

Тонкие W' - и W -доменные стенки в сегнетоэластике $Pb_3(PO_4)_2$

© В.А. Непочатенко*, Е.Ф. Дудник

* Белоцерковский государственный аграрный университет,
09117 Белая Церковь, Украина
Днепропетровский национальный университет,
Днепропетровск, Украина
E-mail: aaa@btsau.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 27 февраля 2003 г.)

Предложена модель сегнетоэластических доменных стенок, состоящих из прослоек согласования кристаллических решеток. Получена зависимость параметров прослоек и уравнений W' и W от величины кристаллографических параметров сегнетоэластической фазы в $Pb_3(PO_4)_2$. Рассмотрен вопрос о числе возможных ориентационных состояний и их взаимодействие в полидоменном кристалле.

В работе [1] предложена структура сегнетоэластической доменной стенки, состоящая из индуцированной фазы (прослойки), согласующей кристаллические решетки смежных доменов, и фазового перехода первого рода между прослойкой и сегнетофазой. Данная модель позволила определить параметры и симметрию прослойки для различных типов доменных стенок в $Pb_3(PO_4)_2$ при наличии известной из эксперимента ориентации доменной стенки в системе координат α -фазы. Показано, что прослойка, соответствующая W' , имеет симметрию парафазы (P — тип двойникования), W — симметрию сегнетоэластической фазы (F — тип двойникования), а ориентация доменных стенок соответствует утраченным элементам симметрии β -фазы.

Представляет интерес, исходя из результатов [1], решить аналогичную задачу для любой температуры α -фазы, не используя экспериментальных данных по ориентации доменных стенок, а также объяснить угловые соотношения между различными доменными стенками в полидоменном кристалле.

Решение данной задачи проведем в три этапа. Сначала получим уравнения, определяющие ориентацию и параметры прослоек согласования для W' - и W -доменных стенок для произвольной температуры α -фазы, затем с целью сравнения полученных результатов с известными экспериментальными данными проведем вычисления для $20^\circ C$. В завершение рассмотрим взаимодействие ориентационных состояний в полидоменном кристалле.

Ортофосфат свинца $Pb_3(PO_4)_2$ является чистым несобственным сегнетоэластиком. При $180^\circ C$ в данном кристалле наблюдается фазовый переход $\bar{3}mF2/m$ из ромбоэдрической β -фазы в моноклинную α -фазу [2,3]. В кристалле возможны прямые W - и наклонные W' -доменные стенки [4–6].

Поскольку прослойки имеют симметрию не ниже моноклинной [1], все фазы будут описываться в рамках моноклинной или псевдомоноклинной симметрии. Условимся обозначать параметры β -фазы: $a_0, b_0, c_0, \varphi_0 = \beta_0 - 90^\circ$; α -фазы: $a_1, b_1, c_1, \varphi_1 = \beta_1 - 90^\circ$; параметры прослойки: $a_2, b_2, c_2, \varphi_2 = \beta_2 - 90^\circ$; ориентационные состояния: C_1, C_2, C_3 .

Выберем следующую ортогональную систему координат (СК): ось X параллельна оси c , ось Y — оси b , ось Z составляет угол φ с осью a .

1. Структура W' -доменной стенки

Рассмотрим доменную стенку W' , разделяющую C_1 и C_2 , относительно СК C_1 . Поскольку в доменной стенке наблюдается фазовый переход 1-го рода, то прослойка согласует смежные ориентационные состояния с помощью двух фазовых границ, имеющих ориентацию доменной стенки. Согласно [7], уравнение фазовой границы, согласующей две моноклинные ячейки с параметрами $a_1, b_1, c_1, \varphi_1 = \beta_1 - 90^\circ$ и $a_2, b_2, c_2, \varphi_2 = \beta_2 - 90^\circ$ относительно КС первой фазы имеет вид

$$X_1^2 A_{11} + Y_1^2 A_{22} + Z_1^2 A_{33} + 2X_1 Z_1 A_{13} = 0, \quad (1)$$

где

$$\begin{aligned} A_{11} &= 1 - (c_2/c_1)^2, \quad A_{22} = 1 - (b_2/b_1)^2, \\ A_{13} &= -\frac{c_2}{c_1 \cos \varphi_1} \left(\frac{c_2}{c_1} \sin \varphi_1 - \frac{a_2}{a_1} \sin \varphi_2 \right), \\ A_{33} &= 1 - \frac{1}{\cos^2 \varphi_1} \\ &\times \left(\left(\frac{a_2}{a_1} \right)^2 \cos^2 \varphi_2 + \left(\frac{c_2}{c_1} \sin \varphi_1 - \frac{a_2}{a_1} \sin \varphi_2 \right)^2 \right), \end{aligned}$$

а относительно СК второй фазы

$$\begin{aligned} X_2^2 B_{11} + Y_2^2 B_{22} + Z_2^2 B_{33} + 2X_2 Z_2 B_{13} &= 0, \\ B_{11} &= -1 - (c_1/c_2)^2, \quad B_{22} = 1 - (b_1/b_2)^2, \\ B_{13} &= -\frac{c_1}{c_2 \cos \varphi_2} \left(\frac{c_1}{c_2} \sin \varphi_2 - \frac{a_1}{a_2} \sin \varphi_1 \right), \\ B_{33} &= 1 - \frac{1}{\cos^2 \varphi_2} \\ &\times \left(\left(\frac{a_1}{a_2} \right)^2 \cos^2 \varphi_1 + \left(\frac{c_1}{c_2} \sin \varphi_2 - \frac{a_1}{a_2} \sin \varphi_1 \right)^2 \right). \quad (2) \end{aligned}$$

Уравнение (2) при условии

$$\det \{B_{ij}\} = 0 \quad (3)$$

соответствует уравнению двух пересекающихся плоскостей

$$X + BY + CZ = 0, \quad (4)$$

$$X - BY + CZ = 0, \quad (5)$$

где $B = \sqrt{-B_{22}/B_{11}}$, $C = B_{13}/B_{11}$.

Поскольку W' -доменная стенка расположена в направлении утраченной оси второго порядка, то ее уравнение имеет вид

$$X_0 + \sqrt{3}Y_0 + A_3Z_0 = 0, \quad (6)$$

где A_3 является параметром, зависящим от температуры.

Поскольку фазовая граница имеет ориентацию доменной стенки, то уравнения (4) и (6) совпадают, следовательно

$$\sqrt{-B_{22}/B_{11}} = \sqrt{3}, \quad (7)$$

$$B_{13}/B_{11} = A_3. \quad (8)$$

В связи с тем что симметрия прослойки совпадает с симметрией парафазы, ее спонтанная деформация равняется нулю, поэтому

$$e_{11}^S = 0, \quad (9)$$

$$e_{13}^S = 0. \quad (10)$$

Из уравнения (7)–(10) получаем следующую систему уравнений:

$$\sqrt{-B_{22}/B_{11}} = \sqrt{3},$$

$$A_3 = B_{13}/B_{11},$$

$$e_{11}^S = 0,$$

$$e_{13}^S = 0. \quad (11)$$

Решив ее, получаем

$$b_2 = b_1 \sqrt{1 + 3F^2}/2, \quad (12)$$

$$c_2 = c_1 \sqrt{1 + 3F^2}/2F, \quad (13)$$

$$A_3 = -\frac{2mF}{\sqrt{4F^2 + m^2(1 - F^2)}}, \quad (14)$$

$$\operatorname{tg} \varphi_2 = \left(c\sqrt{P} \operatorname{tg} \varphi_1 - A_3(1 - c^2) \right) / c^2, \quad (15)$$

$$a_2 = a_1 \cos \varphi_1 / (\sqrt{P} \cos \varphi_2), \quad (16)$$

$$c = \frac{c_1}{c_2}, \quad F = \frac{b_0 c_1}{b_1 c_0}, \quad P = 1 - \frac{A_3^2(1 - c^2)}{c^2},$$

$$m = \frac{2F\sqrt{1 + 3F^2}}{\cos \varphi_1(1 - F^2)} \left(\sin \varphi_1 - \frac{c_1}{3a_1} \right).$$

Из уравнений (12)–(16) можно определить параметры прослойки, а из этих данных — тензор деформации P' относительно параметров β -фазы и тензор деформации D' относительно параметров α -фазы. Подставляя параметры прослойки в (1), получаем уравнение W' относительно СК α -фазы

$$X_1 + DY_1 + KZ_1 = 0,$$

$$D = \sqrt{3} \frac{b_0 c_1}{b_1 c_0}, \quad K = A_3 \sqrt{\frac{1 + 3F^2}{4F^2 - A_3^2(1 - F^2)}}. \quad (17)$$

Поскольку известны уравнения W' в двух системах координат (6), (17), можно определить матрицу поворота T'_1 из СК β - в α -фазу.

Аналогично решается задача для смежного ориентационного состояния C_2 . Получаем прослойку, аналогичную предыдущей, но повернутую на угол 120° вокруг оси Z . Ей соответствует матрица поворота T'_2 . С учетом симметрии эти прослойки являются одинаковыми и одна общая прослойка согласует кристаллические решетки смежных доменов. Согласно критерия толщины сегнетоэластической доменной стенки для данной модели [1], $d \approx 20 \text{ \AA}$.

Поверхностную плотность упругой энергии доменной стенки определяем по формуле

$$E = \frac{d}{2} c_{ijkl} e_{ij} e_{kl}, \quad (18)$$

где d — толщина стенки, e_{ij} — компоненты тензора D' , c_{ijkl} — упругие константы [8,9].

Из матриц T'_1 и T'_2 вычисляем матрицу K' , определяющую взаимное расположение осей координат в C_1 и C_2 , разделенных W' ,

$$K' = (T'_1)^T B T'_2, \quad (19)$$

где B — матрица поворота СК вокруг оси Z на угол 120° .

Вернемся к уравнению (5). Этой фазовой границе соответствует доменная стенка W' , разделяющая C_1 и C_3 . Используя ее уравнение

$$X_0 - \sqrt{3}Y_0 + A_3Z_0 = 0 \quad (20)$$

как исходное, согласно (12)–(16) получаем прослойку, аналогичную предыдущей.

Таким образом, при формировании W' каждое ориентационное состояние может принимать две близкие ориентации, которым соответствуют матрицы T'_1 и T'_2 .

2. Структура W -доменной стенки

Рассмотрим доменную стенку W , разделяющую C_1 и C_2 . Ее уравнение относительно СК β -фазы соответствует утраченной плоскости симметрии

$$X_0 - \sqrt{3}/3Y_0 = 0. \quad (21)$$

Согласно [1], в данной доменной стенке у прослойки согласования $e_{13} \neq 0$, а следовательно, для согласования прослоек, соответствующих C_1 и C_2 , необходимо повернуть каждую вместе с доменом вокруг своей оси Y на угол $\alpha = -2 \arctg e_{13}$. Применяя данную операцию вращения, получаем уравнение W относительно СК прослойки

$$\begin{aligned} X_1 - \sqrt{3}/3 B_2 Y_1 + B_3 Z_1 &= 0, \\ B_2 &= \sqrt{1 + 4e_{13}^2}, \quad B_3 = -2e_{13}. \end{aligned} \quad (22)$$

Используя уравнение (22) как исходное, получаем аналогично W' следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \sqrt{-B_{22}/B_{11}} &= \sqrt{3}/3 B_2, \\ B_{13}/B_{11} &= B_3, \\ e_{11}^S &= 0, \\ e_{13} &= (c_2 3a_2 \cos \beta_2) / (6a_2 \sin \beta_2). \end{aligned} \quad (23)$$

Решив (23), получаем

$$e_{13} = \sqrt{\frac{-T \pm \sqrt{D}}{8F^2}}, \quad (24)$$

$$b_2 = b_1 \sqrt{\frac{1 + B_2^2 F^2}{1 + B_2^2}}, \quad (25)$$

$$c_2 = \frac{c_1}{F} \sqrt{\frac{1 + B_2^2 F^2}{1 + B_2^2}}, \quad (26)$$

$$\operatorname{tg} \varphi_2 = (c \sqrt{H} \operatorname{tg} \varphi_1 - B_3(1 - c^2)) / c^2, \quad (27)$$

$$a_2 = \frac{a_1 \cos \varphi_1}{\sqrt{H} \cos \varphi_2}, \quad (28)$$

$$c = \frac{c_1}{c_2}, \quad F = \frac{b_0 c_1}{b_1 c_0}, \quad H = 1 - \frac{B_3^2(1 - c^2)}{c^2},$$

$$n = \frac{c_1}{6a_1 \cos \varphi_1} - \frac{1}{2} \operatorname{tg} \varphi_1,$$

$$T = 3 + F^2 + 12n^2 - (4nF)^2, \quad D = T^2 + 64F^4 n^2.$$

Определив параметры прослойки (24)–(28), можно вычислить тензор деформации P относительно параметров β -фазы и тензор деформации D относительно параметров α -фазы. Подставляя параметры прослойки в (1), получаем уравнение W относительно СК сегнетоэластической фазы

$$\begin{aligned} X_2 - D_2 Y_2 + D_3 Z_2 &= 0, \\ D_2 &= \frac{\sqrt{3}F}{3} \sqrt{1 + 4e_{13}^2}, \\ D_3 &= -2e_{13} / \sqrt{c^2 - 4e_{13}^2(1 - c^2)}. \end{aligned} \quad (29)$$

Из уравнений (21), (29) определяем матрицу поворота системы координат T_1 из СК α -фазы в β -фазу.

Решая аналогичную задачу для смежного ориентированного состояния C_2 , получаем прослойку, аналогичную предыдущей, но повернутую на 120° вокруг оси Z β -фазы. Ей соответствует матрица поворота T_2 . Поскольку W -доменная стенка состоит из двух прослоек, ее толщина в 2 раза больше, чем в W' . С учетом последнего обстоятельства наблюдается существенное увеличение упругой энергии в W -доменной стенке.

Используя матрицы T_1 и T_2 , определяем аналогично (20) матрицу K , описывающую взаимное расположение осей координат в смежных доменах, разделенных W -доменной стенкой:

$$K = (T_1)^T B T_2. \quad (30)$$

Таким образом, применяя данную модель доменной стенки, можно определить параметры прослоек, уравнения доменных стенок в разных системах координат, матрицы $T'_1, T'_2, K', T_1, T_2, K$, тензоры деформаций P', D', P, D и энергию доменных стенок для любой температуры сегнетоэластической фазы. Остается проверить, насколько она соответствует экспериментальным данным. С этой целью проведем вычисления для 20°C с использованием данных [10]. Полученные результаты представлены в табл. 1.

3. Взаимодействие ориентационных состояний в полидоменном кристалле

Согласно [11], в монодоменном образце каждое ориентационное состояние может принимать две близкие ориентации в зависимости от того, какая фазовая граница его формирует. Как было показано выше, при формировании в кристалле одной доменной стенки, каждое ориентационное состояние может принимать четыре близкие ориентации, которым соответствуют матрицы T_1, T_2, T'_1, T'_2 . В этом случае доменные стенки ориентированы вдоль утраченных при фазовом переходе элементов симметрии β -фазы, что находится в соответствии с [12]. Данный вывод распространяется и на случай, когда в кристалле наблюдаются несколько параллельных однотипных доменных стенок (полосчатая доменная структура).

Рассмотрим, как будут взаимодействовать ориентационные состояния при образовании в кристалле различных доменных стенок. Допустим, кристалл состоит из трех доменов: в центре расположен C_1 , с одной стороны он отделен доменной стенкой W'_{12} от C_2 , с другой — доменной стенкой W'_{13} от C_3 . Координаты уравнения W'_{12} относительно СК β - и α -фаз связаны соотношением

$$X_{0i} = T'_1 X_{1j}, \quad (31)$$

аналогично для W'_{13}

$$X'_{0i} = T'_2 X_{1j}. \quad (32)$$

Таблица 1. Параметры прослоек доменных стенок W' и W при $t = 20^\circ\text{C}$

Параметр	W' -доменная стенка		W -доменная стенка
$a_2, \text{Å}$	13.8938	$a_2, \text{Å}$	13.8243
$b_2, \text{Å}$	5.5136	$b_2, \text{Å}$	5.6346
$c_2, \text{Å}$	9.5491	$c_2, \text{Å}$	9.7587
$\beta_2, ^\circ$	103.244	$\beta_2, ^\circ$	102.903
$P' \times 10^{-3}$	$\begin{pmatrix} -6.06 & 0 & 0 \\ & -6.06 & 0 \\ & & -1.84 \end{pmatrix}$	$P \times 10^{-3}$	$\begin{pmatrix} 15.76 & 0 & 6.16 \\ & 15.766 & 0 \\ & & -5.46 \end{pmatrix}$
$D' \times 10^{-3}$	$\begin{pmatrix} 11.29 & 0 & -6.36 \\ & -31.17 & 0 \\ & & 3.64 \end{pmatrix}$	$D \times 10^{-3}$	$\begin{pmatrix} 33.49 & 0 & -0.21 \\ & -10.46 & 0 \\ & & 0.005 \end{pmatrix}$
T'_1	$\begin{pmatrix} 0.99984 & -0.01756 & -0.0019 \\ 0.01753 & 0.99976 & -0.0134 \\ 0.00213 & 0.01338 & 0.99991 \end{pmatrix}$	T_1	$\begin{pmatrix} 0.99978 & 0.0186 & -0.0096 \\ -0.01854 & 0.99981 & 0.0056 \\ 0.00969 & -0.005478 & 0.99994 \end{pmatrix}$
T'_2	$\begin{pmatrix} 0.99984 & 0.01756 & -0.0019 \\ -0.01753 & 0.99976 & 0.0134 \\ 0.00213 & -0.01338 & 0.99991 \end{pmatrix}$	T_2	$\begin{pmatrix} 0.99978 & -0.0186 & -0.0096 \\ 0.01854 & 0.99981 & -0.0056 \\ 0.00969 & 0.005478 & 0.99994 \end{pmatrix}$
K'	$\begin{pmatrix} -0.4693 & -0.883 & -0.0087 \\ 0.883 & -0.4694 & 0.0052 \\ -0.0087 & -0.0052 & 0.99995 \end{pmatrix}$	K	$\begin{pmatrix} -0.5316 & -0.8467 & 0.0195 \\ 0.8467 & -0.5319 & -0.0108 \\ 0.0195 & 0.0108 & 0.99975 \end{pmatrix}$
$E', \text{J/m}^2$	3.7358	$E, \text{J/m}^2$	13.338

Таблица 2. Матрицы поворота системы координат, соответствующие различным парам доменных стенок ($t = 20^\circ\text{C}$)

Матрица	Смежные доменные стенки			
	$W'_{12} - W_{12}$	$W'_{12} - W'_{13}$	$W'_{12} - W_{13}$	$W_{12} - W_{13}$
M	$\begin{pmatrix} 0.9993 & -0.0361 & 0.0079 \\ 0.0363 & 0.99917 & -0.019 \\ -0.0072 & 0.019 & 0.99979 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.99938 & -0.0351 & 0.00047 \\ 0.0351 & 0.99902 & -0.0268 \\ 0.00047 & 0.0268 & 0.99964 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.99997 & 0.0001 & 0.0077 \\ -0.00094 & 0.99997 & -0.0078 \\ -0.0077 & 0.0078 & 0.99994 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9993 & 0.037 & 0.0002 \\ -0.037 & 0.9992 & 0.011 \\ 0.0002 & -0.011 & 0.99994 \end{pmatrix}$

Из уравнений (31), (32) получаем

$$X_{0i} = MX'_{oj},$$

$$M = T'_1(T'_2)^T. \quad (33)$$

Матрица M описывает поворот одной системы координат относительно другой, а следовательно, и поворот ранее полученных уравнений доменных стенок. Рассматривая различные варианты смежных доменов и доменных стенок, получаем соответствующие им матрицы M (табл. 2).

4. Обсуждение результатов

Прослойка согласования, соответствующая W' , представляет собой сжатую парафазу (см. P'_1 в табл. 1). Почти противоположная ситуация наблюдается в прослойке согласования W : парафаза растянута вдоль осей X и Y , сжата в направлении оси Z и присутствует сдвиговая

деформация e_{13} , обуславливающая ее моноклинную симметрию. Поверхностная плотность упругой энергии E в W примерно в 3.6 раза больше, чем в W' , следовательно, доменная стенка W' является энергетически более выгодной.

Из анализа температурной зависимости параметров доменных стенок получено: 1) уравнения W' изменяются с температурой, уравнение W стабильно относительно СК β -фазы, но изменяется относительно СК α -фазы; 2) энергия доменных стенок пропорциональна квадрату спонтанной деформации.

Различие в структуре доменных стенок приводит к различию в ориентации и рельефе доменов. Из матрицы K (табл. 1) получаем, что угол между осями второго порядка смежных доменов, разделенных W -доменной стенкой, $\alpha = 57.86^\circ$ ($59 \pm 1^\circ$) (в скобках приводится соответствующее экспериментальное значение [5]), угол между моноклинными плоскостями (100) $\gamma = 178.7^\circ$ ($178.6 \pm 0.1^\circ$). Аналогично из матрицы K' : $\alpha = 117.99^\circ$

($118 \pm 1^\circ$), $\gamma = 179.42^\circ$ (180° , точность не указана). как видно, не подтверждается компланарность доменов, разделенных W' .

Из анализа матриц M (табл. 2) следует, что при образовании в кристалле различных доменных стенок происходит поворот кристаллографических осей и доменных стенок. Так, угол между следами доменных стенок W'_{12} и W_{12} на плоскости (100) отличается от 90° на 2.2° ($2 \pm 0.5^\circ$), а между W'_{12} и W_{13} отличается от 30° на 0.45° ($0 \pm 0.5^\circ$). Данное взаимодействие является одной из причин существования 92° доменных стенок в кристалле.

Таким образом, из анализа результатов модели тонких доменных стенок можно сделать вывод, что в ортофосфате свинца различные типы доменных стенок отличаются симметрией прослойки, толщиной, энергией и механизмом двойниковогоания. При образовании в кристалле одной или нескольких параллельных доменных стенок каждое ориентационное состояние при данной температуре может принимать четыре близкие ориентации в зависимости от вида доменной стенки и ориентации смежного домена. Утраченные при фазовом переходе элементы симметрии парафазы становятся элементами двойниковогоания доменов. Если в кристалле образуется более сложная доменная структура, то происходят еще дополнительные повороты кристаллографических осей, что приводит к увеличению возможных ориентаций доменов и доменных стенок.

Список литературы

- [1] В.А. Непочатенко. Кристаллография **48**, 2 (2003).
- [2] K. Aizu. J. Phys. Soc. Japan. **27**, 387 (1969).
- [3] V. Keppler. Z. Kristallogr. **132**, 228 (1970).
- [4] L.H. Brixner, P.E. Bierstedt, W.F. Jaep, J.R. Barkley. Mat. Res. Bull. **8**, 497 (1973).
- [5] M. Chabin, F. Gilletta. J. Appl. Cryst. **10**, 247 (1977).
- [6] Е.Ф. Дудник, Е.В. Сняжков, В.В. Гене, С.В. Вагин. ФТТ **17**, 1846 (1975).
- [7] Е.Ф. Дудник, В.А. Непочатенко. Кристаллография **25**, 5, 984 (1980).
- [8] Cao-Xuan An, G. Hauret, J.P. Chapelle. C.R. Acad. Sci. Parix **280 B**, 5, 543 (1975).
- [9] J. Torres, J. Primot, A.M. Pougnet, J. Aubree. Ferroelectrics **26**, 1-4, 689 (1980).
- [10] C. Joffren, J.P. Benoit, L. Deschamps, M. Lambert. J. Phys. (France) **38**, 2, 205 (1977).
- [11] В.А. Непочатенко. Кристаллография **47**, 3, 514 (2002).
- [12] Л.А. Шувалов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **43**, 8, 1554 (1979).