

Эффекты размытия фазовых переходов в сегнетоэлектрических перовскитах

Л.А. Кладенок

За последние годы достигнуты серьезные успехи в этой области. Уточнена и развита термодинамическая теория фазовых переходов второго рода, создана теория подобия, проведены расчеты конкретных моделей, в том числе модели Изинга, успешно развивается плодотворная идея «мягкой» моды, определены критические индексы для различных веществ и т. д. [10]

Систематика физических свойств перовскитов, проведенная в работах проведенная в работах [1-3], показывает, что для всех реальных сегнетоэлектрических объектов (монокристаллов, керамики, тонких пленок) характерно то или иное размытие фазовых переходов. Для сегнетоэлектриков с размытыми фазовыми переходами, прежде всего, характерна сглаженная зависимость диэлектрической проницаемости от температуры в окрестности фазовых переходов [9,10].

Таблица 1. Различия сегнетоэлектриков по размытию фазовых переходов

Свойства	Нормализованные сегнетоэлектрики		Релаксоры
	Фазовые переходы I рода	Фазовые переходы II рода	
Температурная зависимость диэлектрической проницаемости	Зависимость на рис.1,а в окрестности T_c	Зависимость на рис.1,б в окрестности T_c	Широкий размытый максимум в окрестности T_c
Частотная зависимость диэлектрической проницаемости	Слабая зависимость от частоты измерительного поля		Сильная зависимость от частоты измерительного поля (рис.1,в)
Поведение	Выполнение закона Кюри-Вейса		Квадратичный

диэлектрической проницаемости при $T > T_c$			(или иной закон) Кюри-Вейса
Остаточная поляризация, ΔP_r	Большое значение со скачком ΔP_s при T_c (рис.1,а)	Большое значение без скачка ΔP_s при T_c (рис.1,б)	Малые значения
Рассеяние света	Сильная анизотропия		Очень слабая анизотропия
Изменение структуры	Скачкообразное изменение спонтанной деформации ячейки при ФП	Монотонные изменения спонтанной деформации ячейки при ФП	Отсутствие спонтанной деформации ячейки в широкой окрестности T_m
Тепловое расширение	Скачкообразное изменение ΔV при фазовых переходах	Монотонное изменение ΔT при фазовых переходах	Аномалии зависимости $\Delta V(T)$ при температурах T_d

Если в классических сегнетоэлектриках (типа $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ и т.п.) реальное состояние кристаллов, обусловленное разного типа дефектами, приводит к незначительным эффектам размытия, то в системах твердых растворов и сложных оксидов эти эффекты являются неотъемлемым физическим свойством. Свои особенности размытия фазовых переходов имеются и в сегнетоэлектриках-релаксорах. В таблице и на рисунке приведены отличительные признаки этих групп сегнетоэлектриков.

Хорошо видно, что основное отличие сегнетоэлектриков-релаксоров состоит в сильных частотных зависимостях диэлектрической проницаемости.

В случае твердых растворов типа $A(B'B'')O_3$ размытые фазовых переходов полагается как результат беспорядка в размещении атомов B' и B'' [1]. При этом в кристаллах появляются полярные микрообласти с разными, но близкими T_C , что и приводит к размытию фазовых переходов. С другой стороны, в малого размера кристаллах, дефектных кристаллах, тонких пленках природа размытия фазовых переходов, наиболее вероятно, связана с дефектами. Ранее была предположена феноменологическая модель, связывающая размытие фазовых переходов со структурными дефектами [4-5]. Аналитические расчеты, основанные на Фурье-анализе, довольно приближены и могут быть использованы лишь при учете только линейных дислокаций.

Пользуясь кристаллографическим описанием полей напряжений вблизи краев дислокаций можно рассчитать относительные изменения объема модельных кластеров внутри кристалла, что позволяет определить смещение локальной T_C , подобно тому, как это делается для воздействия гидростатических давления в соотношении [6]:

$$\Delta T_C = \theta M \frac{\Delta V}{V},$$

где $\theta = \frac{\partial T}{\partial P}$ (для $BaTiO_3$ $\theta = 610 K$); M – модуль сжимаемости (для $BaTiO_3$ $M = 94500$).

В работе [7, 8] представлены результаты расчетов распределения локальных температур Кюри для различных плотностей дислокации.

Таким образом, показано, что размытые фазовые переходы в $BaTiO_3$ может быть обусловлено разными степенями несовершенства кристаллов, связанных с линейными дислокациями.

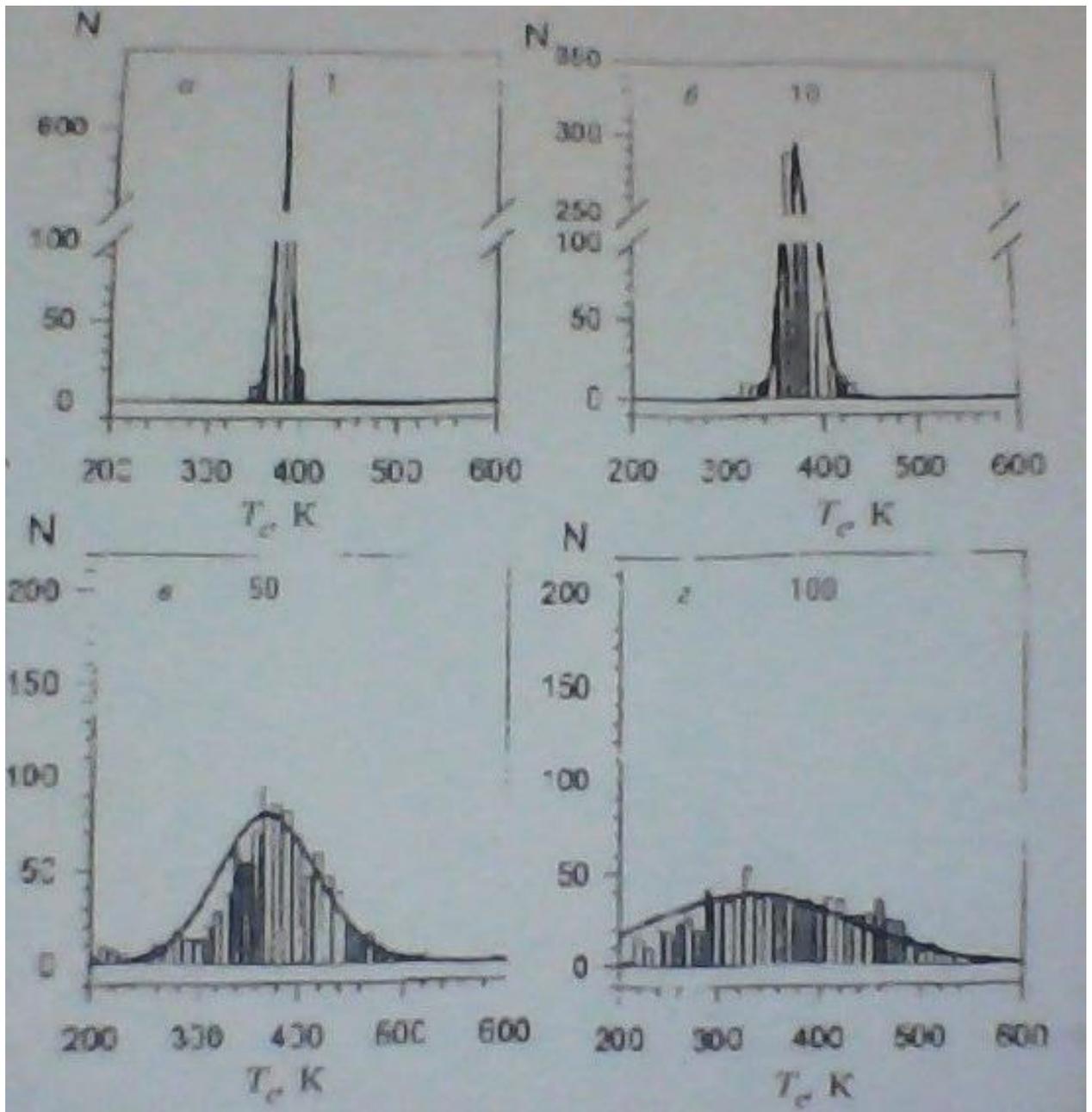


Рис. Особенности фазовых переходов в сегнетоэлектриках: а – фазовые переходы I рода; б – фазовые переходы II рода; в – в сегнетоэлектриках-релаксорах.

Литература:

1. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики // Л. 1971., С.476
2. Cross L.E. // Ferroelectrics. 1987. V.76. P.241-267

3. Skulski R. The diffusion of the phase transitions in the selected group of ferroelectrics and relaxors. Katowice, 1999., P.345.
4. Захарченко И.Н., Дудек Ю., Дудкевич В.П. и др. // Рукопись деп. ВИНТИ. 1985. № 2956 – В88. P.423.
5. Surowiak Z., Margolin A.M., Birukov S.V. et al // Inzynieria materialowa. 1988. V.4. P. 87-95.
6. Блинц Р., Жекш Б. Мягкие моды в сегнетоэлектриках и антисегнетоэлектриках. М. 1975., С.398.
7. Skulski R. // Mater. Sci. and Engineering. 1999. V.В64. P.39-43.
8. Ляпин А.А., Кадомцев М.И., Тимофеев С.И. Исследование деформирования частично заглубленного фундамента при гармоническом воздействии с использованием МКЭ– // «Инженерный вестник Дона», 2011, №4.–Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n4y2011/700> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. Рус.
9. Снежков В.И., Столбовская Н.Н. , Камошенкова Е.В. , Корабельников Г.Я. Направления повышения конкурентоспособности коммерческих банков на рынке автокредитования в Ростовском регионе– // «Инженерный вестник Дона», 2012, №4 (часть 2).–Режим доступа: <http://ivdon.ru/magazine/archive/n4p2y2012/1315> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.
10. Смоленский Г.А. Научная сессия Отделения общей физики и астрономии академии наук СССР совместно с Отделением физико-технических и математических наук Академии наук Молдавской ССР – Кишинев, 1973 г., С. 331-351