Письма в ЖЭТФ, том 73, вып. 8, с. 447 – 450 © 2001 г. 25 апреля

Последовательность двух ферротороидных фазовых переходов в никель-бром борацийте $Ni_3B_7O_{13}Br$

Д. Г. Санников

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, 117333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 15 декабря 2000 г.

После переработки 12 марта 2001 г.

Излагается феноменологическая теория последовательности двух фазовых переходов второго рода, наблюдаемой в Ni–Br борацийте. Параметром порядка этих переходов считаются две разных компоненты вектора тороидного момента T_i. Получены выражения для температурных зависимостей спонтанных значений T_i, поляризации P_i и намагниченности M_i, а также восприимчивостей – диэлектрической, $\chi_{ij} = dP_i/dE_j$, магнитной, $k_{ij} = dM_i/H_j$, и магнитоэлектрической, $\alpha_{ij} = dP_i/dH_j = dM_j/dE_i$. Некоторые из этих восприимчивостей имеют резкие температурные пики в окрестностях рассматриваемых фазовых переходов.

PACS: 75.30.-m, 75.50.Dd, 77.80.e

Наряду с хорошо известными дипольными моментами – поляризацией P_i и намагниченностью M_i – довольно неожиданно оказалось, что существует третий дипольный момент в электродинамике – тороидный момент T_i, открытый сравнительно недавно (см. обзор [1]). По своим трансформационным свойствам вектор T_i отличается от векторов P_i и M_i – он меняет знак и при инверсии пространства, и при инверсии времени. Фазовые переходы с параметром порядка T_i были выделены в самостоятельный класс переходов в работе [2] (см. также [3]). В работе [4] был рассмотрен феноменологический подход к описанию фазового перехода в Ni–I борацийте (при $T = 64$ K) как ферротороидного перехода (или тороидного – терминология еще не установилась). Все имеющиеся экспериментальные данные были объяснены, однако оставалось неясным, нельзя ли объяснить те же данные каким-либо другим способом (в особенности, если при переходе меняется трансляционная симметрия кристалла). Позднее появились экспериментальные данные по низкотемпературному фазовому переходу в Co–Br, Co–I и Ni–Cl борацитах [5 – 7], где наблюдался в окрестности перехода узкий температурный пик компоненты α_{32} магнитоэлектрического тензора α_{ij} (и отсутствие такого пика у компоненты α_{23}). Эти данные удалось объяснить, исходя из предположения, что переход является ферротороидным фазовым переходом, то есть его параметром служит компонента T_1 вектора T_i [8] (см. также [9, 10]). Теперь не оставалось сомнения, что бор ациты – первый пример кристаллов – ферротороиков (или тороиков), в которых наблюдается ферротороидный фазовый переход.

В недавней работе [11] в Ni–Br борацийте наблюдалась последовательность двух низкотемпературных фазовых переходов второго рода при $T = 30$ K и $T = 21$ K. Близость этих двух переходов позволяет предположить, что они вызваны единым механизмом. Иными словами, их можно описать на основе единого термодинамического потенциала, в котором лишь один коэффициент A при T_i^2 изменяется с температурой T, проходя через ноль при понижении T. Оба перехода являются, таким образом, собственными ферротороидными переходами, первый по компоненте T_1, а второй по компоненте T_2 вектора T_i. Представляет интерес рассмотреть, какие характерные температурные аномалии векторов P_i, M_i, T_i и тензоров χ_{ij}, k_{ij}, α_{ij} должны наблюдаться в окрестностях этих переходов. Интересно также выяснить, существуют ли другие возможные последовательности ферротороидных фазовых переходов в борацитах и при каких условиях. Все это и является целью настоящей работы.

Обозначим последовательность фазовых переходов, наблюдаемую в Ni–Br борацийте, как $G_0 \to G_1 \to \to G_2 \to G_3$. Фазовый переход $G_0 \to G_1$ при $T = 398$ K является несобственным сегнетоэлектрическим переходом. Симметрия кубической фазы $G_0 - T_d' = -\bar{4}3m1'$, орторомбической фазы $G_1 - C_{2v}' = = mm21'$. Нас будет интересовать последовательность переходов $G_1 \to G_2 \to G_3$. Симметрия орторомбической же фазы $G_2 - C_{2v}(C_s) = m'm2'$. О симметрии фазы G_3 см. ниже. Исходим из предположения, что параметром порядка для первого фазового перехода $G_1 \to G_2$ при $T = \theta_1$ является компонента T_1 (как и в других борацитах, где наблюдается один такой переход), а для второго перехода $G_2 \to G_3$ при $T = \theta_2$ – компонента T_2. Рассмотрим термодинамический потенциал кубической фазы кристалла, что позволит, во-первых, корректно записать его, а во-вторых, оценивать значения спонтанных векторов T_i, P_i, M_i и тензоров восприимчивостей χ_{ij}, k_{ij}, α_{ij} по коэффициентам, которые входят в полученные для них выражения.

Для записи потенциала фазы G_0 используем следующие инварианты (структурные и обменные):

$$R^2, P^2, P_3R^2, M^2, T^2, P_iE_i, M_iH_i, \tag{1}$$

где через R^2 обозначен квадрат шестикомпонентного параметра порядка фазового перехода $G_0 \to G_1$. Считаем, что в результате перехода возникает спонтанная компонента P_3 и что $P_3 > 0$ (кристалл однодоменный). Используем также релятивистские инварианты

$$I_1 = \frac{1}{4}(T_1^2 - T_2^2)^2 + (T_1^2 + T_2^2)T_3^2,$$

$$I_2 = (P_1T_1 - P_2T_2)T_3 + \frac{1}{2}P_3(T_1^2 - T_2^2),$$

$$I_3 = (P_2M_3 - P_3M_2)T_1 + (P_3M_1 - P_1M_3)T_2 + \tag{2}$$

$$+(P_1M_2 - P_2M_1)T_3,$$

$$I_4 = (M_2T_1 - M_1T_2)(T_1^2 - T_2^2) - 2(M_2T_1 + M_1T_2)T_3^2 +$$

$$+4M_3T_1T_2T_3.$$

Здесь и всюду в дальнейшем запись ведется в более удобных с точки зрения эксперимента координатах x_1, x_2, x_3 ромбической фазы, которые повернуты на угол $\pi/4$ вокруг оси $z = x_3$ относительно координат x, y, z кубической фазы.

Термодинамический потенциал имеет вид

$$\Phi = \alpha R^2 + \frac{1}{2}\beta R^4 + \frac{1}{2}AT^2 + \frac{1}{4}CT^4 -$$

$$-\bar{D}R^2T^2 + \frac{1}{2}\varkappa P^2 - \sigma P_3R^2 + \frac{1}{2}BM^2 + cI_1 -$$

$$-dI_2 + aI_3 - bI_4 - P_iE_i - M_iH_i. \tag{3}$$

(О выборе инвариантов (1), (2) и записи потенциала (3) подробнее см. в [8].) Исключая R^2, приходим к термодинамическому потенциалу, содержащему лишь интересующие нас компоненты векторов P_i, M_i и T_i:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}\bar{A}T^2 + \frac{1}{4}\bar{C}T^4 + \frac{1}{2}\varkappa(P_1^2 + P_2^2) +$$

$$+\frac{1}{2}\widetilde{\varkappa}P_3^2 - \widetilde{\varkappa}DP_3T^2 + \frac{1}{2}BM^2 +$$

$$+cI_1 - dI_2 + aI_3 - bI_4 - P_iE_i - M_iH_i. \tag{4}$$

Здесь и далее используются обозначения

$$\widetilde{\varkappa} = \varkappa - \frac{\sigma^2}{\beta},\ D = \frac{\sigma\bar{D}}{\beta\widetilde{\varkappa}},\ \bar{A} = A - 2\frac{\widetilde{\varkappa}D}{\sigma}P_0,$$

$$\bar{C} = C - 2\frac{D^2}{\beta},\ \widetilde{A} = \bar{A} - 2\widetilde{\varkappa}DP_0 - dP_0, \tag{5}$$

$$\widetilde{C} = \bar{C} - 2\widetilde{\varkappa}D^2 + c - 2Dd,\ c' = c - Dd,\ c'' = c + dD,$$

где $P_0 = P_0(T)$ – значение спонтанной поляризации в фазе G_1, которое берется из эксперимента. Заметим, что использование $P_0(T)$ позволило исключить из (3) неизвестный и температурно зависимый коэффициент α. Из записи потенциалов (3) и (4) следует, что коэффициенты $\beta > 0$, $\widetilde{\varkappa} > 0$, $\widetilde{C} > 0$, $B > 0$, а знаки коэффициентов D, a, b, c и d – произвольные.

Варьируя потенциал (4) по переменным T_i, P_i и M_i и решая соответствующие уравнения, получим в результате следующие выражения для спонтанных значений этих величин в фазах G_1, G_2 и G_3. Приводим только отличные от нуля компоненты и только старшие члены разложений по T_i^2, a, b, c, d и P_0, которые считаем малыми величинами. В фазе G_1

$$P_3 = P_0. \tag{6}$$

В фазе G_2

$$T_1^2 = -\frac{\widetilde{A}}{\widetilde{C}} = \frac{A_T}{\widetilde{C}}(\theta_1 - T),$$

$$P_3 = P_0 + DT_1^2, \tag{7}$$

$$M_2 = \frac{aP_0}{B}T_1.$$

Предполагается, что только один коэффициент $\widetilde{A}$ зависит от T линейно: $\widetilde{A} = A_T(T - \theta_1)$. Зависит от T также величина P_0 (см. выше). Для реализации фазового перехода $G_1 \to G_2$, как ферротороидного по компоненте T_1, необходимо, чтобы выполнялось неравенство $d > 0$. В фазе G_3

$$T_1^2 = \frac{1}{c'}(dP_0 + c''T_2^2),\quad T_2^2 = \frac{c'}{2c}\frac{A_T}{\widetilde{C}}(\theta_2 - T),$$

$$\theta_1 - \theta_2 = \frac{\widetilde{C}}{A_T}\frac{d}{c'}P_0,\quad P_3 = \frac{c}{c'}(P_0 + 2DT_2^2),$$

$$M_1 = -\frac{ac + bd}{Bc'}T_2(P_0 + 2DT_2^2), \tag{8}$$

$$M_2 = \frac{ac + bd}{Bc'}T_1(P_0 + 2DT_2^2).$$

Для реализации фазового перехода $G_2 \to G_3$, как ферротороидного по компоненте T_2, необходимо, как показывает анализ потенциала (4), чтобы выполнялись неравенства $c > 0$ и $c - Dd > 0$.

Варьируя потенциал (4) дважды, сначала по T_i, P_i, M_i, а затем по E_i и H_i, и решая полученные уравнения, придем в результате длительных вычислений к следующим выражениям для восприимчивостей χ_{ij}, k_{ij} и α_{ij} (при тех же условиях, что и (6)–(8)). В фазе G_1

$$\chi_{33} = \frac{1}{\widetilde{\varkappa}}, \quad k_{22} = \frac{1}{B} + \frac{a^2 P_0^2}{B^2 A_T (T - \theta_1)}. \tag{9}$$

В фазе G_2

$$\chi_{33} = \frac{1}{\widetilde{\varkappa}} + \frac{2D^2}{\widetilde{C}}, \quad k_{11} = \frac{1}{B} + \frac{(ac+bd)^2 P_0}{2B^2 c'^2 d} \frac{\theta_1 - \theta_2}{T - \theta_2},$$

$$k_{22} = \frac{1}{B} + \frac{a^2 P_0^2}{2B^2 A_T (\theta_1 - T)}, \tag{10}$$

$$\alpha_{23} = -\frac{a}{\varkappa B} T_1, \quad \alpha_{32} = \frac{D a P_0}{B \widetilde{C}} \frac{1}{T_1}.$$

В фазе G_3

$$\chi_{33} = \frac{1}{\widetilde{\varkappa}} + \frac{2D^2}{\widetilde{C}}, \quad \chi_{12} = \chi_{21} = -\frac{d^2}{2\varkappa^2 c} \frac{T_2}{T_1},$$

$$k_{11} = \frac{1}{B} + \frac{(ac+bd)^2 P_0}{4B^2 c'^2 d} \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_2 - T},$$

$$k_{12} = k_{21} = \frac{(ac+bd)(ac+5bd)}{8B^2 c c' d} \frac{T_1}{T_2}, \tag{11}$$

$$\alpha_{13} = \frac{ac + 2bd}{\varkappa B c} T_2,$$

$$\alpha_{31} = \frac{(ac+bd) P_0}{2Bc} \left(\frac{d}{2\widetilde{\varkappa} c'} - \frac{D}{\widetilde{C}} \right) \frac{1}{T_2},$$

$$\alpha_{23} = -\frac{a}{\varkappa B} T_1,$$

$$\alpha_{32} = \frac{ac+bd}{2Bcd} \left[\frac{5d}{2\widetilde{\varkappa}} + D(c + 5Dd) \frac{1}{\widetilde{C}} \right] T_1.$$

В (10) и (11) T_1^2 и T_2^2 в знаменателях заменены их зависимостями от T по (7) и (8). Значения χ_{ij} и k_{ij}, если они не приводятся в (9)–(11), равны $\chi_{ij} = 1/\varkappa$, $k_{ij} = 1/B$, как в исходной фазе G_0, что следует из потенциала (3).

Как следует из (6)–(11), фазовые переходы $G_1 \to G_2$ и $G_2 \to G_3$, являясь по предположению собственными ферротороидными по T_1 и T_2 переходами, оказываются одновременно несобственными сегнетоэлектрическими по P_3 и слабыми ферромагнитными по M_2 и M_1 переходами, соответственно. В окрестности первого перехода $G_1 \to G_2$ компоненты k_{22} и α_{32} имеют аномальные температурные зависимости – узкие пики – см. (9), (10), причем k_{22} в обеих фазах G_1 и G_2, а α_{32} только в фазе G_2. В окрестности второго перехода $G_2 \to G_3$ компоненты k_{11}, k_{12} и α_{31} имеют узкие пики – см. (10), (11), причем k_{11} в обеих фазах G_2 и G_3, а k_{12} и α_{31} только в фазе G_3. Наблюдение таких аномальных зависимостей в эксперименте явилось бы проверкой правильности предложенного теоретического подхода. Согласно этому подходу магнитная точечная группа симметрии фазы G_3 должна быть $C_2(C_1) = 2'$.

Если предположить, что параметром порядка для второго перехода $G_2 \to G_3$ является не компонента T_2, а компонента T_3, то такой переход реализуется, если выполняются неравенства $c + Dd < 0$ и $c - 2Dd < 0$. Магнитная точечная группа симметрии фазы G_3 в этом случае должна быть $C_s = m$. Такой вариант теории более далек от экспериментальных данных [11], чем предложенный выше, и поэтому он здесь не рассматривается. Заметим, что в эксперименте магнитная точечная группа симметрии фазы G_3 была определена как $C_1 = 1$ [11]. Однако переход из группы $C_{2v}(C_s) = m'm2'$ в группу $C_1 = 1$ как переход второго рода, каким он является согласно экспериментальным данным [11], строго говоря, невозможен. Это обстоятельство также требует экспериментальной проверки.

Анализ потенциала (4) показывает, что возможны и другие последовательности ферротороидных фазовых переходов в борацитах. Если выполняются неравенства $c < 0$ и $c - 2Dd > 0$, то возможна последовательность $G_1 \to G_2 \to G_3 \to G_4$, причем магнитная точечная группа симметрии фазы $G_3 - C_s = m$, а фазы $G_4 - C_1 = 1$. Этот случай здесь не рассматривается, поскольку он еще экспериментально не востребован: ни в одном из борацитов не наблюдалась последовательность трех низкотемпературных фазовых переходов. Наконец, если выполняются неравенства $c - Dd < 0$ и $c + Dd > 0$, то возможен только один переход $G_1 \to G_2$. Такой случай уже был рассмотрен в [8] и фактически воспроизведен и здесь – см. (6), (7) и (9), (10).

Автор признателен В. А. Головко за полезные замечания.

1. В. М. Дубовик, Л. А. Тосунян, ЭЧАЯ **14**, 1193 (1983).
2. V. L. Ginzburg, A. A. Gorbatsevich, Yu. V. Kopaev, and B. A. Volkov, Solid St. Commun. **50**, 339 (1984).
3. Б. А. Волков, А. А. Горбацевич, Ю. В. Копаев, В. В. Тугушев, ЖЭТФ **85**, 729 (1981).
4. Д. Г. Санников, И. С. Желудев, ФТТ **27**, 1369 (1985).
5. M. Clin, J.-P. Rivera, and H. Schmid, Ferroelectrics **79**, 173 (1988).
6. M. Clin, J.-P. Rivera, and H. Schmid, Ferroelectrics **108**, 213 (1990).
7. J.-P. Rivera and H. Schmid, J. Appl. Phys. **70**, 6410 (1991).
8. Д. Г. Санников, ЖЭТФ **111**, 53 (1997).
9. И. Е. Чупис, Физика низк. темп. **18**, 306 (1992).
10. D. G. Sannikov, Ferroelectrics **219**, 177 (1998).
11. S.-Yu. Mao, H. Schmid, G. Triscone, and J. Muller, J. Mag. Mag. Materials **195**, 65 (1999).