

СТРУКТУРНЫЙ ПЕРЕХОД ИЗ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ В ОРТОРОМБИЧЕСКУЮ В МАЛЫХ ЧАСТИЦАХ

© Ю.А.Куфеев, Э.Б.Сонин

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 31 августа 1995 г.)

Построена феноменологическая теория структурного перехода из тетрагональной системы в орторомбическую для малых частиц, где поверхностная энергия сравнима с объемной энергией частицы. При уменьшении размеров частицы переход смещается вниз по температуре, и при определенном размере частицы структурный переход может не происходить.

Известно, что в YBaCuO происходит структурный переход. При высоких температурах кристаллы YBaCuO принадлежат к тетрагональной симметрии. При уменьшении температуры симметрия понижается до орторомбической. Однако эксперименты, выполненные в работе [1], показали, что в малых частицах YBaCuO переход из тетрагональной системы в орторомбическую сильно затруднен и может вообще не происходить.

В связи с важностью указанного структурного перехода для существования высокотемпературной сверхпроводимости представляет интерес хотя бы качественная картина влияния размера частицы на вышеуказанный переход. В настоящей работе на основе феноменологической теории Ландау для фазовых переходов второго рода [2] построена теория структурного перехода из тетрагональной системы в орторомбическую для малых частиц и исследовано смещение структурного перехода по температуре в зависимости от размера частицы.

1. Теория Ландау для малых частиц

В работе рассматривается структурный переход на примере решетки, элементарная ячейка которой в тетрагональной фазе имеет форму прямой призмы с квадратным основанием (точечная группа D_{4h}), а в орторомбической фазе — форму прямой призмы с прямоугольным основанием (точечная группа D_{2h}). Однако, приведенная далее теория объясняет любой переход из тетрагональной системы в орторомбическую. Предполагается, что при структурном переходе объем элементарной ячейки не меняется (высота призмы остается постоянной, а основание из квадрата переходит в прямоугольник). В дальнейшем

предполагается, что структурный переход происходит в плоскости. Тогда [3] в качестве параметра порядка η выберем

$$\eta = \frac{a-b}{a_0}, \quad (1)$$

где a_0 — сторона квадрата в тетрагональной фазе, a и b — стороны прямоугольника в орторомбической фазе.

Такой параметр порядка η можно связать с упругими деформациями тетрагонального кристалла [4]

$$u_{xx} = \frac{\partial u_x}{\partial x}, \quad u_{yy} = \frac{\partial u_y}{\partial y}, \quad (2)$$

где u_x, u_y — компоненты вектора смещения точки тела при деформации. Тогда между параметром порядка η и вектором смещения \mathbf{u} существует следующая связь:

$$\eta = u_{xx} - u_{yy}, \quad (3)$$

а так как объем элементарной ячейки сохраняется $\operatorname{div} \mathbf{u} = 0$, то $u_{xx} = -u_{yy}$.

Разложение для плотности термодинамического потенциала вблизи температуры фазового перехода T_c имеет вид

$$\Phi = \Phi_0 + At\eta^2 + B\eta^4 + C(\nabla\eta)^2, \quad (4)$$

где $t = (T - T_c)/T_c$; A, B и C — константы. Зависимость η от температуры (тем самым и температуры, при которой происходит структурный переход) определяется из условия минимальности $\Phi(\delta\Phi/\delta\eta = 0)$. Если на кристалл не накладывается никаких граничных условий, то структурный переход происходит при $T = T_c(t = 0)$ и параметр порядка постоянен вдоль всего кристалла.

Предположим теперь, что форма поверхности кристалла при структурном переходе остается неизменной (объем кристалла не может меняться в силу сохранения объема элементарной ячейки). В порошок такое может иметь место в силу того, что изменению формы порошочки препятствуют окружающие порошочки или матрица, в которую внадрен порошок. В этом случае параметр порядка не может оставаться пространственно однородным и должен определяться из уравнения Эйлера–Лагранжа для функционала $\int \Phi dv$

$$\nabla\eta + k^2\eta - \frac{2B}{C}\eta^3 = 0, \quad (5)$$

где $k^2 = -At/C$, и соответствующих граничных условий.

Для определения температуры t_c , при которой происходит структурный переход, используем линеаризованное уравнение (5)

$$\nabla\eta + k^2\eta = 0. \quad (6)$$

Температура, при которой появляются отличия от нуля решения уравнения (6) для надлежащих граничных условий, является температурой T_c фазового перехода. При этой температуре квадратичные члены в термодинамическом потенциале (4) обращаются в нуль, т.е. выполняется условие

$$\int [(\nabla\eta)^2 + k^2\eta^2] dv = \int \eta \nabla\eta ds = 0, \quad (7)$$

где объемный интеграл $\int dv$ интегрированием по частям с учетом (6) был сведен к интегралу по поверхности кристалла.

Исходя из предположения о неизменности формы частицы при структурном переходе, следует выбрать в качестве граничного условия равенство нулю на границе кристалла нормальной компоненты вектора смещения

$$u_n = 0. \quad (8)$$

Однако это условие непросто связано с выбранным параметром структурного фазового перехода η . Поэтому для решения нашей граничной задачи мы введем векторный потенциал $A(0, 0, A_z)$ (ось z направлена перпендикулярно плоскости структурного перехода), определяющий бездивергентное поле смещений в тетрагональной фазе

$$\mathbf{u} = \text{rot} A. \quad (9)$$

Согласно (2), (3) и (9), между A и параметром порядка η существует связь

$$\eta = \frac{\partial^2 A}{\partial x \partial y}, \quad (10)$$

а уравнение для A имеет вид, аналогичный уравнению (6) для η

$$\nabla A + k^2 A = 0. \quad (11)$$

Поэтому для определения температуры структурного перехода (точнее, смещения температуры перехода $t_c = (T - T_c)/T_c$) следует решить уравнение (11) с граничными условиями (7), (8).

2. Структурный переход в частицах различной формы

В этом разделе рассматривается структурный переход в частице кристалла, имеющей различную форму поверхности: прямой призмы, цилиндра, шара.

1) Структурный переход в прямой призме. Рассмотрим структурный переход в кристалле, имеющем форму прямой призмы, в основании которой — квадрат (ось z направлена перпендикулярно основанию призмы, а в плоскости xu происходит структурный переход). Для определения температуры структурного перехода нужно решить уравнение (11) со следующими граничными условиями:

$$u_x = -\frac{\partial A}{\partial y} \Big|_{x=\pm L} = 0,$$

$$u_y = \frac{\partial A}{\partial x} \Big|_{y=\pm L} = 0, \quad (12)$$

где $2L$ — сторона квадрата. Ищем решение методом разделения переменных

$$A = X(x)Y(y).$$

В результате получим

$$X = \cos k_x x, \quad Y = \cos k_y y,$$

где $k_x^2 + k_y^2 = k^2$. Из граничных условий (12) получим

$$k_x L = k_y L = \frac{\pi}{2} + n\pi,$$

где $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Наименьшей энергией обладает гармоника $n = 0$. В результате получим температуру структурного перехода

$$t_c = -\frac{\pi^2 C'}{2AL^2}, \quad (13)$$

при этом пространственное распределение параметра порядка имеет вид

$$\eta \propto \sin \frac{\pi x}{2L} \sin \frac{\pi y}{2L}. \quad (14)$$

Заметим, что квадратичные члены термодинамического потенциала в критической точке обращаются в нуль, так как выполняется (7) ($\nabla\eta = 0$ на поверхности кристалла). Из выражения (13) видно, что при уменьшении размеров частицы температура структурного перехода уменьшается и при

$$L^2 = \frac{\pi^2 C'}{2AT_c} \quad (15)$$

структурного перехода не произойдет.

Анализируя пространственное распределение (14) для параметра порядка, мы видим, что квадратное сечение призмы распадается на четыре квадратные области с чередующимся знаком η . При дальнейшем понижении температуры эти области формируются как четыре двойниковых домена, образование которых позволяет поддержать форму частицы неизменной.

2) Структурный переход в цилиндре. Разложение векторного потенциала A для кристалла, имеющего форму цилиндра (структурный переход происходит в плоскости цилиндра) радиуса R , в цилиндрических переменных (r, ϕ) имеет вид

$$A = J_0(kr) + J_1(kr) \cos \phi + \dots,$$

где J_0, J_1, \dots — функции Бесселя. Для нулевой гармоники граничное условие (8) выполняется автоматически, так как $u_n = \partial A / \partial \phi = 0$. Тогда, используя (10), получаем, что при температуре структурного перехода параметр порядка имеет вид

$$\eta = \frac{\sin 2\phi}{2} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial A}{\partial r} \right) \propto \left(k^2 J_0''(kr) - \frac{k}{r} J_0'(kr) \right) \sin 2\phi \propto J_2(kr) \sin 2\phi.$$

Температура структурного перехода определяется условием (7) обращения в нуль квадратичных членов в разложении термодинамического потенциала. Из равенства $\partial\eta/\partial r = 0$ на поверхности цилиндра $r = R$ получим

$$J_2'(kR) = 0. \quad (16)$$

Наименьшим корнем этого уравнения является $kR = 3.1$. Таким образом, сдвиг температуры структурного перехода обратно пропорционален размеру цилиндра R .

Для определения структурного перехода, соответствующего следующей гармонике $J_1(kr) \cos \phi$ в разложении для A , воспользуемся граничным условием (8). В результате получим условие

$$J_1(kR) = 0,$$

что дает $kR = 3.85$. Легко проверить то, что квадратичные члены в термодинамическом потенциале при данном kR отрицательны (поверхностный интеграл в выражении (7) отрицателен), т.е. температура структурного перехода, соответствующего гармонике $A = J_1(kr) \cos \phi$, находится ниже температуры структурного перехода, соответствующего нулевой гармонике. Таким образом, переход с образованием нулевой гармоники должен происходить раньше. Следует заметить, что нулевая гармоника имеет плоскости узлов при $\phi = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$, где параметр порядка η меняет знак. Эти плоскости являются зародышами границ двойникования между четырьмя доменами, которые должны возникать при дальнейшем понижении температуры.

3) Структурный переход в шаре. Введем сферические координаты с осью z , направленной перпендикулярно плоскости структурного перехода: r — расстояние до центра, θ и φ — полярный и азимутальные углы. Тогда векторный потенциал A направлен вдоль оси z и его сферические компоненты для нулевой гармоники равны

$$A_r = \frac{\sin kr}{r} \cos \theta, \quad A_\theta = \frac{\sin kr}{r} \sin \theta, \quad A_\phi = 0,$$

а соответствующий ему параметр порядка [см. (10)] имеет вид

$$\eta = \left(-\frac{\sin kr}{kr} - \frac{3 \cos kr}{(kr)^2} + \frac{3 \sin kr}{(kr)^3} \right) k^3 \sin^2 \theta \sin 2\phi.$$

Как и для цилиндра, граничное условие (8) для нулевой гармоники выполняется автоматически, а условием обращения в нуль гармонических членов термодинамического потенциала, определяющим критическую температуру, является обращение в нуль градиента параметра порядка [см. (7)]. Это условие выполняется при $kR = 0.3$, что и определяет понижение температуры структурного перехода для малой сферической частицы. В сфере, как и в цилиндре, в ортогональной фазе образуются четыре домена, разделенных меридиальными плоскостями $\phi = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$.

Итак, наш анализ является чисто качественным и пренебрегает целым рядом факторов, которые необходимо было бы учитывать при попытке достичь также и количественных результатов. Для иллюстра-

ции одного из них рассматриваем плотность упругой энергии тетрагонального кристалла. Если деформации происходят только в плоскости xy , то, согласно [4], упругая энергия равна

$$F = \frac{1}{2} \lambda_{xxxx} (u_{xx}^2 + u_{yy}^2) + \lambda_{xxyy} u_{xx} u_{yy} + 2 \lambda_{xyxy} u_{xy}^2, \quad (17)$$

где λ_{xxxx} , λ_{xxyy} и λ_{xyxy} — модули упругости. Это выражение можно переписать в следующем виде:

$$F = \frac{1}{4} (\lambda_{xxxx} - \lambda_{xxyy}) (u_{xx} - u_{yy})^2 + \frac{1}{4} (\lambda_{xxxx} + \lambda_{xxyy}) (u_{xx} + u_{yy})^2 + 2 \lambda_{xyxy} u_{xy}^2. \quad (18)$$

В нашей модели учитывался только первый член этого выражения, при этом в разложении (4) $At = 1/4(\lambda_{xxxx} - \lambda_{xxyy})$. Второй член в упругой энергии отбрасывался в силу предположения, что объем элементарной ячейки не менялся при структурном переходе. Это является хорошим приближением вблизи перехода, так как изменение объема энергетически невыгодно, потому что упругий модуль для этой деформации остается положительным.

Иная ситуация с третьим вкладом в упругую энергию, связанным со сдвигами деформациями u_{xy} . При структурном переходе в пространственно однородное состояние с постоянным параметром порядка сдвиговые деформации не должны возникать, как и деформации сжатие-растяжение. Но нами исследуется переход в пространственно неоднородное состояние, и в этом случае неизбежно возникновение сдвиговых деформаций

$$u_{xy} = \frac{\partial^2 A}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 A}{\partial x^2}.$$

Эти деформации еще более затрудняют структурный переход в малых частицах, т.е. усиливают изучаемое в настоящей работе явление. Наличие сдвиговых деформаций должно также усложнить вклад в энергию, квадратичный по градиентам параметра порядка (последнее слабое в разложении (4)).

Таким образом, наша модель является лишь качественной иллюстрацией того, каким образом в малых частицах может происходить затягивание структурного перехода из тетрагональной фазы в орторомбическую вплоть до полного его исчезновения. На основании этого возможны лишь грубые порядковые оценки. Так, естественным представляется то, что изучаемое явление становится возможным, когда размер частиц приближается к атомному. На эксперименте [1] оно наблюдалось для субмикронных частиц.

Список литературы

- [1] Fleisher V.G., Laiho R., Lahderanta E., Stepanov Yu.P. *Physica* **C235-240**, 1843 (1994).
- [2] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Статистическая физика*. М. (1976).
- [3] Sahu D., George T.F. *Solid State Commun.* **65**, 1371 (1988).
- [4] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теория упругости*. М. (1987).