

Механизм возникновения мягкой моды при сегнетоэластическом фазовом переходе

С. В. Горяйнов, Н. Н. Овсяук¹⁾

Институт минералогии и петрологии Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 1 марта 2001 г.

Показано, что смягчение акустической моды, приводящее к сегнетоэластическому фазовому переходу, обусловлено линейно-квадратичным взаимодействием симметричных и антисимметричных деформаций, которым в настоящее время пренебрегают. Получено выражение, с помощью которого мы можем предсказать давление фазового перехода, если известны исходные модули упругости.

PACS: 62.20.Dc, 64.60.-i

В последнее время методами динамики решетки и молекулярной динамики были выполнены численные расчеты мягких мод в кристаллах, вызывающих сегнетоэластические фазовые переходы (СФП) [1, 2]. При таких расчетах отсутствуют аналитические выражения, описывающие механизм возникновения мягких мод. Считается, что деформация, нарушающая симметрию, возникает спонтанно, без приложения какой-либо силы, и является результатом критического смягчения модулей упругости. При изучении СФП по теории Ландау делается разложение свободной энергии по степеням параметров порядка, которые нарушают симметрию кристалла. Деформации, не нарушающие симметрию, как параметры порядка не рассматриваются, так как считается, что они в переходе не участвуют. Затем постулируется, что коэффициент при квадратичном члене разложения, который и является модулем упругости, должен равняться нулю при критическом значении внешнего переменного параметра. При таком подходе причина возникновения мягкой моды остается неясной.

Особый интерес представляет физика СФП при высоких давлениях, когда симметрия понижается до триклинной, за которой следует аморфизация, как это было показано на примере анортита и кварца [3, 4]. В настоящей работе рассматривается собственный моноклинно-триклинный СФП в Sr-анортите ((Sr,Ca)Al₂Si₂O₈). СФП считается собственным, если параметр порядка и спонтанная деформация преобразуются операциями симметрии одинаково. При собственном СФП в качестве критического параметра можно взять одну из компонент тензора спонтанной деформации [1]. Мы исследовали собственный СФП, поскольку для него

более наглядным становится механизм взаимодействия деформаций ребер и углов ячейки, так как можно рассматривать деформацию ячейки как целой, не конкретизируя смещения отдельных атомов, как в случае несобственного перехода. Мы стремились выяснить наиболее общую причину, приводящую к дестабилизации кристалла. Нам удалось показать, что мягкая акустическая мода, вызывающая нестабильность решетки сегнетоэластика, обусловлена линейно-квадратичным взаимодействием симметричных и антисимметричных деформаций, которым в настоящее время пренебрегают [5], хотя оно является самым сильным из ангармонических взаимодействий.

В нашей работе [6] было установлено, что энергия СФП достигается за счет симметричных компонент и поэтому их вкладом нельзя пренебрегать, как это делалось раньше. Влияние симметричных компонент тензора деформации на фазовый переход вводится с помощью члена $p_{\text{ext}}V$ в потенциале Гиббса кристалла, к которому приложено внешнее давление $G = F + p_{\text{ext}}V$, где F – свободная энергия, $V \approx e_1 + e_2 + e_3$ – относительное изменение объема элементарной ячейки, e_i – компоненты тензора деформации. На важность учета влияния симметричных деформаций указывается также в работе [7], в которой рассчитываются механические напряжения в трехатомной молекуле Т–О–Т при искажении ее формы под давлением от линейной до изогнутой. В этой работе рассматривается, как под действием внешних сил, приложенных к молекуле с двух сторон, вдоль оси Y возникает поперечная дестабилизирующая сила.

Напомним, что в общем случае симметричные и антисимметричные параметры порядка могут быть представлены в виде суммы статической и малой динамической частей, связанных с колебаниями решет-

¹⁾e-mail: ovsyuk@uiggm.nsc.ru

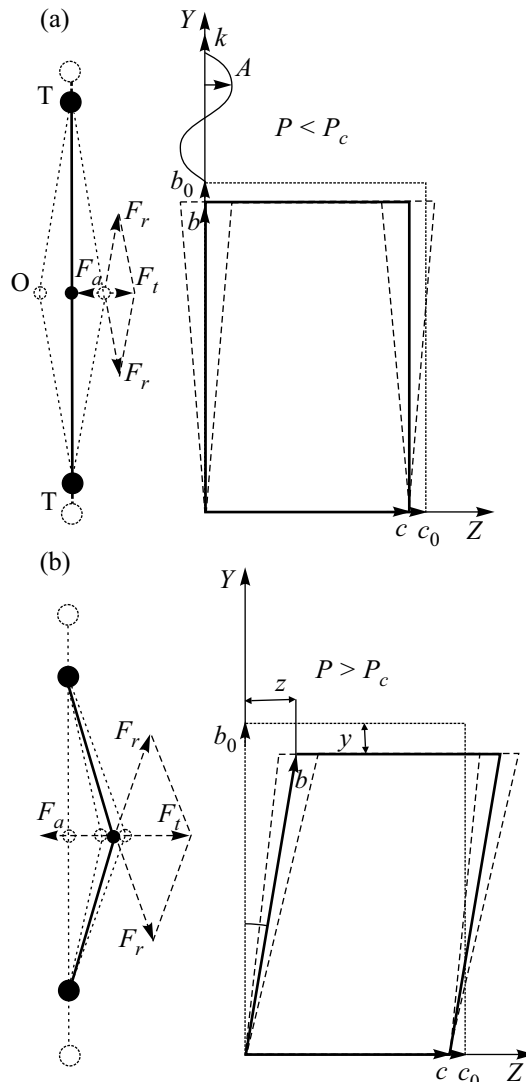
ки: $Q_j = Q_{jstat} + Q_{jdyn}$. Антисимметричные параметры порядка Q_{jstat} описывают систему в термодинамическом равновесии, и в симметричной фазе они равны нулю. Антисимметричные параметры порядка Q_{jdyn} описывают их колебания с определенными частотами ω_j и волновыми векторами \mathbf{k}_j , и они присутствуют как в симметричной, так и в низкосимметричной фазах. При приближении к точке фазового перехода некоторые колебания с собственными частотами $\omega_j(\mathbf{k}_j)$ смягчаются. В случае моноклинно-триклинного перехода акустическая ветвь имеет представление B_g , являющееся собственным значением динамической матрицы, учитывающей направление и поляризацию волнового вектора акустического фонона, для которой условие стабильности приводится к виду $(c_{44}c_{66} - c_{46}^2) > 0$. Эта матрица соответствует распространению трех акустических волн, причем самая низкочастотная мягкая мода является поперечной акустической волной, распространяющейся вдоль Y с поляризацией $[-c_{46}/c_{66}, 0, 1]$ [5].

На рисунке на примере фазового перехода в трехатомной молекуле Т–О–Т показано происхождение поперечной антисимметричной силы. Сплошными линиями показаны статические положения атомов в термодинамическом равновесии; штриховыми линиями показаны поперечные колебания О-атома. Силы F_r возникают под действием сжатых межатомных связей, их сумма дает тангенциальную силу F_t , которая приводит к изгибному фазовому переходу на рисунке (b), когда $F_t > F_a$, где F_a – возвращающая сила, обусловленная жесткостью угла Т–О–Т.

При анализе моноклинно-триклинного перехода мы будем использовать аналогичные рассуждения. Мы считаем, что при приложении гидростатического давления к элементарной ячейке под действием сжатых межатомных связей также возникают антисимметричные дестабилизирующие силы. На рисунке по аналогии с трехатомной молекулой также приведена иллюстрация действия на моноклинную ячейку статического давления и динамического сдвигового напряжения, обусловленного поперечной акустической волной.

Возьмем моноклинную ячейку с плоскостью симметрии, нормаль к которой направлена вдоль оси Y . Рассмотрим квадратичное разложение свободной энергии деформации этой ячейки в естественных криволинейных q -координатах (r_i, φ_k) :

$$F = \sum_{ij} c_{ij}^0 (\Delta r_i / r_{0i}) (\Delta r_j / r_{0j}) / 2 + \sum_{kl} c_{kl}^0 \Delta \varphi_k \Delta \varphi_l / 2, \quad (1)$$



Схематическая иллюстрация фазовых переходов под действием гидростатического давления P и поперечной акустической волны для трехатомной молекулы Т–О–Т и моноклинной кристаллической решетки, находящихся до (a) и после (b) фазового перехода

где $i, j = 1, 2, 3$; $k, l = 4, 5, 6$; c_{ij}^0, c_{kl}^0 – исходные модули упругости в симметричной фазе; r_{0i} – параметры исходной ячейки; малые недиагональные члены типа угол–связь здесь опущены. Мы для простоты сначала рассмотрим двумерную деформацию одной из граней $b_0 c_0$, которая включает деформацию ребер b_0, c_0 и угла α . Из рисунка (b) видно, что $\Delta \alpha = \Delta z / b_0$, где b_0 – параметр исходной ячейки вдоль оси Y . При этом квадратичное разложение свободной энергии запишется в виде

$$F = c_{22}^0 (\Delta b / b_0)^2 / 2 + c_{23}^0 (\Delta b / b_0) (\Delta c / c_0) / 2 + c_{33}^0 (\Delta c / c_0)^2 / 2 + c_{44}^0 (\Delta z / b_0)^2 / 2. \quad (2)$$

Выразим эту энергию в декартовых координатах. Поскольку ребро b_0 под действием акустической волны отклоняется в направлении Z , разложение Δb в ряд будет иметь вид

$$\Delta b = [(b_0 + \Delta y)^2 + (\Delta z)^2]^{1/2} - b_0 \cong \Delta y + (\Delta z)^2/2b_0. \quad (3)$$

Видно, что Δb содержит не только линейные составляющие вдоль оси Y , но и квадратичные вдоль перпендикулярного направления. Это означает, что линейные деформации в естественном криволинейном пространстве, в котором рассматриваются деформации химических связей и углов в кристаллической решетке, вызывают нелинейные деформации в декартовых координатах, в которых рассматриваются смещения атомов. В обозначениях через компоненты тензора деформации уравнение (3) принимает вид $\Delta b/b_0 = e_2 + e_4^2/2$, поскольку в моноклинной ячейке $\Delta\varphi_4 = \Delta\alpha = -e_4$. В результате для энергии Гиббса $G = F + p_{\text{ext}}V$ получаем выражение

$$G \cong c_{22}^0 e_2^2/2 + c_{23}^0 e_2 e_3 + c_{33}^0 e_3^2/2 + (c_{22}^0 e_2 + c_{23}^0 e_3 + c_{44}^0) e_4^2/2 + p_{\text{ext}}(e_2 + e_3), \quad (4)$$

из которого следует, что при приложении гидростатического давления к элементарной ячейке симметричные статические деформации связей $e_{2\text{stat}}$ и $e_{3\text{stat}}$ под действием динамических деформаций поперечной акустической волны $e_{4\text{dyn}}$ вступают с ними в линейно-квадратичное взаимодействие, приводящее к изменению силовых констант поперечных колебаний. Отсюда эффективная силовая константа для направления деформаций, нарушающих симметрию и приводящих к искажению ячейки так, что угол $\varphi_4 \neq 90^\circ$, равна

$$c_{44} = \partial^2 G / \partial e_4^2 = b_0^2 \partial^2 F / \partial z^2 = c_{44}^0 + c_{22}^0 e_2 + c_{23}^0 e_3. \quad (5)$$

В равновесных условиях для $\partial G / \partial e_2 = c_{22}^0 e_2 + c_{23}^0 e_3 + p_{\text{ext}} = 0$; отсюда для симметричной фазы находим

$$c_{44} = c_{44}^0 - p_{\text{ext}}. \quad (6)$$

Видно, что модуль упругости c_{44} смягчается с ростом давления и обращается в нуль, то есть возникает акустическая неустойчивость, при критическом давлении

$$p_c = c_{44}^0. \quad (7)$$

Как было указано выше, в мягкой акустической моде присутствуют компоненты амплитудного вектора не только вдоль Z , но и вдоль X . Поэтому, для более точной количественной оценки в формулу (4) необходимо ввести второй антисимметричный параметр

e_6 , который также смягчается с давлением. Теперь, поскольку ребро b_0 под действием акустической волны отклоняется в направлениях X и Z , разложение в ряд Δb будет иметь вид

$$\begin{aligned} \Delta b/b_0 &\cong \Delta y/b_0 + (\Delta x)^2/2b_0^2 + (\Delta z)^2/2b_0^2 = \\ &= e_2 + e_4^2/2 + e_6^2/2. \end{aligned} \quad (8)$$

Так как из-за взаимодействия параметров e_4 и e_6 комбинация модулей $c_{44}c_{66} - c_{46}^2$ стремится к нулю быстрее, чем отдельный модуль c_{44} , то после подстановки разложения (8) в потенциал Гиббса получаем, что $c_{44}c_{66} - c_{46}^2 = (c_{44}^0 - p)(c_{66}^0 - p) - c_{46}^0{}^2 = 0$ в точке перехода. Отсюда

$$p_c = (c_{44}^0 + c_{66}^0)/2 - [(c_{44}^0 + c_{66}^0)^2/4 - c_{44}^0 c_{66}^0 + c_{46}^0{}^2]^{1/2}. \quad (9)$$

Используя данные для исходных модулей Sr-анортита [1] $c_{44}^0 = 11.6$ ГПа, $c_{66}^0 = 24.7$ ГПа, $c_{46}^0 = -12.7$ ГПа, получаем $p_c = 3.86$ ГПа, а экспериментальное давление для этого перехода равно 3.2 ± 0.4 ГПа [8]. Приведенные выше модули получены в модели парных потенциалов, параметры которых подогнаны так, чтобы расчетные и экспериментальные размеры ячейки совпадали. Эти расчетные модули следует рассматривать как приближенные, поскольку экспериментальные значения модулей упругости для Sr-анортита отсутствуют. Поэтому и не следует ожидать полного совпадения эксперимента и теории.

В результате показано, что мягкая акустическая мода, вызывающая собственный СФП, обусловлена линейно-квадратичным взаимодействием статических симметричных и динамических антисимметричных деформаций, которым в настоящее время пренебрегают, хотя оно является самым сильным из ангармонических взаимодействий. Пренебрежение членами $e_i e_4^2$ авторы [5] оправдывают тем, что симметричные компоненты e_i примерно в 5 раз меньше, чем e_4 . Но из наших выражений следует, нужно сравнивать не члены e_i и e_4 , а c_{44}^0 и $\sum_i c_{2i}^0 e_i$, где $i = 1, 2, 3, 5$. Это взаимодействие является общим для структурных фазовых переходов, так как оно появляется благодаря нелинейной связи между криволинейным пространством естественных координат, в которых рассматриваются деформации химических связей и углов в кристаллической решетке, и декартовым пространством смещений атомов, при приложении гидростатического давления к сегнетоэластику. Также получено выражение, с помощью которого мы можем предсказать давление фазового перехода, если известны исходные модули упругости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований

(гранты # 00-05-65429, # 00-05-65305 и # 01-05-65373).

1. M. T. Dove and S. A. T. Redfern, *Amer. Mineral.* **82**, 8 (1997).
2. G. W. Watson and S. C. Parker, *Phys. Rev.* **B52**, 13306 (1995).
3. S. A. T. Redfern, *Mineralogical Mag.* **60**, 493 (1996).
4. С. В. Горяйнов, Н. Н. Овсяк, *Письма в ЖЭТФ* **69**, 431 (1999).
5. M. A. Carpenter and E. K. H. Salje, *Eur. J. Mineral.* **10**, 693 (1998).
6. С. В. Горяйнов, Н. Н. Овсяк, *ЖЭТФ* **118**, 906 (2000).
7. A. P. Mirgorodsky and M. B. Smirnov, *Ferroelectrics* **159**, 133 (1994).
8. M. D. McGuinn and S. A. T. Redfern, *Mineralogical Mag.* **58**, 21 (1994).