19**, 3593 (1979).
- [2] О.Е. Квятковский. ФТТ **43**, 8, 1345 (2001).
- [3] A. Yamanaka, M. Kataoka, Y. Inaba, K. Inoue, B. Nehlen, E. Courtens. Europhys. Lett. **50**, 688 (2000).
- [4] M.E. Lines, A.M. Glass. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Clarendon Press, Oxford (1977).
- [5] V.V. Lemanov. Ferroelectrics. **265**, 1 (2001).
- [6] K. Fossheim, B. Berge. Phys. Rev. **B5**, 3292 (1972).
- [7] A.V. Kityk, W. Schranz, P. Sondergeld, D. Halvik, E.K.H. Salje, J.F. Scott. Phys. Rev. **B61**, 946 (2000).
- [8] A. Binder, K. Knorr. Phys. Rev. **B63**, 094 106 (2001).
- [9] С.А. Гриднев, В.И. Кудряш, Л.А. Шувалов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **43**, 8, 1718 (1979).
- [10] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости. М. (1987).
- [11] Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. Основы кристаллофизики. М. (1975).
- [12] J.C. Slonczewski, H. Thomas. Phys. Rev. **B1**, 3599 (1970).
- [13] W. Rehwald. Solid State Commun. **8**, 1483 (1970).
- [14] H. Uwe, T. Sakudo. Phys. Rev. **B13**, 271 (1976).
- [15] G. Sorge, E. Hegenbarth. Phys. Stat. Sol. **33**, K79 (1969); G. Sorge, E. Hegenbarth, G. Schmidt. Ibid **37**, 599 (1970).
- [16] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. М. (1982).
- [17] E.V. Balashova, V.V. Lemanov, R. Kunze, G. Martin, M. Weihnacht. Ferroelectrics **183**, 75 (1996).
- [18] K.A. Müller, W. Berlinger, M. Capizzi, H. Granicher. Solid State Commun. **8**, 549 (1970).
- [19] O.M. Nes, K.A. Müller, T. Suzuki, F. Fossheim. Europhys. Lett. **19**, 397 (1992).
- [20] В.Я. Авдонин, В.В. Леманов, И.А. Смирнов, В.В. Тихонов. ФТТ **14**, 3, 877 (1972).
- [21] С.А. Гриднев, О.Н. Иванов, Л.П. Михайлова, Т.Н. Давыдова. ФТТ **43**, 4, 693 (2001).
- [22] A. Binder, K. Knorr, Yu.F. Markov. Phys. Rev. **B61**, 190 (2000).