

ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДУ І РОДУ В МОНО- І ПОЛІДОМЕННИХ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ КРИСТАЛАХ

А.А. Горват, Д.І. Кайци, Ю.С. Наконечний

Ужгородський державний університет, 294000, Ужгород, вул. Волошина, 54

Показано, що у полідоменних кристалах доменні стінки можуть служити додатковими зародками нової фази, що приводить до підвищення 'ступені парафазності' полідоменного кристалу у порівнянні з монодоменим та виникнення різниці між температурами фазового переходу таких кристалів.

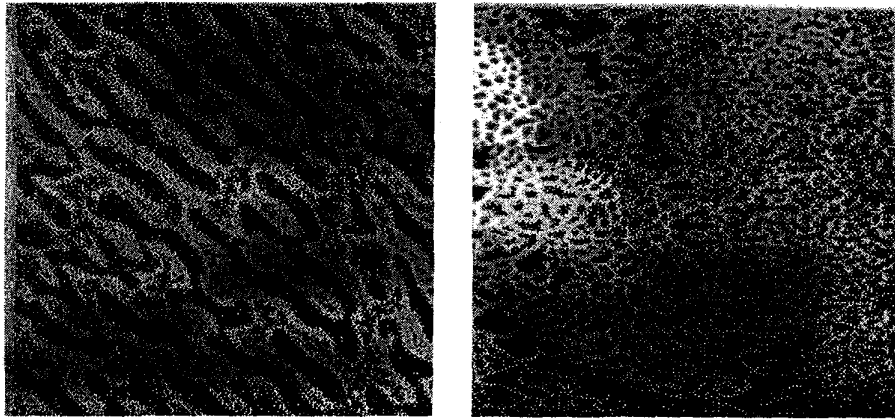
Характерною особливістю всіх сегнетоелектричних кристалів, як фероактивних матеріалів в цілому, є те, що в сегнетоелектричній фазі вони розбиваються на домени – області з орієнтованими по різним напрямкам векторами спонтанної поляризації. Границі розділу доменів представляють собою порушення періодичності кристалічної ґратки, і тому є дефектами, властивими всім сегнетоелектричним кристалом. Управління доменною структурою за допомогою зовнішніх дій відкриває можливість зміни параметрів сегнетоелектрика. Ці фактори обумовлюють необхідність дослідження різних фізичних властивостей, зокрема доменної структури сегнетоелектричного кристалу. Метою цієї роботи було дослідження впливу стану доменної структури на сегнетоелектричний фазовий перехід 1-го роду в кристалах SbSJ.

Результати досліджень доменної структури монокристалів SbSJ методами травлення, зарядженого порошка і електронної мікроскопії приведені у роботах [1,2]. У них, а також у наших дослідженнях [3] встановлено, що двійникові полідоменні конфігурації SbSJ складаються з доменів, що мають в площині (001) еліптичний або лінзовидний переріз і границі паралельні полярній осі c . Часто зустрічаються конфігурації, у яких у матрицю однієї компоненти включені еліптичні домени другої компоненти (мал.1,а), трохи витягнуті вздовж напрямку (010). Розміри по осям a і b рівні відповідно 3-5 і 5-20 мкм. Нерідко зустрічаються більш складні форми доменів, границі яких вигнуті. Складний рельєф доменних границь виникає внаслідок злиття сусідніх доменів на окремих ділянках. У напрямку осі c розміри доменів визначаються в основному розмірами кри-

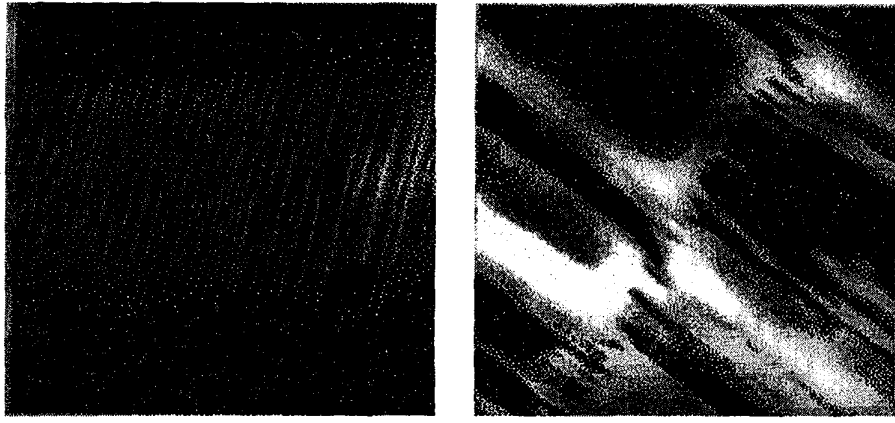
сталу, у місцях з підвищеною густиною дислокацій і включень виникають вкорочені домени, які залишаються замкнутими у об'ємі кристалу. Ці домени так, як і циліндричні, витягнуті вздовж осі c . Крім того, у SbSJ знайдено клиновидні домени (мал.1, б), границі яких розташовані під кутом до сегнетоелектричної осі i , тому, виклинюються на гранях вертикального пояса $\{hko\}$. Вони утворюються, як правило, у місцях скупчення дислокацій і часто прилягають до двійникових границь і шарів росту. Клиновидні домени найбільш стійкі до дії зовнішнього електричного поля і зникають тільки після тривалої витримки зразка у параелектричній фазі. У центрі кристалу домени, як правило, мілкі і мають сильно розвинуту поверхню. Края ж бокових граней часто представляють собою монодомений блок шириною до 100 мкм або чередування двійникових блоків.

Дослідження доменної структури сегнетоелектрика SbSJ показують, що у ньому є велика різноманітність доменних границь, але переважно це циліндричні границі з поверхнями, паралельними осі c . Ці доменні границі мають досить сильно розвинуту поверхню, і можна очікувати, що саме вони дають суттєвий вклад у діелектричну проникливість полідоменного кристалу нижче сегнетоелектричного фазового переходу.

При пониженні температури нижче T_c у кожному домені проходить зміщення відносно центру мас атомів комірки, як іонів сурьми і сірки, так і йоду [4]. Найбільшого зміщення $\approx 0,015$ нм при 100К зазнають іони Sb, а найменшого S, причому напрямок зміщення сурьми протилежний напрямку зміщення S і J.



а



б

Мал.1. Домени у кристалі SbSI.

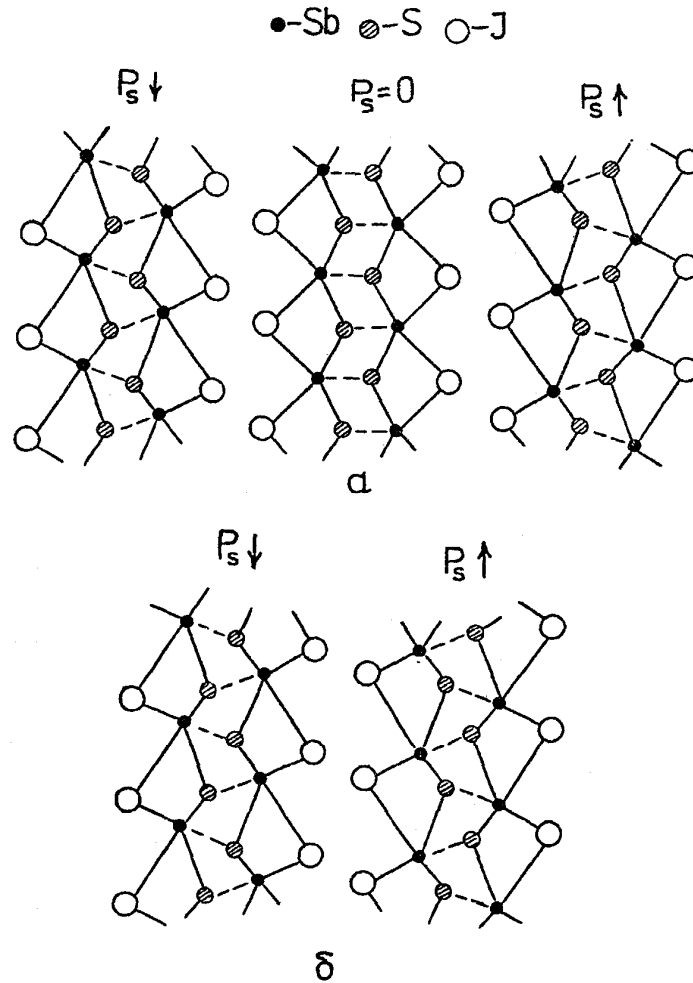
У граничному шарі, що розділяє два домена з різними напрямками вектора спонтанної поляризації, проходить поступове спотворення періодичної ґратки кристалу. У середині граничного шару повинна виконуватися умова $P=0$, яка як показано на мал.2.а, при широкій доменній границі поблизу температури сегнетоелектричного фазового переходу відповідає незміщеним положенням іонів Sb , S і J . Іншими словами, область границі, що розділяє два домени з протилежними векторами P_S , можна розглядати як тонкий шар “парафази”.

Доменна структура кристалу впливає на кінетику фазового переходу. Відомо [5], що процес фазового переходу проходить шляхом зародження центрів нової фази і подальшого їх розростання. Центрами нової фази можуть служити сторонні

частинки, дефекти, а в полідоменних кристалах області доменних границь, де $P=0$, тобто доменні стінки можна розглядати як своєрідні зародки парафази у сегнетоелектричній області.

Розглянемо якісно можливість оцінки “ступені парафазності” кристалу на момент часу t , відраховуючи його від початку процесу неізотермічного фазового переходу (тобто переходу, що здійснюється при неперервній зміні температури з постійною швидкістю b).

Припустимо, що швидкість зміни $\frac{\partial \varphi}{\partial t}$ відносного об’єму φ парафази пропорційна відносній кількості сегнетофази, рівній $1-\varphi$. Тоді справедливим буде наступне рівняння



Мал.2. Схематичне зображення розташування атомів у доменній границі кристалу SbS₂ вище (а) і нижче (б) температури заморожування доменної структури.

$$\frac{d\phi}{dt} = k_t(1 - \phi), \quad (1)$$

розв'язок якого має вигляд

$$\phi = 1 - \phi_0 \exp\left[-\int_0^{\tau} k_t(T) dT\right], \quad (2)$$

де $k_t(T)$ - константа швидкості фазового переходу при температурі T . Природньо припустити, що величина $k_t(T)$ пропорційна кількості $M(T)$ зародків нової фази, здатних до росту, і швидкості їх розроста-
А саме,

$$\phi_m = 1 - \phi_0 \exp\left\{-\frac{1}{b} \int_{E_0}^T M(T) v(T) dT\right\}, \quad (3)$$

$$\phi_p = 1 - \phi_0 \exp\left\{-\frac{1}{b} \int_{T_0}^T [M(T) + N^*] v(T) dT\right\} = 1 - \phi_m \exp\left\{-\frac{1}{b} \int_{T_0}^T N^* v(T) dT\right\}. \quad (4)$$

стання $v(T)$. У гомогенному середовищі (монодомений кристал) M є функцією, що сильно залежить від перенагріву $M=f(T-T_0)$. У полідоменому ж кристалі до M слід додати кількість N^* вже наявних зародків - доменних границь. Тому ступінь парафазності ϕ при нагріванні полі- і монодоменого кристалу до моменту часу t і відповідно температурі $T=T_0+bt$, де b - лінійна швидкість зміни температури, будуть різними.

Індекси m і p відносяться до моно- і полідоменного кристалу відповідно. Поскільки

$$\exp\left\{-\frac{1}{b} \int_{T_0}^T N^* v(T) dT\right\} \leq 1, \quad (5)$$

то при нагріванні кристалу з однаковою швидкістю b $\varphi_p > \varphi_m$, тобто полідоменний зразок при деякій температурі T буде "більш парафазним", ніж монодоменний, або ж одинакова "ступінь парафазності" φ у полідоменному кристалі буде досягатися при трохи меншій температурі, ніж у монодоменному. Звідси слідує, що максимум на залежності $\varepsilon^*(T)$, знятий при неперервній зміні температури, у полідоменних кристалах повинен спостерігатися при дещо менших температурах, ніж у монодоменних.

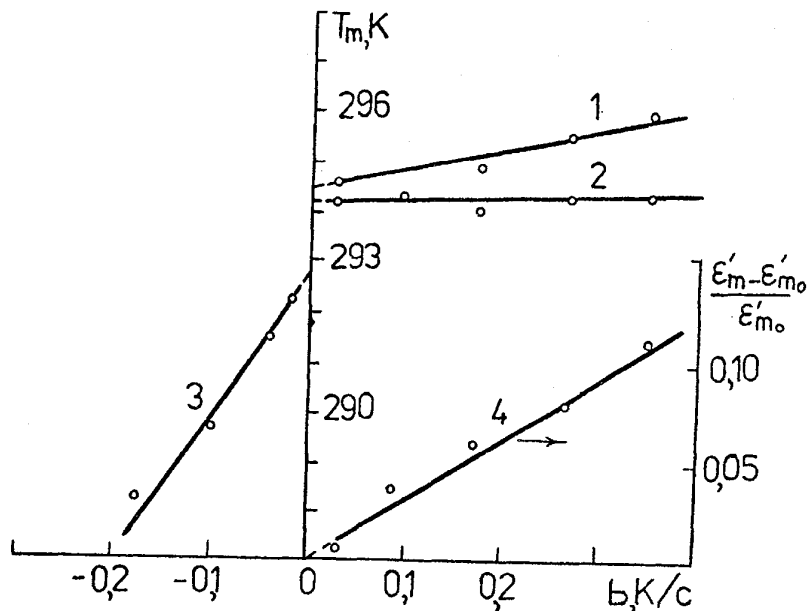
На мал.3 зображено залежність температурного положення максимуму кривої $\varepsilon'(T)$ від швидкості зміни температури для полі- (2,3) і монодоменного (1) кристалу. Як видно, при нагріванні для полідоменних кристалів значення T_ε майже постійне, в той час як монодоменні зразки допускають деякий перегрів. Це означає, що у полідоменному

кристалі фазовий перехід проходить за рахунок розростання наявних зародків нової фази – доменних границь, а процесами зародження останніх можна нехтувати. Інша ситуація має місце у монодоменному кристалі, у якому визначальну роль відіграє саме зародкоутворення і подальший ріст парафази.

При охолодженні фазовий перехід проходить шляхом гетерогенного зародження сегнетофази, зародків якої у парафазі немає, і тому проходить зміщення T_ε при збільшенні швидкості зміни температури.

Екстраполяція ліній 1 і 2 мал.3 до нульової швидкості зміни температури дає різницю ΔT_c , обумовлену вкладом кореляційної енергії у термодинамічний потенціал кристалу.

Лінія 4 на мал.3 показує залежність значення максимуму ε' і ε'' монодоменного кристалу від швидкості зміни температури b . З ростом b значення ε_{max}' і ε_{max}'' збільшуються, що свідчить про флуктуаційний характер фазового переходу.



Мал.3. Залежність температури максимуму кривої $\varepsilon'(T)$ від швидкості зміни температури для моно- (1) і полідоменного (2,3) кристалу; 4-відносна зміна максимального значення ε' .

Різка відміна у нахилах кривих 1 і 3 мал.3, що відповідають нагрівню(1) і охолодженню (3) полідоменного кристалу, свідчить про те, що при фазовому переході переохолоджений стан є відносно більш стабільним, ніж перегріта фаза. Цей ефект легко пояснюється виходячи з термодинамічної теорії.

Метабільні стани будуть тим більш нестійкими, чим більша “рушійна сила фазового перетворення” $\Delta\Phi_1$. Але для реалізації фазового переходу система повинна перебороти бар’єр $\Delta\Phi_2$. Час релаксації τ системи до рівноважного значення

$$\tau \sim \exp\left(-\frac{\Delta\Phi_1}{kT}\right) \exp\left(\frac{\Delta\Phi_2}{kT}\right).$$

Розрахунки величини $\Delta\Phi_1$ і $\Delta\Phi_2$ із термодинамічної теорії для SbSI показують, що рушійна сила фазового переходу,

як при перегріві, так і при охолодженні, наприклад на 2К, приблизно однакова і рівна $1.25 \cdot 10^4$ Дж/м³, в той же час бар’єр істотно менший у випадку перегрітого стану ($\Delta\Phi^a \cong 10^3$ Дж/м³, $\Delta\Phi^c \cong 4 \cdot 10$ Дж/м³), тому він менш стабільний.

Таким чином з’ясовано, що у полідоменних кристалах доменні границі можуть служити додатковими зародками нової фази, що в свою чергу впливає на кінетику фазового переходу, а саме приводить до підвищення “ступені парафазності” полідоменного кристалу у порівнянні з монодоменним і виникнення різниці між температурами фазового переходу, визначеними із максимумів температурної залежності діелектричної проникливості, у моно- і полідоменних кристалах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Задорожная Л.А., Ляховицкая В.А., Беяев Л.М. Кристаллография, 1973, т.18, вып.3, с.579-583.
2. Клия М.О., Ляховицкая В.А. Кристаллография, 1970, т.15, вып.1, с.75-79.
3. Наконечный Ю.С., Горват А.А., Ляховицкая В.А., и др. Кристаллография, 1978, т.24, вып.4, с.793-797.
4. Itoh K., Matsunaga H.A. Z. Kristalljgr., 1980, v.152, №2, p.309-315.
5. Руммер Ю.Б., Рывкин М.С. Термодинамика, статистическая физика и кинематика.- М., Наука, 1977,-551с.

FEATURES OF FIRST ORDER PHASE TRANSITIONS KINETICS IN MONO- AND POLYDOMAIN FERROELECTRICS

A.A.Horvat, D.I.Kaynts, Yur.S.Nakonechnyi

Uzhgorod State University, Uzhgorod, 54 Voloshin str. 294000

It is shown that in polydomain crystals domain walls can be additional centers of a new phase, brings to increasing of a “paraphase range” of polydomain crystals comparison with monodomain crystals and appearing differences between phase transition temperatures.