

07,08

## Связанные структурные и сегнетоэлектрические фазовые переходы в перовскитах в терминах деформационного параметра порядка

© Л.С. Метлов, М.М. Гордей, Ю.Д. Заворотнев, В.Н. Варюхин

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,  
Донецк, Россия

E-mail: lsmet@donfti.ru

Поступила в Редакцию 28 июля 2024 г.

В окончательной редакции 31 января 2025 г.

Принята к публикации 1 февраля 2025 г.

На основании феноменологической теории Ландау исследованы закономерности связанных структурных и сегнетоэлектрических фазовых переходов в сплавах склонных к тетрагональным искажениям. Посредством численных экспериментов показано, что наличие слабой связи между сегнетоэлектрической и структурной подсистемой при условии, что критическая температура сегнетоэлектрического перехода лежит выше критической температуры структурного фазового перехода, на интервале между критическими температурами будут индуцироваться слабые тетрагональные искажения решетки. При повышении уровня связи критические температуры обоих переходов сближаются и в пределе могут совпасть.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрические фазовые переходы, структурные фазовые переходы, параметр порядка, критические температуры, слабая тетрагональная фаза.

DOI: 10.61011/FTT.2025.02.59989.201

### 1. Введение

Известно, что сегнетоэлектрические фазовые переходы в обязательном порядке сопровождаются структурными фазовыми изменениями. Например, в соединении перовскита  $\text{BaTiO}_3$  это переходы последовательно в тетрагональную, ромбическую и ромбоэдрическую фазы [1–3]. Наряду с этим структурные фазовые переходы могут сопровождаться фазовыми переходами в магнитной [4–6] и электронной [3] подсистемах.

Термодинамическая теория Ландау для сегнетоэлектрических фазовых переходов была впервые предложена Гинзбургом [7–9]. Параметром порядка для обычных (собственных) сегнетоэлектриков выбирался вектор электрической поляризации, в термодинамическом потенциале учитывались вторая и четвертая степени ее модуля  $P$

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \dots \quad (1)$$

Здесь константы  $\alpha$  и  $\beta$  зависят от температуры и давления. Согласно (1) Гинзбург полагал, что в некоторых сегнетоэлектриках возможно протекание фазовых переходов второго рода или первого рода, приближенного ко второму, например, в триглицинсульфате [10].

При таком выборе параметра порядка направление электрического момента было ориентировано произвольно, и не учитывало анизотропии кристалла. К тому же большинство сегнетоэлектриков испытывают фазовые переходы первого рода. В 1949 г. Девонширом была предложена более адекватная модель, в свободной энергии учитывались два инварианта второй и четвертой

степени и один из инвариантов шестой степени трехкомпонентного параметра порядка [11]

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \chi (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{1}{4} \xi_{11} (P_x^4 + P_y^4 + P_z^4) \\ + \frac{1}{2} \xi_{12} (P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_z^2 + P_z^2 P_x^2) + \frac{1}{6} \xi (P_x^6 + P_y^6 + P_z^6). \end{aligned} \quad (2)$$

Свободная энергия такого формата дает четыре типа устойчивых решения, с нулевым значением поляризации и с вектором поляризации, направленным вдоль центра одной из сторон куба элементарной ячейки [100], параллельно диагонали грани куба [110] и вдоль главной диагонали куба [111]. Естественно связать поляризацию вдоль одной из сторон куба с тетрагональными искажениями кубической структуры, хотя явно такая возможность в работах этого направления не оговаривалась [7–9, 12–14].

В дальнейшем для объяснения всей цепочки сегнетоэлектрических фазовых переходов в соединении  $\text{BaTiO}_3$  были предложены более сложные конструкции свободной энергии Ландау, включающей большее количество инвариантов по компонентам вектора поляризации [15–17]. В работе [15] свободная энергия постулировалась полиномом шестой степени, в которой три коэффициента зависели критически от температуры. В работах [16, 17] она рассматривалась в виде полинома 8-й степени.

Инденбом отметил, что так как сегнетоэлектрический переход практически обязательно сопровождается искажением кристаллической решетки, то одного параметра порядка в форме вектора электрической поляризации

недостаточно и необходимо учитывать параметры порядка, описывающие структурные изменения [18,19]. Для описания фазовых переходов в несобственных сегнетоэлектриках в рамках теории с двухкомпонентным микроскопическим структурным параметром порядка было предложено большое количество термодинамических потенциалов, отличающихся между собой набором инвариантов, но для охвата имеющихся экспериментальных данных достаточно ограничиться потенциалами двух видов [13,20–22]

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2}(\eta^2 + \xi^2) + \frac{\beta'_1}{4}(2\eta\xi)^2 + \frac{\beta'_2}{4}(\eta^2 - \xi^2)^2 + \frac{\gamma}{6}(\eta^2 + \xi^2)^3 + \frac{\delta}{8}(2\eta\xi)^4, \quad (3)$$

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2}(\eta^2 + \xi^2) + \frac{\beta'_1}{4}(2\eta\xi)^2 + \frac{\beta'_2}{4}(\eta^2 - \xi^2)^2 + \frac{\beta'_3}{4}2\eta\xi(\eta^2 - \xi^2) + \frac{\gamma}{6}(\eta^2 + \xi^2)^3. \quad (4)$$

Здесь компоненты параметра порядка  $\eta$  и  $\xi$  представляют собой комбинацию перемещения атомов в элементарной ячейке. Отметим, что в этой модели поляризация несобственных сегнетоэлектриков является эффектом второго порядка малости [13].

Совместный учет микроскопического структурного параметра порядка  $\eta$  и электрического момента  $P$  [23,24]

$$\Phi = \frac{1}{2}\alpha_1\eta^2 + \frac{1}{4}\beta_1\eta^4 + \frac{1}{2}\alpha_2P^2 + \frac{1}{4}\beta_2P^4 + \frac{1}{2}\gamma\eta^2P^2 - PE, \quad (5)$$

где  $E$  — напряженность внешнего электрического поля, или [20]

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2}\eta^2 + \frac{\beta}{4}\eta^4 + \frac{\gamma}{6}\eta^6 + \frac{\kappa}{2}P^2 + \frac{a}{2}\eta^2P^2 - PE, \quad (6)$$

позволяет одновременно учесть потерю устойчивости структурной и сегнетоэлектрической подсистемы, а также их взаимное влияние за счет взаимодействия подсистем (предпоследнее слагаемое).

Для собственных сегнетоэлектриков структурные искажения решетки, хоть и меньше, но через триггерный эффект также могут влиять на характер и параметры сегнетоэлектрического фазового перехода [21]. В общем случае можно говорить фазовых переходах в системах со связанными параметрами порядка различной природы [22–34]. В отличие от перечисленного выше ряда работ, где используется микроскопический структурный параметр порядка, в настоящей статье теория формулируется в терминах деформационного параметра порядка.

## 2. Теоретическая часть

Идея настоящей работы заключается в том, чтобы для описания поляризационных эффектов в сегнетоэлектриках использовать макроскопический деформационный

параметр порядка  $\epsilon_{\alpha\beta}$ , где  $\alpha$  и  $\beta$  — декартовы компоненты тензора деформаций. С помощью деформационного параметра порядка можно описать изменение многих физических свойств при ФП, но возможны ошибки при определении низкосимметричной фазы [35]. Однако в нашем случае не определяется тип низкосимметричной фазы, а рассматривается качественная картина ФП.

Плотность свободной энергии для случаев тетрагонального искажения в процессе структурного перехода по аналогии с работами [4–6] можно записать в виде

$$f = f_0 + \frac{1}{2}a(e_2^2 + e_3^2) + \frac{1}{3}be_3(e_3^2 - 3e_2^2) + \frac{1}{4}c(e_2^2 + e_3^2)^2 + \frac{1}{2}a_E P^2 + \frac{1}{4}b_E P^4 + D_2 \left( \frac{1}{\sqrt{2}}e_2(P_1^2 - P_2^2) + \frac{1}{\sqrt{6}}e_3(3P_3^2 - P^2) \right), \quad (7)$$

где  $a, b, c$  — линейные комбинации упругих постоянных второго, третьего и четвертого порядка структурной подсистемы,  $a_E, b_E$  — температурно-зависимые постоянные сегнетоэлектрической подсистемы,  $D_2$  — параметр, отвечающий за взаимодействие подсистем. Здесь и далее  $P_1, P_2, P_3$  —  $x, y, z$  компоненты поляризованности материала,  $P$  — ее модуль,  $e_2, e_3$  — линейные комбинации декартовых компонент тензора деформации

$$e_1 = (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz})/\sqrt{3}, \quad e_2 = (e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{2}, \quad e_3 = (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{6}. \quad (8)$$

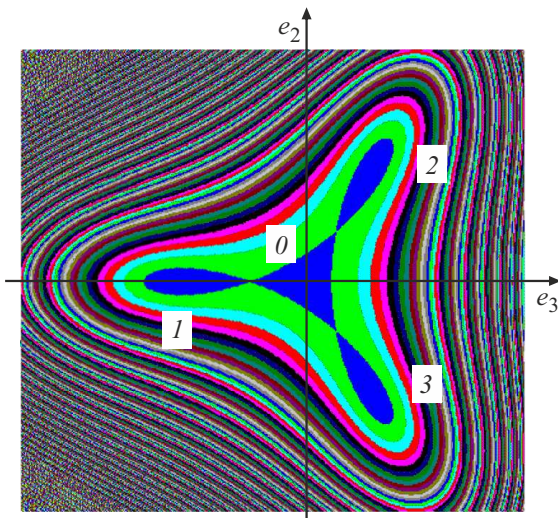
В нашем рассмотрении предполагается, что критическая зависимость от температуры имеет место только через коэффициенты при квадратичных инвариантах

$$a = a_0(T - T_S), \quad \alpha = \alpha_0(T - T_C), \quad (9)$$

где  $a_0, \alpha_0$  — некоторые новые постоянные,  $T_S$  — критическая температура структурного перехода,  $T_C$  — температура Кюри.

Структурная часть плотности свободной энергии в переменных  $e_2, e_3$  типичная для кристаллов, испытывающих тетрагональные искажения при фазовом переходе [4–6,36]. Сегнетоэлектрическая часть плотности свободной энергии соответствует классическим представлениям и заимствована из работ [7,8]. В данной работе ограничимся самым высоким вкладом четвертой степени однокомпонентного сегнетоэлектрического параметра порядка  $P^4$ , подразумевая, что сама по себе сегнетоэлектрическая подсистема может совершать фазовый переход второго рода [10]. Однако ниже мы покажем, что за счет триггерного взаимодействия со структурной подсистемой, этот переход может приобрести черты фазового перехода первого рода.

Отметим, что учет шестой степени  $P^6$  имеет смысл только в том случае, если коэффициент  $b_E$  при четвертой степени отрицателен. Это может осуществиться



**Рис. 1.** Изолинии плотности свободной энергии на плоскости  $e_3-e_2$  при температуре  $T_{eq} = 155$  К [39]. (Концептуальный рисунок).

при некоторой критической зависимости этого коэффициента от температуры наподобие зависимости (8), либо вследствие взаимодействия со структурной подсистемой за счет смешанных инвариантов 5-й степени, что в модели (7) не учитывается.

Последнее слагаемое в плотности свободной энергии, пропорциональное  $D_2$ , описывает взаимодействие структурной и сегнетоэлектрической подсистем, оно инвариантно также относительно поворотов на углы  $\pm 2\pi/3$  оси третьего порядка, совпадающей с главной диагональю куба элементарной ячейки, и записано по аналогии с магнитными материалами [4–6]. Такая аналогия вполне приемлема напрямую для сегнетоэлектриков типа порядок–беспорядок [37,38], для сегнетоэлектриков типа перемещения [37,38], по-видимому, необходимо дополнительно совпадение критических температур  $T_S$  и  $T_C$ .

Наличие осей третьего порядка, совпадающих с главными диагоналями куба, приводит к тому, что изолинии структурной части плотности свободной энергии в (7) на плоскости  $e_3-e_2$  очерчивают три минимума 1–3 (рис. 1), соответствующих устойчивому существованию трех вариантов низкосимметричных фаз [39]. В центре плоскости имеется также минимум 0, соответствующий устойчивому состоянию высокосимметричной фазы. Нетрудно убедиться, что минимумы 1, 2, 3 на рис. 1 отвечают деформации куба элементарной ячейки вдоль координат соответственно  $z, y, x$ , то есть, совпадают с осями четвертого порядка.

Равновесные значения параметров порядка можно найти из системы уравнений

$$\frac{\partial \Phi}{\partial e_2} = e_2[a - 2be_3 + c(e_2^2 + e_3^2)] + D_2 \frac{1}{\sqrt{2}} (P_1^2 - P_2^2) = 0, \quad (10a)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial e_3} = e_3[a + be_3 + c(e_2^2 + e_3^2)] + D_2 \frac{1}{\sqrt{6}} (3P_3^2 - P^2) = 0, \quad (10b)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P_1} = P_1 \left( a_E + b_E P^2 + c_E P^4 + D_2 \left( \sqrt{2}e_2 - \sqrt{\frac{2}{3}}e_3 \right) \right) = 0, \quad (10c)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P_2} = P_2 \left( a_E + b_E P^2 + c_E P^4 - D_2 \left( \sqrt{2}e_2 + \sqrt{\frac{2}{3}}e_3 \right) \right) = 0, \quad (10d)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P_3} = P_3 \left( a_E + b_E P^2 + c_E P^4 + 2\sqrt{\frac{2}{3}}D_2e_3 \right) = 0. \quad (10e)$$

В зависимости от соотношения констант в модели (7)–(9) может доминировать сегнетоэлектрическая подсистема (собственные сегнетоэлектрики), либо структурная подсистема (несобственные сегнетоэлектрики). На характер взаимоотношения подсистем, кроме силовых параметров модели может влиять также соотношение между их критическими температурами  $T_C$  и  $T_S$ . Если  $T_C > T_S$ , то при охлаждении раньше наступает сегнетоэлектрический фазовый переход, в силу чего ненулевые компоненты поляризационного параметра порядка  $P_i$  будут оказывать большее воздействие на структурную подсистему, чем наоборот. В этом случае будет реализовываться собственный сегнетоэлектрик. При противоположном неравенстве  $T_C < T_S$  будет реализовываться несобственный сегнетоэлектрик.

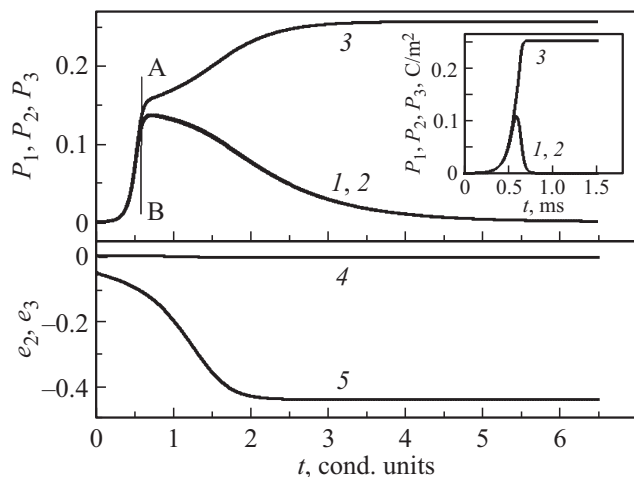
### 3. Смена поляризации электрического момента

Решить аналитически систему уравнений (10) затруднительно. Поэтому ее исследование проводилось численными методами со следующими значениями параметров:  $a_{E0} = 1$ ,  $b_E = 1$ ,  $a_0 = 0.7$ ,  $b = 0.333$ ,  $c = 1$ ,  $D_2 = 0.02$ ,  $T_S = T_C = 150$  К. Равенство критических температур  $T_S$  и  $T_E$  выбрано в рамках гипотезы, что оба типа фазовых переходов, структурный и сегнетоэлектрический не могут происходить раздельно, а только одновременно. Релаксация параметров порядка  $\eta_k$  подчиняется системе эволюционных уравнений типа Ландау–Халатникова [39]:

$$\frac{\partial \eta_k}{\partial t} = -\gamma_k \frac{\partial \Phi}{\partial \eta_k} + f_k(\eta_k), \quad (11)$$

где  $\eta_k$  — переменная, соответствующая для индексов 1, 2, 3 компонентам сегнетоэлектрического параметра порядка  $P_1, P_2, P_3$ , а для индексов 4, 5 — структурным  $e_2, e_3$ ,  $\gamma_k$  — кинетические коэффициенты,  $f_k(\eta_k)$  — функция, моделирующая тепловые флуктуации или шум в форме белого шума.

Выберем начальную температуру чуть ниже критической точки 150 К, так что начальные значения компонент параметров порядка равны  $P_1 = P_2 = P_3 = 0.0001$ ,  $e_2 = 0.005$ ,  $e_3 = -0.05$ , то есть система находится в области притяжения к минимуму 1 на рельефе плотности



**Рис. 2.** Временная релаксация параметров порядка из начального состояния с притяжением к минимуму  $I$  при температуре 140 К. Начальные значения  $P_1 = P_2 = P_3 = 0.0001$ ,  $e_2 = 0.005$ ,  $e_3 = -0.05$ . Здесь  $1, 2, 3$  — компоненты электрических моментов;  $4, 5$  — деформационные параметры порядка  $e_2$  и  $e_3$ . На вставке расчет по модели и параметрам из работы [15].

свободной энергии (рис. 1), и поместим систему в термостат при температуре 140 К (переохлаждение 10 К). Для деформационных параметров порядка релаксация к новому равновесному состоянию протекает монотонно и завершается при значениях  $e_2 = 0$  и  $e_3 = -0.507$  (кривые 4, 5, рис. 2).

Релаксация электрического момента протекает качественно по другому сценарию. Существует некоторый момент времени  $t_{cr}$ , обозначенный прямой АВ на рис. 2, такой, что при  $t < t_{cr}$  все три компоненты вектора поляризации растут, причем сам вектор оказывается направленным по оси третьего порядка (главная диагональ куба элементарной ячейки). При этом в структурной подсистеме уже появляется слабое тетрагональное искажение (кривая 5, рис. 2), которое, однако, еще мало и не может принципиально поменять ориентацию вектора поляризации. При  $t > t_{cr}$  тетрагональное искажение в структурной подсистеме резко нарастает (кривая 5, рис. 2), что приводит уменьшению компонент  $P_2, P_3$  до нулевых значений и к росту  $P_1$  с выходом на некоторое асимптотическое значение (кривые 1–3, рис. 2). Такое поведение свидетельствует о повороте вектора от оси третьего порядка к оси четвертого порядка тетрагональной фазы.

В качестве краткого вывода можно заметить, что независимо от выбора области притяжения к конкретному минимуму при определенных величинах структурного искажения имеет место скачок направления вектора электрического момента от оси третьего порядка к оси четвертого порядка тетрагональной фазы. При этом разные области притяжения соответствуют скачкам к различным осям четвертого порядка [39].

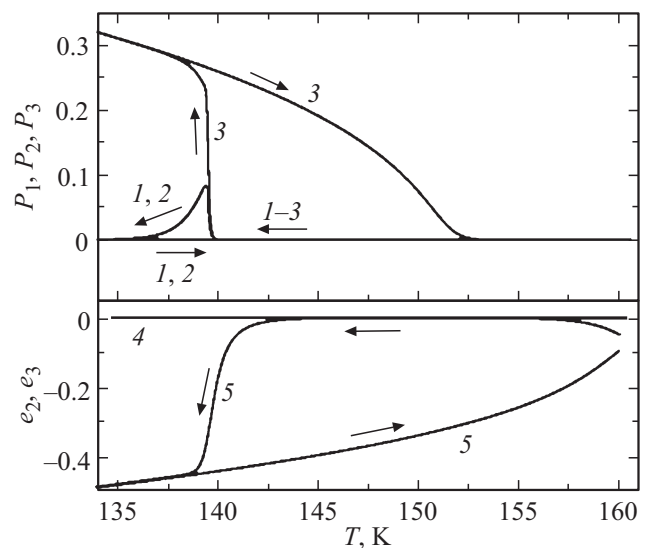
На вставке рис. 2 для сравнения приведены графики кинетики поляризационных параметров порядка  $P_i$  для реального соединения  $\text{BaTiO}_3$ , рассчитанных согласно (11) по модели собственных сегнетоэлектриков (без учета структурной подсистемы) со свободной энергией Гиббса и параметрами, заимствованными из табл. 1 работы [15]. Расчет ограничен областью существования тетрагональной фазы с глубиной заморозки при  $T_c = 393$  К. Как видно, эффект поворота вектора поляризации в процессе релаксации материала здесь также имеет место.

#### 4. Гистерезисные явления

Выше рассматривалась релаксация некоторого материала в изотермических условиях при температуре  $T = 140$  К  $< T_S$ . С целью изучения возможных гистерезисных явлений представляет интерес изучение поведения этого же материала в отсутствие термостата при начальной температуре 160 К с постоянной скоростью охлаждения и нагрева (рис. 3).

Так как исходная температура выше температуры структурного фазового перехода  $T = 160$  К  $> T_S$ , то на начальной стадии охлаждения материал восстанавливает кубическую симметрию с нулевыми значениями всех параметров порядка. Реально структурный переход при данной скорости охлаждения протекает приблизительно при температуре 140 К (кривые 4, 5, рис. 3). Он же провоцирует сегнетоэлектрический переход (кривые 1–3) по сценарию, описанному на рис. 2, то есть, с поворотом вектора поляризации с оси третьего порядка на ось четвертого порядка [40].

При нагревании с ростом температуры величина  $P_3$  монотонно спадает, демонстрируя гистерезис (верхняя



**Рис. 3.** Температурный гистерезис параметров порядка при охлаждении и нагреве со скоростью 1 К/cond.units. Обозначения те же, что на рис. 2.

ветвь кривой 3, рис. 3). При этом одновременно уменьшается степень тетрагонального искажения, также демонстрируя гистерезис (нижняя ветвь кривой 5). Необходимо отметить, что структурный фазовый переход, как с учетом, так и без учета поляризационной подсистемы является переходом первого рода с характерным гистерезисом. В то же время при учете взаимодействия двух подсистем происходит существенное изменение характера поведения поляризационной подсистемы и смена рода фазового перехода, а также появление температурного гистерезиса.

Отметим также, что обратный фазовый переход по электрическому моменту (кривые 1–3, рис. 3) в высокосимметричную фазу с нулевым значением параметра порядка завершается раньше собственно структурного фазового перехода (при температурах  $\sim 153$  и  $160$  К).

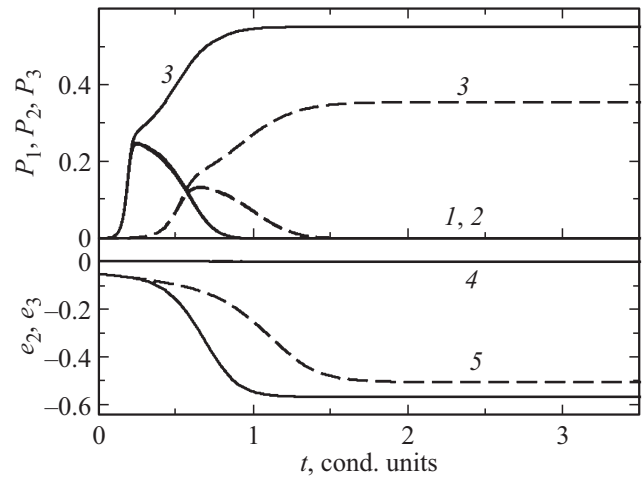
## 5. Кинетика спонтанных электрических моментов при $T_C > T_S$

Предположим, что температура Кюри для электрической подсистемы  $T_C$  выше критической температуры структурного перехода  $T_S$ , например,  $T_S = 150$  К,  $T_C = 175$  К при тех же остальных параметрах. В целом релаксация параметров порядка в этом случае имеет такой же характер, что и при совпадающих критических температурах, но имеются количественные различия (рис. 4). Видно, что достижение равновесного состояния во времени в случае несовпадения критических температур происходит с более высокой скоростью и кривые смещаются влево. Отсюда следует, что изменение характера поведения компонент электрического вектора происходит в более ранний промежуток времени и при большем значении модуля деформации. При этом равновесные значения параметров порядка увеличиваются по абсолютной величине (кривые 3, 5), и, как следствие, растет крутизна соответствующих кривых в области перехода.

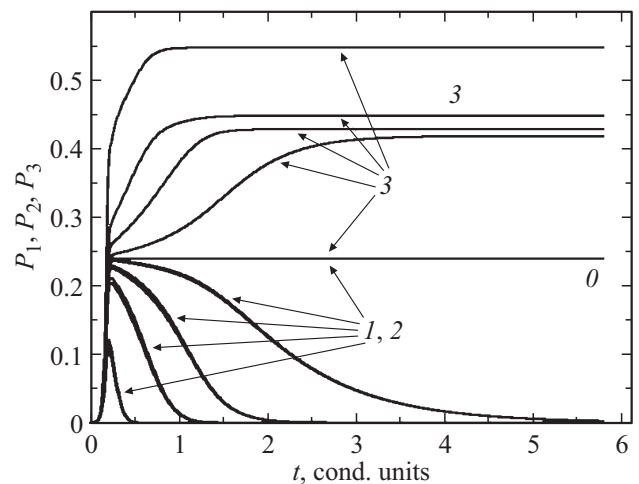
Выше была рассмотрена кинетика протекания фазовых переходов электрической и структурной подсистем при некотором фиксированном уровне взаимодействия между ними  $D_2 = 0.02$ . Представляет интерес рассмотреть вопрос о влиянии параметра  $D_2$ , на характер фазовых переходов отдельно.

## 6. Влияние уровня взаимодействия подсистем

Изучим поведение кривых, описывающих рассмотренный выше фазовый переход, при температуре  $140$  К и значениях параметра  $D_2 = 0, 0.005, 0.02, 0.05, 0.2$ . На рис. 5 показана кинетика компонент сегнетоэлектрического вектора для этих случаев. При  $D_2 = 0$  (гипотетический случай) взаимодействие между подсистемами отсутствует, и каждый переход происходит самостоятельно, т.е. появление тетрагональности в структурной



**Рис. 4.** Релаксация параметров порядка при температуре термостата  $T = 140$  К при различных значениях критических температур  $T_S = 150$  К,  $T_C = 175$  К, (сплошные линии) и  $T_S = T_C = 150$  К (штриховые линии). Обозначения те же, что на рис. 2.



**Рис. 5.** Релаксация компонент спонтанных электрических моментов при температуре  $T = 140$  К при различном уровне взаимодействия:  $D_2 = 0, 0.005, 0.02, 0.05, 0.2$ , для случая  $T_S = T_C = 150$  К. Обозначения те же, что на рис. 2.

подсистеме никак не влияет на модуль и направление вектора момента. В силу этого обстоятельства система по времени практически сразу переходит в стационарное состояние. Эта тенденция показана прямой линией с номером 0 и соответствует чисто сегнетоэлектрическому переходу, что свидетельствует о постоянном направлении электрического вектора вдоль оси третьего порядка куба и об отсутствии эффекта смены поляризации.

Увеличение параметра  $D_2$  приводит к усилению взаимного влияния подсистем. Как видно из рис. 5, увеличение модуля вектора, направленного по оси третьего порядка в начальные моменты времени слабо зависит от величины  $D_2$ . Затем практически одновременно на-

чинается переход в стационарное состояние. Динамика этого перехода существенно зависит от величины  $D_2$ . Чем больше  $D_2$ , тем быстрее достигается стационарное состояние с поворотом вектора поляризации по оси четвертого порядка тетрагональной фазы. При уменьшении значений величины  $D_2$  точки перегиба кривых  $P_1, P_2, P_3$  смещаются вправо, что свидетельствует о достижении равновесия в более поздний момент времени.

## 7. Слабая тетрагональность и смещение критической температуры структурного перехода

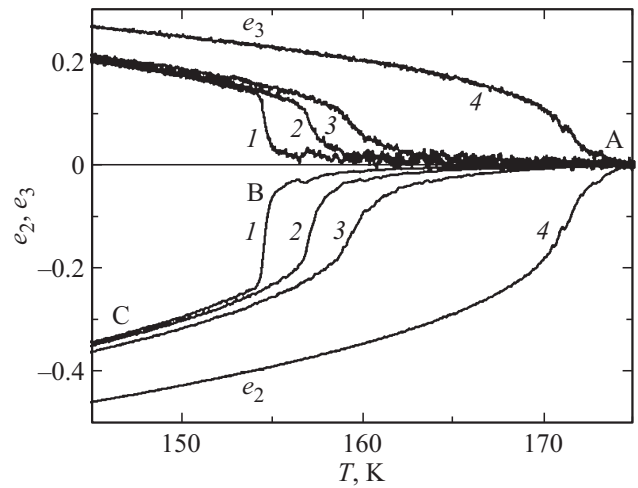
В предыдущем разделе исследовалась временная релаксация перехода в конечное состояние в предположении совпадения температур двух подсистем. Однако, следует ожидать изменений временной тенденции при различных критических температурах (например, при  $T_C = 175$  К и  $T_S = 150$  К). В этом случае, имеет место вынужденный структурный фазовый переход, происходящий под влиянием более высокотемпературного сегнетоэлектрического перехода. Представляет интерес исследовать температурный процесс изменения структурного параметра порядка при таком фазовом переходе (рис. 6).

Для более раннего провоцирования фазового перехода в уравнении (10) учитывались тепловые флуктуации или шумы. Как ясно из рис. 1 все имеющиеся варианты низкосимметричной фазы эквивалентны. Допустим, что система в результате флуктуаций при понижении температуры случайным образом выбрала 3-й вариант низкосимметричной фазы. Следовательно, в этом случае  $e_3 > 0, e_2 < 0$ .

Как указано выше, в случае отсутствия или слабого взаимодействия подсистем, структурный переход является спонтанным и характеризуется резкими изменениями параметра порядка, т.е. в районе фазового перехода соответствующие кривые имеют максимальные по модулю значения первой производной (участок ВС на рис. 6). Видно, что с ростом взаимодействия температурная область перехода становится более сглаженной, что объясняется влиянием отличного от нуля вектора поляризации.

При самом высоком значении параметра  $D_2$  соответствующие кривые сглаживаются настолько, что, фактически, имеет место изменение рода вынужденного фазового перехода с первого на второй. Особенностью этого изменения является увеличение температуры критической точки структурного фазового перехода примерно до 168 К. На основании вышеизложенного можно предположить (в будущем еще предстоит проверить) сближение при росте величины взаимодействия двух подсистем  $D_2$  температур обоих фазовых переходов и в пределе их совпадение.

В заключение отметим, что слабую тетрагональность можно использовать, как малый параметр. В этом



**Рис. 6.** Температурные зависимости параметров порядка  $e_2, e_3$  в процессе охлаждения со скоростью 1 K/cond.units. от температуры  $T = 176$  К для случая  $T_C = 175$  К,  $T_S = 150$  К. Кривые пронумерованы в порядке возрастания параметра  $D_2$ : 1 — 0.01, 2 — 0.02, 3 — 0.04, 4 — 0.2.

случае, оставляя в (10 а,b) самую низшую степень структурного параметра порядка выразим  $e_2$  и  $e_3$  через поляризационные параметры порядка

$$e_2 = -\frac{D_2}{a} \frac{1}{\sqrt{2}} (P_1^2 - P_2^2), \quad e_3 = -\frac{D_2}{a} \frac{1}{\sqrt{6}} (2P_3^2 - P_1^2 - P_2^2). \quad (12)$$

Плотность свободной энергии (7) в этом приближении преобразуется к виду

$$\Phi = \Phi_0 - \frac{D_2^2}{a} (P_1^4 + P_2^4 + P_3^4 - P_1^2 P_2^2 - P_1^2 P_3^2 - P_2^2 P_3^2) + \frac{1}{2} a_E P^2 + \frac{1}{4} b_E P^4. \quad (13)$$

За исключением старшей степени по параметру порядка уравнение (13) совпадает с уравнением Девоншира (2), если положить

$$\xi_{11} = 4 \left( b_E - \frac{D_2^2}{a} \right), \quad \xi_{12} = b_E + 2 \frac{D_2^2}{a}. \quad (14)$$

Отрицательные значения коэффициента  $\xi_{11}$  при всех положительных остальных коэффициентах соответствуют устойчивому существованию тетрагональной фазы [11].

Таким образом, фазовые переходы в собственных сегнетоэлектриках без всякого ущерба могут быть описаны в терминах электрической поляризации. Сопровождающие их изменения симметрии и деформации кристаллической решетки в этом случае являются эффектом второго порядка малости и могут быть выражены явно в виде (12) (см. также формулы (9.6) в работе [11]).

## 8. Заключение

Таким образом, в терминах деформационного и электрического параметров порядка развита феноменологическая теория фазовых переходов в структурной и сегнетоэлектрической подсистемах, один из которых благодаря взаимодействию является вынужденным. Теория касается материалов, испытывающих при таких переходах тетрагональные искажения.

Обнаружено явление скачкообразного изменение направления электрической поляризации на начальной стадии релаксации системы с оси третьего порядка на направление оси четвертого порядка. Этот эффект усиливается при увеличении разности критических температур собственно сегнетоэлектрического перехода и структурного перехода. При малом значении константы взаимодействия  $D_2$  оба рассматриваемых перехода совершаются в разные моменты времени. При этом основным является электрический переход, который вызывает вынужденные слабые тетрагональные искажения структурной подсистемы,

При больших значениях константы  $D_2$  структурный переход размывается, и температурный интервал перехода растет. Можно ожидать, что в пределе очень сильных взаимодействий температуры обоих фазовых переходов совпадут, а характер структурного фазового перехода изменится с первого на почти второй.

При циклическом охлаждении-нагреве обнаружено явление гистерезиса, как по структурному, так и по электрическому параметру порядка. Показано, что эффект скачкообразного изменения поляризации электрических моментов имеет место только на стадии охлаждения материала. При нагреве же электрический момент сохраняет поляризацию вдоль оси четвертого порядка и плавно обращается в нуль при высоких температурах. При этом показано, что при охлаждении продолжительность скачка изменения поляризации от направления главной диагонали на направление одной из сторон куба элементарной ячейки обратно пропорционально константе взаимодействия  $D_2$ .

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Госбюджетного проекта НИР „Формирование структуры и свойств перспективных многофункциональных материалов“ (2019–2025).

### Список литературы

[1] А.Е. Панич, Т.Г. Левина. Физика сегнетоэлектрической керамики. Министерство образования РФ, Ростовский государственный университет, Ростов-на-Дону (2002). 45 с.

- [2] О.С. Сироткин, Т.Б. Татаринцева, И.А. Женжурист. Проводниковые, полупроводниковые, диэлектрические и магнитные материалы: учебное пособие. Казанский государственный энергетический университет, Казань (2017). 352 с.
- [3] С.Г. Джабаров. Успехи физ. мет. **16**, 329 (2015).
- [4] A.N. Vasil'ev, A.D. Bozhko, V.V. Khovailo, I.E. Dikshstein, V.G. Shavrov, V.D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, J. Tani. Phys. Rev. B **59**, 1113 (1999).
- [5] А.Д. Божко, А.Н. Васильев, В.В. Ховайло, И.Е. Дикштейн, В.В. Коледов, С.М. Селецкий, А.А. Тулайкова, А.А. Черечукин, В.Г. Шавров, В.Д. Бучельников. ЖЭТФ **115**, 5, 1740 (1999).
- [6] В.Д. Бучельников, А.Т. Заяк, А.Н. Васильев, Д.Л. Далидович, В.Г. Шавров, Т. Такаги, В.В. Ховайло. ЖЭТФ **119**, 6, 1166 (2001).
- [7] В.Д. Гинзбург. ЖЭТФ, **15**, 739 (1945).
- [8] В.Д. Гинзбург. ЖЭТФ, **19**, 36 (1949).
- [9] В.Д. Гинзбург. УФН, **38**, 4, 490 (1949).
- [10] Т.А. Трюхан, Е.В. Стукова, С.В. Барышников. Физика и электроника **12**, 4, 97 (2010).
- [11] A.F. Devonshire. Phil. Mag. **40**, 1040 (1949).
- [12] В.Д. Гинзбург. УФН, **171**, 10, 1091 (2001).
- [13] А.П. Леванюк, Д.Г. Санников. УФН, **112**, 4, 561 (1974).
- [14] И.С. Рез, Ю.М. Поплавко, Диэлектрики. Основные свойства применения в электронике. Радио и связь, М. (1989). 288 с.
- [15] A.J. Bell, L.E. Cross. Ferroelectrics **59**, 197 (1984).
- [16] Y.L. Li, L.E. Cross, L.Q. Chen. J. Appl. Phys. **98**, 064101 (2005).
- [17] J.J. Wang, P. P. Wu, X. Q. Ma, L. Q. Chen. J. Appl. Phys. **108**, 114105 (2010).
- [18] В.Л. Инденбом. Кристаллография **5**, 115 (1960).
- [19] В.Л. Инденбом. Известия АН СССР, сер. Физическая **24**, 1180 (1960).
- [20] А.П. Леванюк, Д.Г. Санников. ЖЭТФ **55**, 1, 256 (1968).
- [21] А.П. Леванюк, Д.Г. Санников. Письма ЖЭТФ **11**, 68 (1970).
- [22] V. Dvorak. Phys. Stat. Sol. B **46**, 763 (1971).
- [23] Ю.М. Гуфан, Е.С. Ларин. ФТТ **22**, 2, 463 (1980).
- [24] E.V. Balashova, A.K. Tagantsev. Phys. Rev. B **48**, 14, 9979 (1993).
- [25] J. Holakovsky. Phys. Status Solidi B **56**, 615 (1973).
- [26] М.А. Анисимов, Ж. В. Городецкий, В. М. Запрудский. УФН, **133**, 103 (1981).
- [27] А.К. Раджабов, Е.В. Чарная, В. Mroz, C. Tien, Z. Tylczynski, C.-S. Wur. ФТТ **46**, 4, 754 (2004).
- [28] V.I. Torgashev, V.B. Shirokov, A.S. Prokhorov, L.A. Shuvalov. Crystallogr. Rep. **50**, 4, 689 (2005).
- [29] E.P. Smirnova, A.V. Sotnikov, O.E. Kyvatkovskii, M. Weinhacht, V.V. Lemanov. J. Appl. Phys. **114**, 084116 (2007).
- [30] Е.В. Балашова, В.В. Леманов, Г.А. Панкова. ФТТ **49**, 2, 331 (2007).
- [31] P. Toledano, V. Carolus, M. Hudl, Th. Lottermoser, D.D. Khatyavin, S.A. Ivanov, M. Fiebig. Phys. Rev. B **85**, 214439 (2012).
- [32] R.G. Burkovsky, A.K. Tagantsev, K. Vaideeswaran, N. Setter, S.B. Vakhrushev, A.V. Filimonov, A. Shaganov, D. Andronikova, A.I. Rudskoy, A.Q.R. Baron, H. Uchiyama, D. Chernikov, Z. Ujma, K. Roleder, A. Majchrowski, Jae-Hyeon Ko. Phys. Rev. B **90**, 144301 (2014).

- [33] Ph. Chosez, J. Junquera. *Annu. Rev. Condensed Matter Phys.* **13**, 325-24 (2022).
- [34] С.В. Павлов. *Вестник Московского университета.* **79**, 3, 2430501 (2024).
- [35] Ю.А. Изюмов, В.Н. Сыромятников. *Фазовые переходы и симметрия кристаллов.* Наука, М. (1984). 247 с.
- [36] М.А. Fradkin. *Phys. Rev. B* **50**, 22, 326 (1994).
- [37] Г.А. Смоленский, Н.Н. Крайник. *УФН.* **97**, 4, 657 (1969).
- [38] В.Г. Вакс, В.И. Зиненко, В.Е. Шнейдер. *УФН* **141**, 4, 629 (1983).
- [39] Л.С. Метлов, *ФТВД* **33**, 3, 5 (2023).
- [40] Л.С. Метлов, *ФТВД* **34**, 1, 16 (2024).

*Редактор А.Н. Смирнов*