

PACS: 62.50.+p, 64.60.Cn, 64.60.Mu, 64.70.Kb, 77.80.Dj

О.Ю. Мазур, Л.И. Стефанович

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА КИНЕТИКУ УПОРЯДОЧЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ПЕРВОГО РОДА

Институт физики горных процессов НАН Украины

Статья поступила в редакцию 28 сентября 2016 года

В рамках феноменологической модели Гинзбурга–Ландау на примере сегнетоэлектриков, испытывающих фазовые переходы первого рода, типа нитрата калия KNO_3 и сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$ рассмотрена кинетика формирования доменной структуры в слабом квазистационарном внешнем электрическом поле под влиянием гидростатического давления. Анализ кинетики упорядочения системы на всех его стадиях проведен с помощью численных методов ввиду нелинейности полученных уравнений. Эволюционные кривые для среднего значения параметра дальнего порядка и его дисперсии показывают, что наложение на систему электрического поля и гидростатического давления стабилизирует неоднородность структуры, сформировавшуюся в процессе закалки. Показано, что при некоторых значениях управляющих параметров возможно формирование неравновесных полидоменных структур асимметричного вида.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, кинетика, параметр порядка, гидростатическое давление, электрическое поле, монодоменная структура, полидоменная структура, эволюционные кривые

У рамках феноменологічної моделі Гінзбурга–Ландау на прикладі сегнетоелектриків, що зазнають фазові переходи першого роду, типу нітрату калія KNO_3 та сульфату амонію $(NH_4)_2SO_4$ розглянуто динаміку формування доменної структури у слабкому квазістаціонарному зовнішньому електричному полі під впливом гідростатичного тиску. Аналіз кінетики упорядкування системи на всіх його стадіях проведено за допомогою чисельних методів на увазі нелінійності отриманих рівнянь. Еволюційні криві для середнього значення параметра далекого порядку та його дисперсії показують, що накладення на систему електричного поля й гідростатичного тиску стабілізує неоднорідність структури, що сформувалася в процесі загартування. Показано, що при деяких значеннях керуючих параметрів можливе формування нерівноважних полідоменних структур асиметричного вигляду.

Ключові слова: сегнетоелектрик, кінетика, параметр порядку, гідростатичний тиск, електричне поле, монодоменна структура, полідоменна структура, еволюційні криві

1. Введение

Определение закономерностей формирования физических свойств сегнетоэлектрических кристаллов и возможность управления ими, используя внешние воздействия, являются важной проблемой материаловедения сегнетоэлектриков. Разработка практических методов формирования стабильных доменных структур различного типа существенно расширяет область использования сегнетоэлектрических кристаллов, особенно при создании сегнетокерамических и нанокompозитных материалов, получивших широкое применение в электронике, технике, биотехнологии и медицине [1–5]. Поэтому в настоящее время большое внимание уделяется исследованию кинетического аспекта упорядочения сегнетоэлектриков [6–8]. Кроме того, изучение их кинетических особенностей вблизи температуры упорядочения позволяет ответить на многие фундаментальные вопросы физики конденсированного состояния в сильнонеравновесных системах.

Ранее авторами была исследована кинетика упорядочения 180°-ной доменной структуры в собственных сегнетоэлектриках типа триглицинсульфата, испытывающих фазовый переход второго рода типа порядок-беспорядок [9] под влиянием гидростатического давления. Было обнаружено наличие метастабильных фаз и показано, что слабое механическое воздействие способствует установлению термодинамически стабильной полидоменной структуры с результирующей нулевой средней поляризацией. Но в вышеуказанных системах большое давление, наложенное на образец в процессе релаксации, разрушает сформировавшуюся закалочную неоднородность поляризации, приводя к монодоменному упорядочению.

Исследованию сегнетоэлектриков, испытывающих фазовые переходы первого рода типа порядок-беспорядок, посвящено немало работ. К примеру, в [10] экспериментально изучался сдвиг температур Кюри и Нееля в широком диапазоне давлений в кристаллах нитрита натрия NaNO_2 . Достаточно хорошо исследованы особенности поведения доменной структуры кристалла нитрата калия KNO_3 при прохождении через точку фазового перехода при высоких давлениях [11–13]. Показано, что с ростом давления повышается и температура упорядочения, а также вычислен барический коэффициент $\gamma = dT/dp = 220 \text{ K/GPa}$. В работе [14] авторы экспериментально применяли термическое и гидростатическое воздействие для целенаправленного изменения свойств кристалла KNO_3 и показали возможность закалки отдельных метастабильных областей.

Относительно давно были открыты сегнетоэлектрические свойства у кристалла сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [15], спонтанная поляризация которого возникает при температуре $T_C^{(0)} = 223 \text{ K}$, однако ввиду сложности кристаллической решетки этот сегнетоэлектрик исследован недостаточно. Это один из немногих сегнетоэлектрических кристаллов, испытывающих фазовые переходы первого рода типа порядок-беспорядок. В работе [16] изучены

структурные изменения в сульфате аммония под влиянием механических напряжений и экспериментально установлен линейный сдвиг температуры упорядочения в сторону уменьшения при повышении гидростатического давления: $\gamma = dT/dp = -41 \text{ K/GPa}$. Как видим, в данных работах исследование сегнетоэлектрических кристаллов под влиянием механических напряжений проводилось с целью изучения их статических свойств. Вопросы кинетики упорядочения доменной структуры вблизи температуры фазового перехода рассмотрены не были.

Цель настоящей работы – проследить процесс эволюции доменной структуры сегнетоэлектриков к состоянию термодинамического равновесия в условиях быстрой закалки при барических и полевых воздействиях, а также проанализировать, какое влияние гидростатическое давление оказывает на формирование стабильных и метастабильных структур. Ранее в работе [17] было показано, если на сегнетоэлектрик, испытывающий фазовый переход первого рода, накладывать только закалочное электрическое поле, то в этом случае может быть реализован лишь монодоменный тип упорядочения. Поэтому представляет интерес исследовать сегнетоэлектрики с разными знаками коэффициента сжимаемости при одновременном воздействии гидростатического давления и электрического поля, наложенного во время релаксации доменной структуры к термодинамическому равновесию.

2. Постановка задачи

Рассмотрим ситуацию, когда в результате быстрого охлаждения сегнетоэлектрический кристалл переводится из высокотемпературной области, где он находился в параэлектрической фазе, в низкотемпературную, где эта фаза становится термодинамически неустойчивой. В результате такой закалки кристалл оказывается в состоянии, далеком от термодинамического равновесия, и стремится эволюционировать так, чтобы перейти из неупорядоченного состояния в упорядоченное, формируя пространственные области, содержащие сегнетофазу. Суть этого процесса сводится к тому, что уже на ранних стадиях упорядочения по окончании релаксации ближнего порядка в разных областях кристалла спонтанно возникают малые области с отличной от нуля поляризацией $\pm P_z$, называемые 180° -ми сегнетоэлектрическими доменами. При фазовых переходах первого рода их пространственный размер обычно много больше параметра решетки. Поскольку зародившиеся упорядоченные области являются термодинамически неравновесными, характер их упорядочения зависит не только от предыстории закалки образца, но и от внешних воздействий, которые накладываются на образец после ее окончания. Это свойство оказывается чрезвычайно важным на практике, поскольку, варьируя на стадии релаксации величину одного или нескольких управляющих параметров (таких, например, как электрическое поле или гидростатическое давление), можно изменять характер упорядочения и получать необходимую на практике доменную структуру.

Для теоретического описания изменений, происходящих в системе после прохождения через точку фазового перехода типа порядок-беспорядок, вводят одну или несколько величин, называемых параметрами порядка π_i . Применительно к сегнетоэлектрическому фазовому переходу в качестве параметра порядка может быть выбрана проекция вектора спонтанной поляризации на одно из кристаллографических направлений ($\pi_i = \pm P_z$).

Ранее нами была изучена кинетика релаксации сегнетоэлектрической системы, испытывающей фазовый переход второго рода под влиянием гидростатического давления [9]. При этом рассматривалась ситуация, когда слабое однородное квазистационарное электрическое поле накладывалось на систему только в процессе закалки, т.е. создавались предпосылки для формирования зародышей доменов с поляризацией вдоль поля. Дальнейшая релаксация происходила только под влиянием гидростатического давления. В данной работе мы рассмотрим ситуацию, когда электрическое поле налагается на кристалл не только в процессе закалки, но и по ее окончании. Помимо этого по завершении закалки на кристалл накладывается гидростатическое давление. Изучим, как влияют вышеупомянутые управляющие параметры на характер сегнетоэлектрического упорядочения системы.

3. Общее описание модели

Исследование кинетики формирования сегнетоэлектрических доменов целесообразно проводить при всестороннем (гидростатическом) давлении, так как это существенно упрощает интерпретацию результатов и позволяет использовать значительно бóльшие давления без разрушения кристалла.

В рамках феноменологического подхода изменение температуры фазового перехода с ростом давления в линейном приближении можно представить в виде

$$T_C(p) = T_C^{(0)} + \gamma p, \quad (1)$$

где $\gamma = (\partial T_C / \partial p)|_{p=0}$ – барический коэффициент температуры Кюри, $T_C^{(0)}$ – температура Кюри сегнетоэлектрика в отсутствие давления, т.е. при $p = 0$. В кристаллах нитрата калия барический коэффициент положителен. Выражение (1) удобно представить в виде

$$T_C(p) = T_C^{(0)} \left(1 + \frac{p}{\tilde{p}} \right), \quad (2)$$

где

$$\tilde{p} = \frac{T_C^{(0)}}{(\partial T_C / \partial p)|_{p=0}} \quad (3)$$

– некоторое внутреннее характерное давление, связанное с коэффициентом сжимаемости кристалла $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)$. Поскольку слишком большое давление может разрушить кристалл, будем проводить исследование при малых значениях p , когда выполняется неравенство $p \ll \tilde{p}$. В зависимости от соотношения величин и знаков упругих характеристик кристалла гидростатическое давление может как повышать, так и понижать температуру фазового перехода. В случае кристаллов KNO_3 под давлением наблюдается увеличение температуры Кюри с положительным барическим коэффициентом. Повышение температуры Кюри с ростом давления в этих сегнетоэлектриках благоприятствует сохранению сегнетофазы [18] и может быть приписано увеличению энергии диполь-дипольного взаимодействия за счет уменьшения расстояния между диполями. Это предсказывается моделью Изинга для фиксированных диполей [19]. В случае кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, у которых барический коэффициент температуры отрицателен [16], температура упорядочения соответствует выражению

$$T_C(p) = T_C^{(0)} \left(1 - \frac{p}{|\tilde{p}|} \right), \quad (4)$$

т.е. всестороннее сжатие будет сдвигать температуру Кюри в область более низких температур.

Как и в работе [17], для описания процесса упорядочения будем использовать термодинамический потенциал системы в виде функционала Гинзбурга–Ландау

$$\Phi_p = \int \left[T_C^{(0)} \left(-\frac{A(p)}{2} P_z^2 - \frac{B(p)}{4} P_z^4 + \frac{C}{6} P_z^6 \right) + \frac{1}{2} D (\nabla P_z)^2 - P_z E_z \right] dV, \quad (5)$$

где P_z , E_z – компоненты векторов поляризации \mathbf{P} и электрического поля \mathbf{E} вдоль полярной оси кристалла z . Наиболее существенную часть зависимости термодинамического потенциала Φ_p от давления p в линейном приближении содержат два безразмерных параметра, а именно: параметр закалки $A(p) = \alpha (T_C(p) - T) / T_C^{(0)}$, описывающий близость температуры T , до которой охлажден образец, к температуре упорядочения $T_C(p)$, а также параметр $B(p) = \beta (1 - p/p_{cr})$, характеризующий близость наложенного на систему гидростатического давления p к трикритическому давлению p_{cr} сегнетоэлектрического кристалла. Для простоты внешнее электрическое поле \mathbf{E} предполагается однородным, а поляризация \mathbf{P} может иметь любую пространственную неоднородность. Здесь и всюду в дальнейшем для температуры будем использовать энергетические единицы, полагая, что постоянная Больцмана $k_B = 1$. Динамику такой системы в изотермических условиях с учетом нало-

женного давления также можно описать с помощью уравнения Ландау–Халатникова [20]:

$$\frac{\partial \pi}{\partial t} = -\gamma \frac{\delta \Phi_p}{\delta \pi}, \quad (6)$$

где $\pi = P_z/P_0$ – безразмерный параметр порядка (P_0 – характеристическая поляризация кристалла); $\gamma = (t_i T_C)^{-1}$ – кинетический коэффициент, выступающий в качестве обратного характерного времени элементарного акта перестройки системы. Если измерять время в единицах t_i , а пространственный масштаб – в единицах r_0 (радиус взаимодействия атомов), то уравнение (6) приобретает вид

$$\frac{\partial \pi}{\partial \tau} = \Delta \pi + \alpha(p)\pi + b(p)\pi^3 - \pi^5 + \varepsilon, \quad (7)$$

где Δ – оператор Лапласа, ε – электрическое поле в безразмерных единицах. Здесь $\alpha(p)$ и $b(p)$ – безразмерные параметры, являющиеся функциями приложенного к кристаллу внешнего гидростатического давления

Ввиду случайного пространственного распределения параметра порядка по образцу для описания кинетики упорядочения системы, подвергшейся быстрому охлаждению, можно ограничиться определением среднего значения параметра порядка $\langle \pi(\mathbf{r}, \tau) \rangle \equiv \bar{\pi}(\tau)$ и двухточечной корреляционной функции $K(\mathbf{s}, \tau)$, где $\mathbf{s} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}$. Процедура расщепления корреляторов четвертого порядка на корреляторы второго порядка, использованная нами в [21], благодаря ее универсальному характеру может быть применена и в случае, когда давление отлично от нуля ($p \neq 0$). В результате получаем замкнутую систему уравнений для функций $\bar{\pi}(\tau)$ и $K(\mathbf{s}, \tau)$:

$$\begin{cases} \frac{\partial \bar{\pi}}{\partial \tau} = \frac{1}{2} \left[\alpha(p)\bar{\pi} + 3b(p)\bar{\pi}K(\tau) - 5\bar{\pi}K^2(\tau) + b(p)\bar{\pi}^3 - 10\bar{\pi}^3K(\tau) - \bar{\pi}^5 + \varepsilon \right], \\ \frac{\partial K(\mathbf{s}, \tau)}{\partial \tau} = \Delta K(\mathbf{s}, \tau) + \left[\alpha(p) + b(p) \left(3\bar{\pi}^2 + K(\tau) \right) - 5\bar{\pi}^2 \left(2K(\tau) + \bar{\pi}^2 \right) - K^2(\tau) \right] K(\mathbf{s}, \tau). \end{cases} \quad (8)$$

Эта система содержит три параметра: электрическое поле, гидростатическое давление и температуру закалки, которые позволяют на практике управлять процессом упорядочения. Ввиду нелинейного характера правых частей данной системы она не может быть решена аналитически. Но с помощью фурье-преобразования второго уравнения она сводится к системе обыкновенных дифференциальных уравнений вида

$$\begin{cases} \frac{d\bar{\pi}}{d\tau} = \frac{1}{2} \left[\alpha(p)\bar{\pi} + 3b(p)\bar{\pi}D(\tau) - 5\bar{\pi}D^2(\tau) + b(p)\bar{\pi}^3 - 10\bar{\pi}^3D(\tau) - \bar{\pi}^5 + \varepsilon \right], \\ \frac{dD}{d\tau} = \left[\alpha_{\text{eff}}(p, \tau) + 3b(p)\bar{\pi}^2 + b(p)D(\tau) - 10\bar{\pi}^2D(\tau) - 5\bar{\pi}^4 - D^2(\tau) \right] D(\tau), \end{cases} \quad (9)$$

где $D = D(\tau) = K(0, \tau)$ – дисперсия параметра порядка. В работе [21] нами было показано, что характер сформировавшейся доменной структуры сегнетоэлектрика также зависит от среднего размера начальных неоднородностей параметра порядка $r_c(0)$, сформировавшихся еще на стадии закалки. Эволюционный характер корреляционного радиуса $r_c(\tau)$ (средний характерный масштаб упорядоченных областей) определяется временной зависимостью коэффициента $\alpha_{\text{eff}}(p, \tau)$ [21].

4. Асимптотическое поведение системы на больших временах

Наиболее явно сегнетоэлектрические свойства проявляются вблизи температуры перехода. В этом случае начальная корреляционная длина не слишком велика, т.е. выполняется неравенство $r_c^2(0) \ll 1/\alpha \ll d^2$, где d – характерный размер кристаллита. На больших временах система (9) приобретает вид

$$\begin{cases} \frac{d\bar{\pi}}{d\tau} = \frac{1}{2} \left[\alpha(p)\bar{\pi} + b(p)\bar{\pi}^3 + 3b(p)\bar{\pi}D - \bar{\pi}^5 - 10\bar{\pi}^3D - 5\bar{\pi}D^2 - \varepsilon \right], \\ \frac{dD}{d\tau} = \left[\alpha(p) + 3b(p)\bar{\pi}^2 + b(p)D - 5\bar{\pi}^4 - 10\bar{\pi}^2D - D^2 \right] D. \end{cases} \quad (10)$$

Решение системы (10) с соответствующими начальными условиями $\bar{\pi}(0) = \bar{\pi}_0$, $D(0) = D_0$ дает информацию о завершающей стадии процесса упорядочения. Но поскольку даже эта упрощенная система не может быть решена аналитически, проведем ее качественный анализ на основе понятия о фазовом портрете [9,17,21]. В отличие от сегнетоэлектриков, которые испытывают фазовый переход второго рода и под влиянием гидростатического давления могут формировать как моно-, так и полидоменные структуры [9], при фазовых переходах первого рода под давлением, если в процессе закалки не налагать на образец электрическое поле, то после ее окончания образец релаксируя будет формировать только монодоменное состояние со знаком поляризации вдоль электрического поля, которое действовало до закалки. Поэтому в настоящей работе будем рассматривать кинетику релаксации неравновесной системы, которая находится в условиях воздействия и гидростатического давления, и электрического поля с полярностью, противоположной полярности поля, действовавшего на образец в процессе закалки.

При закалке до температур, превышающих температуру Кюри ($T > T_C(p)$), когда $\alpha(p) < 0$, для обоих типов рассматриваемых сегнетоэлектриков (KNO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) на фазовом портрете имеется лишь одна особая точка, которая отвечает неупорядоченному состоянию (параэлектрическая фаза). Особый интерес представляет ситуация, если имеет место закалка в область температур ниже температуры Кюри ($T < T_C(p)$), когда $\alpha(p) > 0$. В этом случае ввиду нелинейного характера системы уравнений (10) на фазовом портрете возникает целая система особых точек и сепаратрис. В результате неравновесная

система (сегнетоэлектрик) становится очень восприимчивой к изменению начальных параметров закалки, а также управляющих параметров, воздействующих на нее в процессе релаксации к состоянию термодинамического равновесия. Следует отметить, что даже сколь угодно малое электрическое поле, накладываемое во время закалки, делает отличной от нуля среднюю начальную поляризацию и «размывает» фазовый переход. Решение асимптотической системы (10) дает координаты шести особых точек, расположенных в верхней полуплоскости (рис. 1):

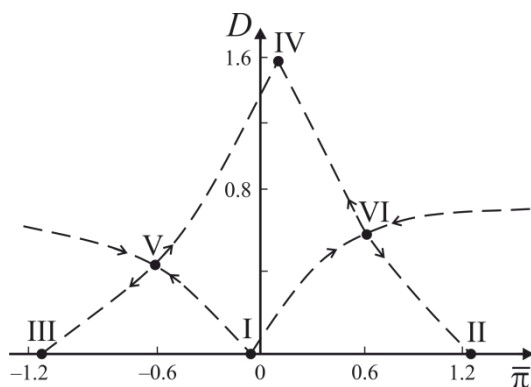


Рис. 1. Качественный фазовый портрет системы в переменных $(\bar{\pi}, D)$ с указанием особых точек и сепаратрис для $\varepsilon > 0$. Пунктирные кривые – сепаратрисы. Римскими цифрами пронумерованы особые точки системы

Точка I с координатами $(\bar{\pi} = -\varepsilon/\alpha(p), D = 0)$ является неустойчивым узлом. Поэтому чем ближе величины начальных параметров к точке I, тем с большей долей вероятности система может оказаться в метастабильном полидоменном состоянии с объемной асимметрией доменов с разными знаками вектора поляризации.

Точка II, имеющая координаты $(\bar{\pi} = \sqrt{b(p)} + (\varepsilon + \alpha(p)\sqrt{b(p)})/2b^2(p), D = 0)$, является устойчивым узлом, характеризующим однородное (моногоменное) состояние с вектором поляризации, направленным вдоль поля, наложенного на систему.

Точка III с координатами $(\bar{\pi} = -\sqrt{b(p)} + (\varepsilon - \alpha(p)\sqrt{b(p)})/2b^2(p), D = 0)$ также является устойчивым узлом и отвечает монодоменному упорядочению, но с поляризацией, направленной «против поля».

Точка IV с координатами $(\bar{\pi} = \varepsilon/2b^2(p), D = b(p) + \frac{\alpha(p)}{b(p)})$ описывает не-однородное (полидоменное) состояние, которое достаточно долго остается термодинамически стабильным. Эта точка является устойчивым узлом и отвечает полидоменной структуре с небольшой средней поляризацией, т.е. объемные доли доменов «разных знаков» близки друг другу. Небольшое смещение точки IV в область с ненулевой средней поляризацией и, как следствие, асимметрия фазового портрета вызваны влиянием электрического поля, наложенного на систему после закалки. Направление этого поля определяет, в какую сторону от оси дисперсии будет смещаться точка IV. Стоит

отметить, что из-за сложности системы (10) отыскать явный вид зависимости координаты дисперсии от величины электрического поля не удастся. Однако анализ показал, что поправка к координате дисперсии отрицательна и приближенно равна $-3\varepsilon^2$, т.е. увеличение электрического поля понижает дисперсию точки IV, что естественно с точки зрения качественного рассмотрения.

Точка V с координатами $(\bar{\pi} = -1/2(\sqrt{b(p) + \varepsilon/\alpha(p)}))$, $D = 1/4(b(p) - 2\varepsilon\sqrt{b(p)}/\alpha(p))$ является седловой («левое седло») и описывает метастабильное полидоменное состояние с превалирующей объемной долей доменов с поляризацией, обратной направлению полярной оси кристалла.

Точка VI с координатами $(\bar{\pi} = 1/2(\sqrt{b(p) - \varepsilon/\alpha(p)}))$, $D = 1/4(b(p) + 2\varepsilon\sqrt{b(p)}/\alpha(p))$ также является седловой («правое седло»), но описывает метастабильную структуру, у которой преобладающую часть занимают домены с поляризацией, направленной вдоль электрического поля. Хотя качественно данная точка слабо отличается от точки V, ее дисперсия больше, а средняя поляризация по модулю меньше. Это значит, что для точки V гидростатическое давление и электрическое поле работают «сообща», т.е. при повышении их величин левое седло смещается дальше в область с отрицательной поляризацией. Это ведет к увеличению объемной доли доменов с отрицательной поляризацией, что, как следствие, вызывает снижение дисперсии. В случае с точкой VI ситуация обратная, так как гидростатическое и полевое воздействия работают «друг против друга». При повышении давления эта точка смещается вдоль оси поляризации в сторону увеличения ее значения, однако электрическое поле как бы затормаживает данный процесс. Чем больше величина поля, тем меньше средняя поляризация, т.е. тем больше в системе возникает неоднородностей, что сопровождается повышением дисперсии.

Анализируя полученные особые точки, стоит отметить, что они не имеют больших конечных величин в отличие от точек, рассмотренных при исследовании системы, релаксирующей под влиянием только одного электрического поля [17]. Это значит, что данная система более восприимчива к внешним воздействиям, и ее особые точки находятся ближе друг к другу, чем у системы, рассмотренной в работе [17]. Таким образом, когда давление и электрическое поле действуют одновременно, то это ускоряет процесс эволюции доменной структуры к термодинамическому равновесию.

Поскольку при фазовых переходах первого рода уже в процессе закалки появляются зародыши конечного размера, то на данном этапе вероятности формирования однородного и неоднородного упорядочений в сегнетоэлектрике одинаковы. В работе [17] наблюдалась ситуация, когда изначально появлялись зародыши большого размера, и для системы более предпочти-

тельным был переход к монодоменной структуре. Здесь же наложение гидростатического давления способствует возрастанию дисперсии под воздействием электрического поля, повышая тем самым вероятность неоднородного (полидоменного) упорядочения системы. Таким образом, установление метастабильных и устойчивых полидоменных структур будет более предпочтительным, чем в ранее описанной системе [17]. Отметим, что при фазовом переходе первого рода под действием приложенного давления не только изменяется температура перехода T_C , но и коэффициент $b(p)$ термодинамического потенциала системы (5) стремится к нулю. В результате электрическое поле оказывает более сильное воздействие на систему, поскольку фазовый переход первого рода приобретает черты фазового перехода второго рода.

5. Анализ полных эволюционных уравнений

Рассмотрим ситуацию, когда во время закалки на образец накладывалось электрическое поле, направленное против полярной оси кристалла ($\epsilon < 0$), а после образования начальных неоднородностей критического размера в процессе последующей релаксации в условиях всестороннего сжатия на кристалл воздействовало электрическое поле вдоль полярной оси ($\epsilon > 0$). В этом случае как начальная поляризация $\bar{\pi}_0$, так и начальная дисперсия D_0 отличны от нуля. Проследим весь процесс упорядочения системы под давлением посредством численного анализа полной системы уравнений (9) с коэффициентами, зависящими не только от давления и температуры, но и от времени $\alpha_{\text{eff}}(\tau)$. Сравним особенности релаксации образцов с коэффициентами сжимаемости разных знаков, исследуя их упорядочение при одних и тех же начальных условиях.

Вначале рассмотрим кинетику упорядочения на примере сегнетоэлектрика KNO_3 , у которого температура Кюри $T_C(p)$ с ростом давления повышается ($\gamma > 0$). Численный анализ показывает, что система может переходить в одно из термодинамически устойчивых состояний и некоторое время «зависать» в метастабильном полидоменном состоянии. Расчеты свидетельствуют, что в процессе закалки в кристалле формируются неоднородности, способствующие установлению устойчивой полидоменной структуры. Небольшое гидростатическое воздействие не оказывает существенного влияния на систему, и она переходит к полидоменному упорядочению (рис. 2,а, кривая 1).

При повышении давления эволюция системы происходит совсем иным путем, поскольку давление начинает разрушать неоднородности, возникающие под влиянием положительного поля. В результате система переходит в промежуточное метастабильное состояние (точка V), где пребывает относительно долго, затем она устремляется к устойчивому полидоменному состоянию. Слабое давление не может разрушить возникающие положительные домены, поэтому сегнетоэлектрическая структура становится полидоменной (рис. 2,а, кривая 2).

Более сильное давление разрушает формирующиеся домены на мелкие образования, которые легко переориентируются в сторону закалочного поля (рис. 2,а, кривая 3), однако доменная структура все равно некоторое время находится в состоянии «борьбы» между доменами разных знаков (метастабильная фаза). Нахождение системы в «виртуальном» полидоменном состоянии (рис. 2,а, кривые 2, 3) хорошо прослеживается на эволюционных графиках (рис. 3,а, 4,а) в виде «ступеней» или «плато». Кривая 4 на рис. 2,а показывает, что при достаточно большом давлении система может напрямую переходить в устойчивое монодоменное состояние, минуя множественные доменные превращения. При этом чем ближе величина налагаемого на кристалл давления к трикритическому значению, тем больше вероятность перехода системы в устойчивое монодоменное состояние.

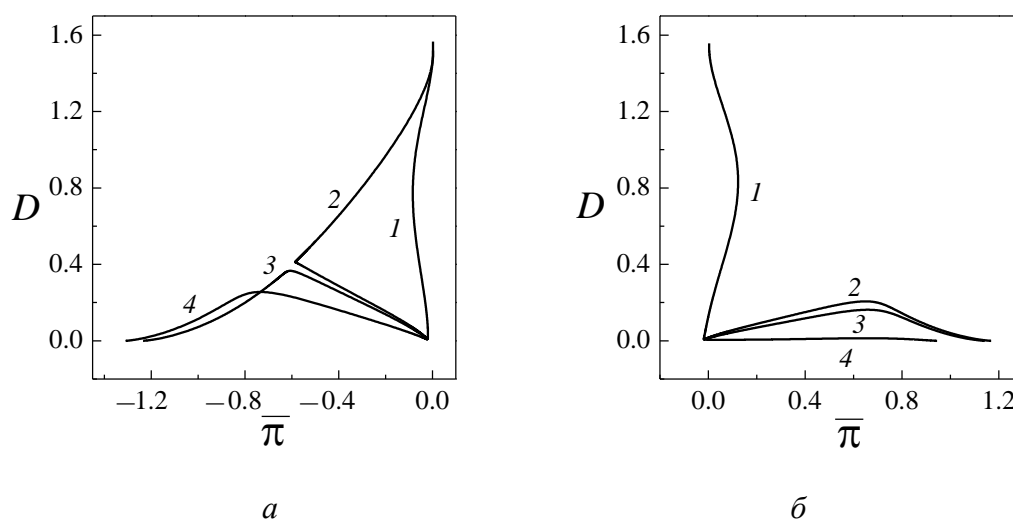


Рис. 2. Фазовый портрет системы, описывающий динамику формирования доменной структуры сегнетоэлектриков KNO_3 (а) и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (б). Здесь начальная средняя поляризация $\bar{\pi}_0 = -0.02$, начальная дисперсия $D_0 = 0.006$, параметр закалки $\alpha = 0.05$, начальный средний размер неоднородностей поляризации есть величина порядка удвоенного радиуса взаимодействия r_0 . Кривые 1–4 – фазовые траектории, описывающие процесс упорядочения для давлений соответственно $p = 0.01\tilde{p}$, $0.2\tilde{p}$, $0.25\tilde{p}$, $0.8\tilde{p}$

При рассмотрении сегнетоэлектрика $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, у которого барический коэффициент температуры перехода отрицателен ($\gamma < 0$), наблюдается обратная ситуация. Небольшое гидростатическое давление также способствует установлению полидоменной структуры (рис. 2,б), поскольку не может разрушить домены, возникшие на стадии закалки ($\varepsilon < 0$) и сформированные на этапе ранней релаксации ($\varepsilon > 0$). Но в отличие от кристалла KNO_3 , при незначительном повышении давления сегнетоэлектрик $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ практически напрямую переходит в стабильное монодоменное состояние, не испытывая

«кинетического торможения» вблизи седловой точки VI (рис. 2,б). Даже на эволюционных графиках тенденция к установлению «виртуальной» фазы едва прослеживается (рис. 3,б, 4,б). Это говорит о том, что относительно небольшое давление разрушает возникшие в процессе закалки неоднородности, а положительное электрическое поле переориентирует домены вдоль

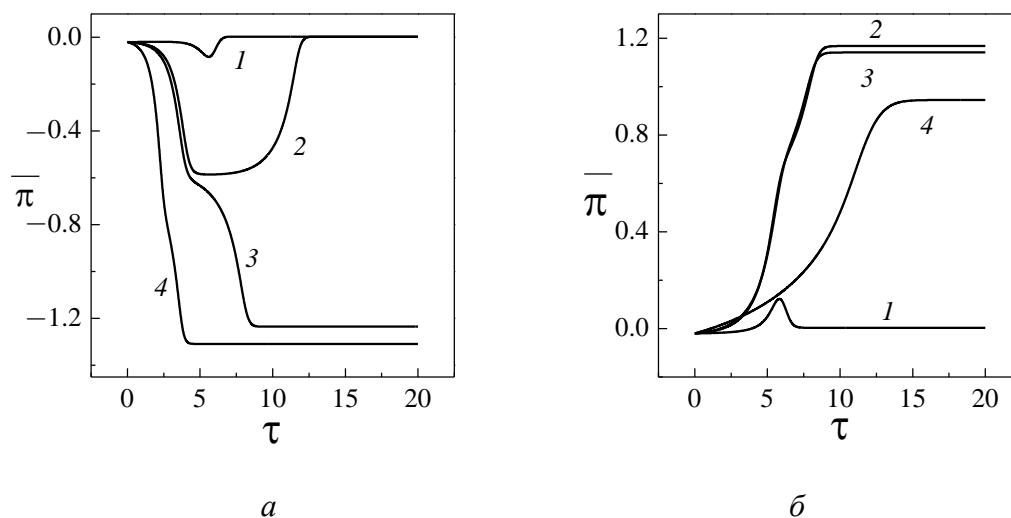


Рис. 3. Эволюция средней поляризации сегнетоэлектриков KNO_3 (а) и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (б) со временем при тех же значениях параметров, что и на рис. 2. Время измеряется в безразмерных единицах

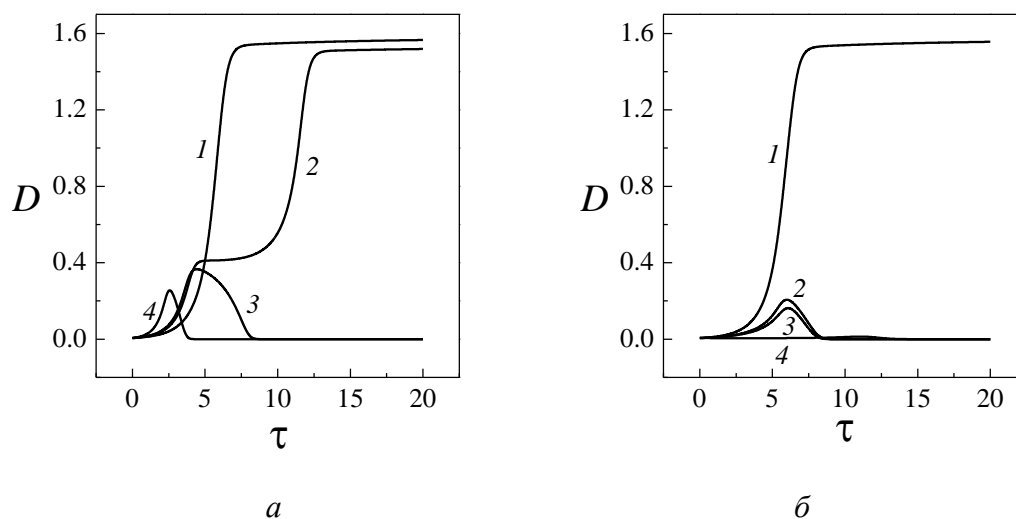


Рис. 4. Эволюция дисперсии поляризации сегнетоэлектриков KNO_3 (а) и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (б) со временем при тех же значениях параметров, что и на рис. 2. Время измеряется в безразмерных единицах

поля. Стоит заметить, что, исследуя кристалл $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в области слабых давлений, можно также наблюдать не прямые переходы системы к термоди-

намическому равновесию с пребыванием в метастабильных состояниях. Причем в подобном диапазоне давлений термодинамическая стабильная структура кристалла KNO_3 будет преимущественно полидоменной.

6. Заключение

В данной работе на примере сегнетоэлектрических кристаллов, испытывающих фазовый переход первого рода типа порядок-беспорядок, исследована кинетика упорядочения неравновесной системы под влиянием гидростатического давления. В отличие от сегнетоэлектриков, испытывающих фазовый переход второго рода [9], данные системы, релаксируя под влиянием гидростатического давления, когда электрическое поле налагается лишь во время закалки, переходит только в устойчивое монодоменное состояние. Одновременные барическое и полевое воздействия, наложенные после закалки, позволяют реализовать целый комплекс доменных структур.

В основе наших аналитических рассуждений использована ранее применявшаяся нами модель разложения функционала Гинзбурга–Ландау по степеням параметра порядка [17]. Наличие в функционале (5) двух коэффициентов, явно зависящих от давления $\alpha(p)$ и $b(p)$, показывает существенную восприимчивость систем, испытывающих фазовый переход первого рода, к внешнему гидростатическому воздействию. На основе статистического подхода, который мы ранее применяли в работах [9,17,21], нам удалось получить систему нелинейных эволюционных уравнений для средней поляризации и дисперсии. Это позволило провести качественный анализ данной системы, найти ее стационарные (особые точки II–IV) и квазистационарные состояния (точки V, VI) на основе представлений о фазовом портрете.

В работе [17] показано, что при наложении на систему одного лишь электрического поля возникают серьезные трудности с получением полидоменных структур. В данной работе мы обнаружили, что гидростатическое давление значительно облегчает этот процесс, благодаря чему может использоваться в качестве «вспомогательного» управляющего параметра для решения многих прикладных задач. Было показано, что система эволюционирует немонотонно, и для каждого сегнетоэлектрического кристалла существует диапазон значений слабого давления, в котором реализуется устойчивая полидоменная структура (точка IV). В некотором узком интервале значений система может реализовать также метастабильные состояния (точки V, VI) с ярко выраженной асимметрией объемных долей доменов разных знаков.

Показано, что относительно большое давление разрушает возникающие в системе неоднородности, способствуя установлению монодоменного упорядочения, как и в случае сегнетоэлектриков, испытывающих фазовый переход второго рода типа порядок-беспорядок [9]. Отмечено, что в кристаллах KNO_3 с положительным коэффициентом сжимаемости всестороннее давление способствует закалочному полю, разрушая возникающие домены «обратного» знака. А в кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с отрицательным барическим

коэффициентом температуры гидростатическое воздействие способствует переполяризации образца в сторону электрического поля, приложенного во время релаксации. Следовательно, гидростатическое давление облегчает условия реализации как устойчивых (моно- и полидоменных), так и метастабильных полидоменных структур.

1. В.Н. Нечаев, А.В. Висковатых, Вестник ВГТУ **9**, № 1, 108 (2013).
2. К.А. Воротилов, А.С. Сигов, ФТТ **54**, 843 (2012).
3. А.А. Семенов, А.И. Дедык, П.Ю. Белявский, А.Б. Устинов, А.А. Никитин, И.Л. Мыльников, М.С. Иванов, Н.Ю. Фирсова, Л.Ю. Фетисов, А.В. Кудрявцев, Современные проблемы науки и образования № 1 (2013).
4. Л.Н. Ахтулова, А.Л. Ахтулов, Н.Н. Петухова, С.И. Смирнов, Е.Н. Леонов, Омский научный вестник № 3 (133), 86 (2014).
5. A. Gruverman, A. Kholkin, Rep. Prog. Phys. **69**, 2443 (2006).
6. W. Li, M. Alexe, Appl. Phys. Lett. **91**, 262903 (2007).
7. X.J. Lou, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 012207 (2008).
8. J.Y. Jo, H.S. Han, J.G. Yoon, T.K. Song, S.H. Kim, T.W. Noh, Phys. Rev. Lett. **99**, 267602 (2007).
9. О.Ю. Мазур, Л.И. Стефанович, В.М. Юрченко, ФТТ **57**, 1358 (2015).
10. K. Gesi, K. Ozawa, Y. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn. **20**, 1773 (1965).
11. B.L. Davis, L.H. Adams, J. Phys. Chem. Solids **24**, 787 (1963).
12. E. Rapoport, G. Kennedy, J. Phys. Chem. Solids **26**, 1995 (1965).
13. T. Yanagi, J. Phys. Soc. Jpn. **20**, 1351 (1965).
14. С.К. Асадов, И.П. Василенко, Э.А. Завадский, Б.М. Тодрис, ФТТ **8**, 1623 (1996).
15. B.T. Matthias, J.P. Remeika, Phys. Rev. **103**, 262 (1956).
16. V.M. Gaba, Acta Phys. Pol. **A117**, 126 (2010).
17. О.Ю. Мазур, Л.И. Стефанович, В.М. Юрченко, ФТТ **58**, 1543 (2016).
18. И.С. Желудев, Основы сегнетоэлектричества, Атомиздат, Москва (1973).
19. М. Лайнс, А. Гласс, Сегнетоэлектрики и родственные им материалы, Мир, Москва (1981).
20. Л.Д. Ландау, И.М. Халатников, ДАН СССР **96**, 469 (1954).
21. О.Ю. Мазур, Л.И. Стефанович, В.М. Юрченко, ФТТ **57**, 562 (2015).

O.Yu. Mazur, L.I. Stefanovich

EFFECT OF HYDROSTATIC PRESSURE ON THE KINETICS OF ORDERING OF FERROELECTRICS UPON FIRST-ORDER PHASE TRANSITIONS

The kinetics of formation of a domain structure in a weak quasi-stationary external electric field under hydrostatic pressure has been considered in the framework of the phenomenological Ginzburg–Landau model using the example of the potassium nitrate KNO_3 and ammonium sulfate $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ crystals that undergo the first-order ferroelectric phase transition of the order-disorder type. Analysis of the kinetics of the ordering system at all stages is carried out with the aid of numerical methods because of the nonlinearity of the equations obtained. The evolutionary curves for the long-range order

parameter and its dispersion show that the electric field and the hydrostatic pressure imposed on a system stabilize the heterogeneity of structures formed in the course of quenching. It is shown that the formation of nonequilibrium polydomain structures of the asymmetric type is possible at certain control parameters.

Keywords: ferroelectric, kinetics, order parameter, hydrostatic pressure, electric field, monodomain structure, polydomain structure, evolution curves

Fig. 1. A qualitative phase portrait of the system in the variables $(\bar{\pi}, D)$ with indication of singular points and separatrices for $\varepsilon > 0$. The dashed curves are separatrices. The Roman numerals denote singular points of the system

Fig. 2. Phase portrait of the system that describes the dynamics of the formation of domain structure in the potassium nitrate KNO_3 (a) and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (b) ferroelectric crystal. The average initial polarization is $\bar{\pi}_0 = -0.02$, the initial dispersion is $D_0 = 0.006$, the quenching parameter is $\alpha = 0.05$, the average initial size of the polarization inhomogeneities is of the order of twice the radius of interaction r_0 . Curves 1–4 are the phase trajectories that describe the process of ordering and correspond to the pressures of $p = 0.01\tilde{p}$, $0.2\tilde{p}$, $0.25\tilde{p}$, $0.8\tilde{p}$, respectively

Fig. 3. Evolution curves for the average polarization of the potassium nitrate KNO_3 (a) and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (b) ferroelectric over time for the same parameters as in Fig. 2. The time is measured in dimensionless units

Fig. 4. Evolution curves for the polarization dispersion of the potassium nitrate KNO_3 (a) and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (b) ferroelectric over time for the same parameters as in Fig. 2. The time is measured in dimensionless units