

## НОВЫЙ ТИП СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДОМЕНОВ – ЗАМКНУТЫЕ ПЕТЛЕОБРАЗНЫЕ ДОМЕНЫ НА ДВОЙНИКОВЫХ ГРАНИЦАХ

*Л.И.Донцова, Н.А.Тихомирова, С.А.Пикин, Л.А.Шувалов*

Сегнетоэлектрический кристалл гуанидиналюминийсульфат гексагидрат  $[C(NH_2)_3]^+ \cdot [Al(H_2O)_6][SO_4]_2$  (ГАСГ), как известно, принадлежит к классу  $3m(C_{3v})$  во всей области существования и не имеет параэлектрической фазы, разлагаясь до достижения точки Кюри (см. например, <sup>1</sup>). 180-градусные домены ГАСГ оптически неразличимы, поэтому его доменная структура изучалась методом декорирования <sup>2,3</sup> и электролюминисцентным методом <sup>4</sup>.

Нами при визуализации доменов методом декорирования жидкими кристаллами <sup>5</sup> в кристалле ГАСГ, кроме обычных 180-градусных доменов, обнаружены домены нового типа, ранее не наблюдавшиеся ни в одном сегнетоэлектрике. В плоскости, перпендикулярной полярной оси кристалла (оси  $z$ ) эти домены представляют собой узкие (до 1 мкм и менее) петли, имеющие значительную длину ( $10^2 - 10^3$  мкм): начинаясь у одного края кристалла, они извилисто проходят через всю поверхность кристалла, заканчиваясь на том же или на другом краю кристалла или образуя замкнутые конфигурации произвольной формы (рис. 1). На противоположных поверхностях образца (толщиной от 0,2 до 3 мм), перпендикулярных оси  $z$  картины наблюдаемых доменов совершенно идентичны, т. е. стенки этих доменов параллельны  $P_s$ .

В постоянном поле соответствующего знака, приложенном вдоль оси  $z$ , домены начинают расширяться в обе стороны почти симметрично. При изменении направления поля на противоположное до завершения полной монодоменизации стенки доменов начинают двигаться навстречу друг другу и, сливаясь вдоль линии исходного положения, перестают наблюдаться. В синусоидальных полях  $E_{z\sim}$  при достижении некоторого порогового значения  $E_p$  (зависящего от первоначального периметра домена), петля начинает менять свое положение, удлиняясь пропорционально полю (рис. 2). При дальнейшем увеличении амплитуды поля  $E_{z\sim}$  и соответственно периметра домен становится неустойчивым и начинает разрываться на отдельные замкнутые петли, длина которых с ростом  $E_{z\sim}$  уменьшается. Иногда при неизменной амплитуде поля  $E_{z\sim}$  наблюдаются значительные (до десятков мкм) флуктуационные колебания отдельных частей петлеобразного домена, не связанные с периодом поля, которые предшествуют разрыву домена в этих местах с последующим образованием новых замкнутых петлеобразных доменов. Наиболее часто такие домены встречаются у краев кристалла, границ пирамид роста и других неоднородностей строения кристалла.



Рис. 1. *а* – Доменная структура  $z$ -среза кристалла ГАСГ в поле  $E_z \sim 150$  В,  $f = 500$  Гц. Толщина образца 1 мм. Визуализация с помощью СЖК. Виден петлеобразный домен и обычные 180-градусные домены. *б* – Тот же участок кристалла после приложения  $E_z = 100$  В в течение 5 с

Для объяснения природы таких доменов и их поведения в электрическом поле вспомним, что симметрия доменной структуры (и структуры трансляционных двойников) в конкретной фазе любого кристалла определяется симметрией существующей или гипотетической его исходной фазы. Симметрия гипотетической исходной фазы – парафазы ГАСГ должна быть надгруппой группы  $3m$ . Кубические надгруппы следует исключить, так как ГАСГ – заведомо одноосный сегнетоэлектрик (имеются только 180-градусные домены и отсутствует не 180-градусное переключение). Другие возможные группы симметрии исходной фазы –  $\bar{3}m$  и  $\bar{6}m2$  (предсказанные еще в <sup>6</sup>). Первая не приводит ни к каким особенностям доменной структуры. В случае же второй, в сегнетоэлектрической фазе наряду с сегнетоэлектрическими доменами должны существовать двойники, не различающиеся по свойствам, описываемым полярными тензорами первого и второго рангов, но различающиеся знаками упругих коэффициентов ( $s_{14} = s_{24} = 1/2 s_{56}$ ) и пьезоэлектрических коэффициентов ( $d_{31} = d_{32}, d_{33}, d_{24} = d_{15}$ ). При этом переключение сегнетоэлектрических доменов полем  $E_z$  не должно сопровождаться переключением двойников, т. е. по обе стороны от двойниковой границы может существовать сегнетоэлектрический домен одного и того же знака (в этом принципиальное отличие этого случая от случая кристалла дикальцийстронцийпропионата, у которого такая двойниковая граница совпадает с доменной).

Петлеобразные домены могут зарождаться под действием электрического поля на границах двойников как на дефектах кристалла. Так как двойники в ГАСГ различаются между собой только упругими и пьезоэлектрическими свойствами, то границы двойников в базисной плоскости могут иметь любую ориентацию. Этим объясняются плавные очертания двойниковых границ и возникающих на них доменов. В переменном электрическом поле стенки таких доменов параллельны двойниковым границам, причем расстояние между стенками домена и соответствующей двойниковой границей периодически изменяется с частотой поля. В постоянном электрическом поле соответствующего знака петлеобразному домену энергетически выгодно увеличить свои размеры, т. е. ширину  $h$ , причем вследствие отсутствия анизотропии стенок в базисной плоскости такое уширение должно происходить с одинако-

вой скоростью  $dh/dt$  вдоль всей петли. Поэтому экспериментально наблюдается подобие изменяющихся стенок доменов и двойниковой границы в любой момент времени приложения поля соответствующего знака. С увеличением поля  $E_z$  становится энергетически выгодным другой процесс — рост одного домена благодаря увеличению размеров двойниковой границы  $l$  и рождение новых двойников, на границах которых возникают петлеобразные домены ширины  $h$ . При этом выигрыш в энергии пропорционален  $hlEP$ , где  $hl$  — площадь домена в базисной плоскости, а проигрыш составляет величину, пропорциональную  $\frac{1}{2}(s''_{ik} - s'_{ik}) \times \sigma_i \sigma_k S$ , где  $S$  — площадь петли ( $S \sim l^2 \gg hl$ ),  $s''_{ik}$  и  $s'_{ik}$  — упругие податливости двойников (в рассматриваемом случае у двойников должны быть разными компоненты  $s_{14}$ ),  $\sigma_i$ ,  $\sigma_k$  (например,  $\sigma_1$ ,  $\sigma_4$ ) упругие напряжения, созданные благодаря наличию в кристалле макроскопических дефектов, анизотропии тепловых деформаций, предшествовавшему двойникованию пластическому течению, неоднородности теплового поля вблизи мест электрического пробоя и другим причинам<sup>7</sup>.

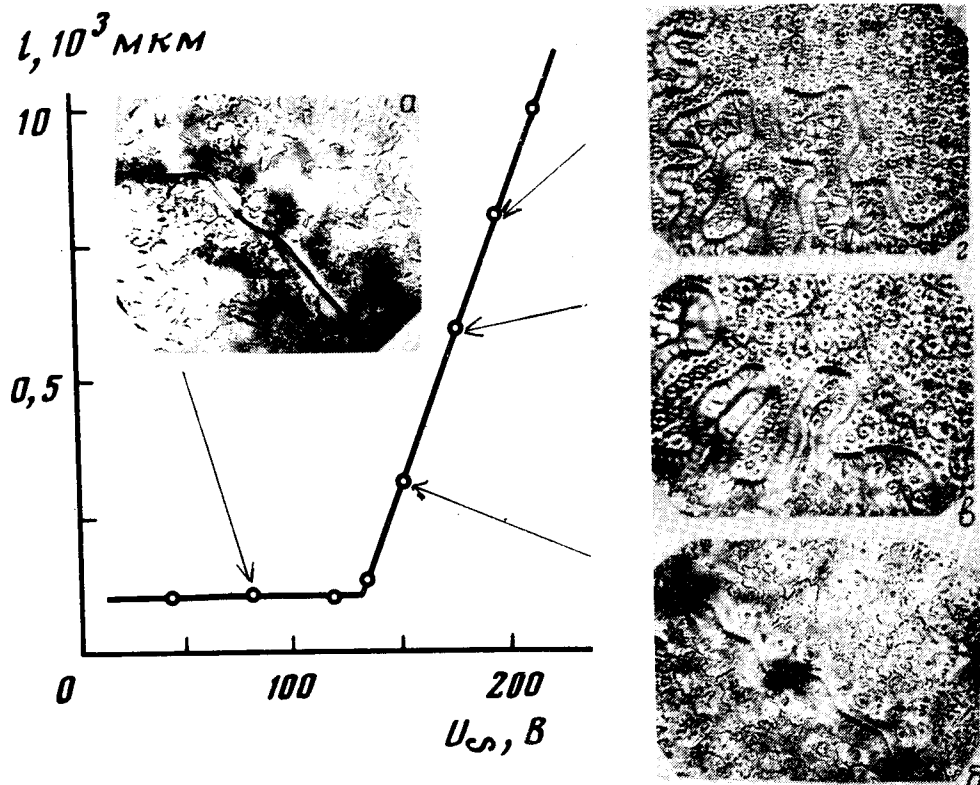


Рис. 2. Изменение длины петлеобразного домена от величины поля  $E_z \sim (f = 500 \text{ Гц})$  и вид участка петлеобразного домена в соответствующем поле. Визуализация с помощью НЖК

Таким образом, качественным условием зарождения нового двойника будет равенство

$$a \Delta s_{14} \sigma_1 \sigma_4 l^2 - hlPE = 0, \quad (1)$$

где  $a$  — некоторый коэффициент,  $\Delta s_{14} = s''_{14} - s'_{14}$ . Отсюда видно, что периметр двойниковой границы  $l$  пропорционален  $l \sim EhP / \Delta s_{14} \sigma_1 \sigma_4$ , т. е. линейно возрастает с увеличением электрического поля, что соответствует эксперименту (см. рис. 2). С другой стороны условие (1) может рассматриваться, как определение порогового значения поля  $E_{пр}$  при котором начинает увеличиваться в размерах петля, имевшая первоначально периметр  $l_0$ , т. е.  $E_{пр} \sim \Delta s_{14} \sigma_1 \sigma_4 l_0 / hP$ . Наличие определенного порога по полю также наблюдается экспериментально (рис. 2). Подчеркнем, что причиной движения двойниковых границ в данном случае является их взаимодействие с петлеобразными доменами, т. е. двойниковая граница должна

перемещаться и изменять свою длину под действием электрического поля  $E_z$  (при заданных напряжениях  $\sigma_1$  и  $\sigma_4$ ). В этом принципиальное отличие этого случая от поведения подобной двойниковой границы в кварце и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Таким образом, можно считать, что обнаруженные замкнутые петлеобразные домены действительно образуются на ферробизэластических двойниковых границах, а из двух возможных вариантов гипотетической парафазы ГАСГ следует выбрать  $\bar{b}t$  2. Показана также возможность визуализации таких двойниковых границ с помощью жидких кристаллов в электрическом поле в тех случаях, когда методы кристаллооптики непригодны для их наблюдения, а также выявлена возможность управления формой и числом подобных двойниковых границ с помощью электрического поля.

#### Литература

1. Иона Ф., Шуране Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965, 446.
2. Hilczer B., Meyer K.P., Pavlaczuk C.Z., Szczesniak L. Phys. Stat. Sol (a), 1975, 28, κ101.
3. Suda F., Hatano J., Futama H. J. Phys. Soc. Japan, 1978, 45, 3, 916.
4. Желудев И.С., Филимонов А.А., Юрин В.А., Романюк Н.А. Кристаллография, 1962, 7, 147.
5. Тихомирова Н.А., Донцова Л.И., Пикин С.А., Шувалов Л.А. Письма в ЖЭТФ, 1979, 29, 37.
6. Желудев И.С. Шувалов Л.А. Кристаллография, 1956, 1, 681.
7. Цинзерлинг Е.В. Искусственное двойникование кварца. М.:Изд. АН СССР, 1961.

Институт кристаллографии  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
5 мая 1982 г.

Волгоградский инженерно-строительный институт

---