О некоторых особенностях фазовой диаграммы ферроика с кубической парафазой

© В.С. Меркулов

Научно-практический центр по материаловедению НАН Белоруссии,
Минск, Белоруссия

E-mail: merkul@ifttp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 14 сентября 2009 г.)

Исследована фазовая диаграмма ферроика с парафазой симметрии O_h при трехмерном параметре порядка. В простейшей модели, допускающей фазу общего положения — триклинную фазу, аналитически исследована область ее существования. Показана инвариантность формы этой области. Рассмотрены условия возникновения особенности типа „ласточкин хвост“ в моноклинной фазе. Предложена удобная параметризация для изображения диаграммы, включающей все возможные фазы.

Сенгетоэлектрики, имеющие перовскитную структуру, — $PbZr_{1-x}TiO_3$ (PZT), $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}Ti_xO_3$ (PZNT) и др. — обладают рекордными значениями пьезоэлектрических констант и представляют большой интерес для прикладных и фундаментальных исследований. Высокие значения параметров этих кристаллов связывают с близостью морфотропной фазовой границы (МФГ), которая разделяет области с ромбоэдрической и тетрагональной симметрией. Открытие моноклинной фазы PZT вблизи МФГ свидетельствует о том, что вектор поляризации больше не лежит вдоль оси симметрии и может вращаться в зависимости от температуры или состава. В PNZT имеет место промежуточная орторомбическая фаза. Обнаружение фаз с пониженной симмерией вблизи МФГ инициировало теоретические исследования этих кристаллов [1,2] в рамках теории фазовых переходов Ландау. Очевидно, что существует глубокая аналогия с магнитными материалами с кубической парамагнитной фазой, в частности с редкоземельными ферримагнетиками $R\mathrm{Fe}_2$, в которых впервые были исследованы угловые моноклинные фазы. Более того, при подробном рассмотрении обнаруживается, что фазовые диаграммы, приведенные в [1,3], совпадают в области моноклинных фаз. В связи с этим целесообразно с общих позиций исследовать фазовую диаграмму ферроика с кубической парафазой (симметрия O_h) независимо от природы упорядочения (магнитной, зарядовой или деформационной) для трехмерного параметра порядка. Кроме того, представляет интерес исследовать фазу общего положения в таком ферроике и особенности фазовой диаграммы, связанные с членами более высокого порядка.

В общем случае при рассмотрении фазовых переходов без изменения элементарной ячейки неравновесный термодинамический потенциал такого ферроика можно считать функцией $F(J_1, J_2, J_3)$ от инвариантов

$$J_1 = x^2 + y^2 + z^2, \quad J_2 = x^2y^2 + y^2z^2 + z^2x^2,$$
$$J_3 = x^2y^2z^2,$$

где $\mathbf{r} = (x, y, z)$ — параметр порядка [4]. Заметим, что обратные выражения компонент параметра порядка через инварианты даются корнями бикубического уравнения

$$x^6 - J_1x^4 + J_2x^2 - J_3 = 0 \quad (\text{аналогично для } y \text{ и } z). \quad (1)$$

Если в силу симметрии область изменения переменых x, y и z ограничить телесным углом величиной $\pi/12$, образованным плоскостями $x = y$, $y = z$ и $z = 0$, как показано на рис. 1, a, то имеем взаимно однозначное отображение этой области в область существования инвариантов J_1, J_2 и J_3 (рис. 1, b), которая соответствует действительным корням уравнения (1). При этом любой сферический треугольник, ограниченный данным телесным углом, отображается в криволинейный треугольник при $J_1 = \mathrm{const}$ в пространстве инвариантов. Криволинейные границы этой области описываются следующими соотношениями:

$$J_3 = J_3^{\pm}(J_1, J_2) = [9J_1J_2 - 2J_1^3 \pm 2(J_1^2 - 3J_2)^{3/2}]/27.$$

Поиск экстремумов термодинамического потенциала можно производить по переменным J_1, J_1 и J_3 в области, указанной на рис. 1, b. В результате получаем следующие восемь видов фаз и уравнения состояния каждой из них:

C — кубическая ($|\mathbf{r}| = 0$), $J_1 = J_2 = J_3 = 0$;

T — тетрагональная ($\mathbf{r} \parallel [001]$), $J_1 \neq 0$, $J_2 = J_3 = 0$, $F_1' = 0$;

O — орторомбическая ($\mathbf{r} \parallel [101]$), $4J_2 = J_1^2$, $J_3 = 0$, $2F_1' + J_1F_2' = 0$;

R — ромбическая ($\mathbf{r} \parallel [111]$), $3J_2 = J_1^2$, $27J_3 = J_1^3$, $F_1' + 2J_1F_2'/3 + J_1^2F_3'/4 = 0$;

TO — моноклинная ($\mathbf{r} \parallel [uv0]$), $4J_2 < J_1^2$, $J_3 = 0$, $F_1' = F_2' = 0$;

RT — моноклинная ($\mathbf{r} \parallel [uuv]$), $J_3 = J_3^+(J_1, J_2)$, $J_2 < J_1^2/3$, $F_1' + X^+F_2' = 0$, $F_2' + X^+F_3' = 0$;

RO — моноклинная ($\mathbf{r} \parallel [uvu]$), $J_3 = J_3^-(J_1, J_2)$, $J_1^2/4 < J_2 < J_1^2/3$, $F_1' + X^-F_2' = 0$, $F_2' + X^-F_3' = 0$;

TRO — триклинная ($\mathbf{r} \parallel [uvw]$), $F_1' = 0$, $F_2' = 0$, $F_3' = 0$,

где $X^{\pm} = [J_1 \mp (J_1^2 - 3J_2)^{1/2}]/3$, F_i' — частные производные по инвариантам. Здесь символы RT, RO, TO и TRO соответствуют M_A, M_B, M_C и Tri, используемым в [1].

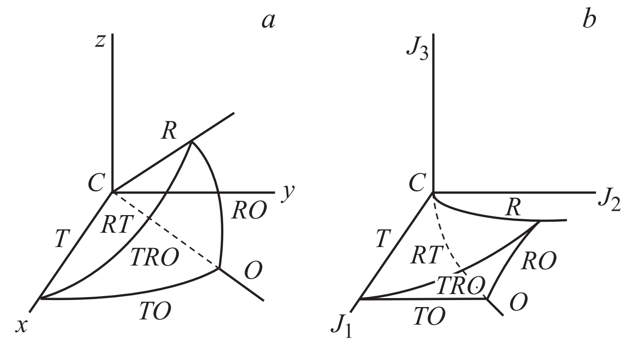

Рис. 1. Пространство параметра порядка (a) и инвариантов (b). Фазе C соответствует точка начала координат; фазам T, R и O — линии; RT, RO и TO — поверхности, ограничивающие область пространства, соответствующую фазе TRO.

Анализ устойчивости фаз дает возможность определить совпадающие границы потери устойчивости: $C-T$, $C-R$, $T-TO$, $O-TO$, $T-RT$, $O-RO$, $TO-TRO$, $RT-TRO$, $RO-TRO$. Вдоль этих границ могут иметь место фазовые переходы второго рода. Переходы между остальными фазами, в частности $R-T$, $R-O$, $R-RT$, и $R-RO$, всегда осуществлются как переходы первого рода (за исключением изолированных точек). Данные выводы находятся в согласии с результатами [1,2], различие заключается только в том, что полученные соотношения не зависят от вида функциональной зависимости термодинамического потенциала от инвариантов и связаны только с симметрией задачи. Единственным условием является предположение о дифференцируемости функции F.

Далее ограничимся моделью [2], когда эта функциональная зависимость представляется в виде целой рациональной функции, т. е. в виде полинома от инвариантов, причем оставим минимальное число членов и варьируемых парамеров этого полинома, допускающее все перечисленные решения, включая триклинную фазу. Уже из условий устойчивости триклинной фазы следует, что минимальный полином, допускающий данную фазу, будет иметь вид

$$F(J_1, J_2, J_3) = f_1 J_1 + f_2 J_2 + f_3 J_3 + f_{11} J_1^2/2 + f_{22} J_2^2/2 + f_{33} J_3^2/2, \quad (2)$$

причем обязательно должно быть $f_{11} > 0$, $f_{22} > 0$, $f_{33} > 0$.

Уравнения состояния TRO-фазы превращаются в

$$J_1 = -f_1/f_{11}, \quad J_2 = -f_2/f_{22}, \quad J_3 = -f_3/f_{33}, \quad (3)$$

или, в координатном представлении, получим уравнение (1) при подстановке этих значений инвариантов. Условие существования триклинной фазы сводится к условию существования трех различных положительных корней уравнения (1), в связи с чем область, соответствующая триклинной фазе на фазовой диаграмме в координатах $-f_1/f_{11}$, $-f_2/f_{22}$ и $-f_3/f_{33}$, всегда будет совпадать с областью, изображенной на рис. 1, b.

С физической точки зрения представляет особый интерес случай, когда $|f_2|$, f_{22}, $|f_3|$, $f_{33} \ll f_1$, $|f_{11}|$ и величину модуля параметра порядка можно считать постоянной ($J_1 = -f_1/f_{11} = \mathrm{const}$). На рис. 2, a изображена область триклинной фазы и ее окрестность в пространстве нормированных констант анизотропии

$$K_2 = -3(f_{11}/f_1)^2 f_2/f_{22}, \quad K_3 = 27(f_{11}/f_1)^3 f_3/f_{33}. \quad (4)$$

В зависимости от отношения f_{33}/f_{22} изменяется только наклон линии фазового перехода второго рода $RO-O$ и линий фазовых переходов первого рода $R-RT$ и $R-RO$ (линии потери устойчивости на рис. 2, a практически совпадают с линией перехода первого рода).

Что касается периферии фазовой диаграммы, то она изображена на рис. 2, b–f. На рис. 2, b, f изображены окрестности трехфазных точек $R-RT-T$ и $R-RO-O$, имеющих одинаковую топологию.

При f_{33} больше некоторого критического значения $f_{33\mathrm{cr}}$ на границе устойчивости RT-фазы возникает характерная особенность с двумя связанными точками возврата и „сборками", похожая на классическую катастрофу „ласточкин хвост". Для нахождения критического коэффициента рассмотрим уравнение состояния RT-фазы в координатном представлении

$$2f_{33}x^8 + f_1 f_{33} f_{11} x^6 + 3f_{22}x^4 + (2f_1 f_{22}/f_{11} - f_3)x^2 - f_2 = 0. \quad (5)$$

Из условия совпадения двух корней третьей производной уравнения (5) получим критическое значение $f_{33\mathrm{cr}} = 13.44 f_{22}(f_{11}/f_1)^2$. Таким образом, может иметь место изоструктурный переход между двумя фазами RT_1 и RT_2. С возрастанием f_{33} эта особенность увеличивается в масштабе и сдвигается к границе с фазой T (этот момент изображен на рис. 2, c). При дальнейшем росте при $f_{33} > f_{33tr}$ ($f_{33tr} \approx 18 f_{22}$ при $J_1 = 1$) возникает дополнительная тройная точка $R-RT_1-RT_2$ (рис. 2, d), которая, смещаясь в левую полуплоскость, превращается в тройную точку $R-RT-T$ (рис. 2, e) (она описана в [2]). Рис. 2, c–e позволяют проследить эволюцию границ и концов „ласточкина хвоста". Отметим, что данные особенности сохраняются при „шевелении" коэффициентов f_1 и f_{11}.

В связи с тем, что топология фазовой диаграммы зависит только от относительных значений коэффициентов разложения, в работе [1] диаграмма изображена в пространстве некоторых тригонометрических параметров. Однако эта параметризация не является единственной в своем роде. Для того чтобы уместить все линии фазовых переходов на одном чертеже, оказывается удобной полиноминальная параметризация в пространстве параметров U и V, которые следующим образом связаны с коэффициентами: $f_1 = U^2 + V^2 - 1$, $f_2 = -2V - 1$,

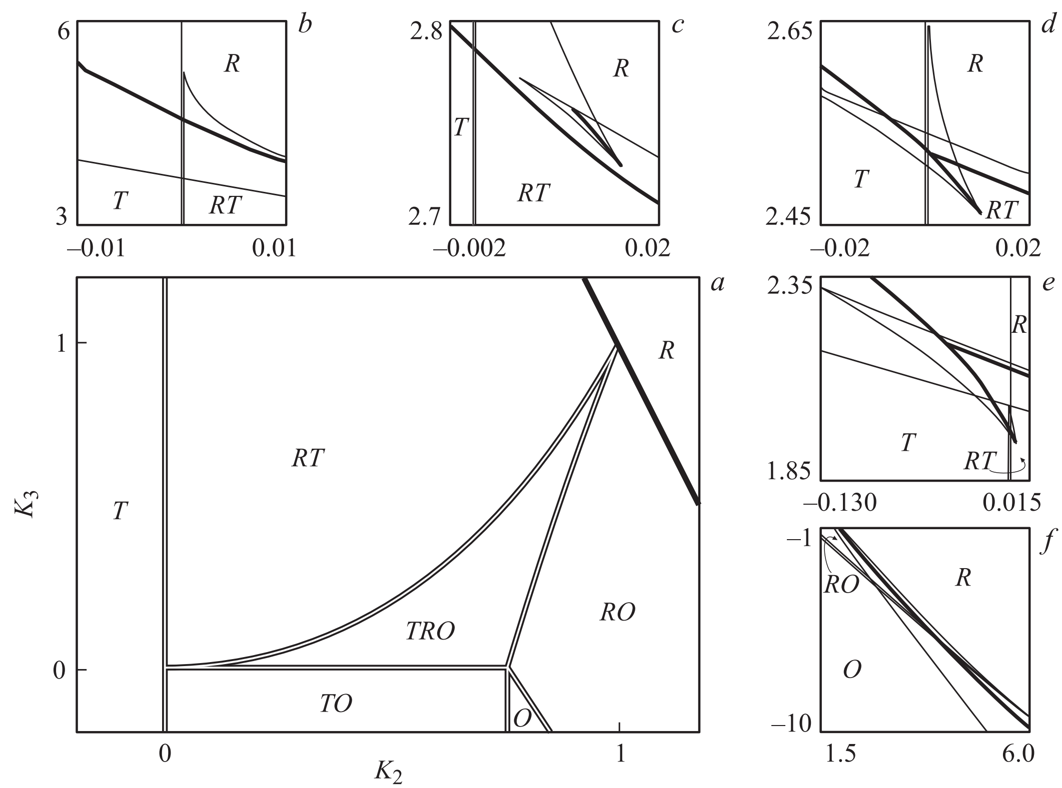

Рис. 2. Фазовая диаграмма в пространстве эффективных констант анизотропии K_2 и K_3 $(f_1/f_{11} = -1)$. Значения отношения $f_{33}/f_{22} = 10$ (a, b, f), 17.7 (c), 20 (d), 26 (e). Жирные линии соответствуют фазовым переходам первого рода, двойные — второго рода, тонкие — границы устойчивости. На частях d и e не изображены линии переходов между метастабильными состояниями.

$f_3 = -U$. Специфика такой параметризации заключается в том, что на единичной окружности коэффициент f_1 принимает нулевое значение. Для иллюстрации на рис. 3 приведена расчетная диаграмма при $f_{11} = 0.5$, $f_2 = 2$, $f_{33} = 20$. Отметим, что изоструктурные переходы в фазах R и RT, приведенные в [2], появляются только при значениях коэффициентов в определенных критических областях. На рис. 3 такие переходы вообще отсутствуют. В данном случае на фазовой диаграмме имеют место: одна пятифазная точка $C{-}R{-}O{-}TO{-}T$, три четырехфазные точки $T{-}TO{-}TRO{-}RT$, $O{-}TO{-}RO{-}TRO$ и $R{-}RT{-}TRO{-}RO$ и три трехфазные точки $C{-}T{-}R$, $R{-}RT{-}T$ и $R{-}RO{-}O$.

Построение фазовых диаграмм осуществлено с помощью специально разработанной компьютерной программы. В каждой точке диаграммы вычислялись равновесные значения параметра порядка и инвариантов для каждой фазы и определялась ее устойчивость. Затем каждой точке присваивался код, перечисляющий все устойчивые фазы и основную фазу, соответствующую минимуму потенциала. Границы на построенных диаграммах — это границы областей постоянного кода.

В заключение отметим, что при поиске новых материалов естественно ожидать значительного возрастания диэлектрической проницаемости и пьезоэлектрических констант кристалла с приближением к линиям фазовых переходов второго рода на фазовой диаграмме. В триклинной фазе общего положения можно ожидать сглаживание рельефа потенциала, в связи с чем

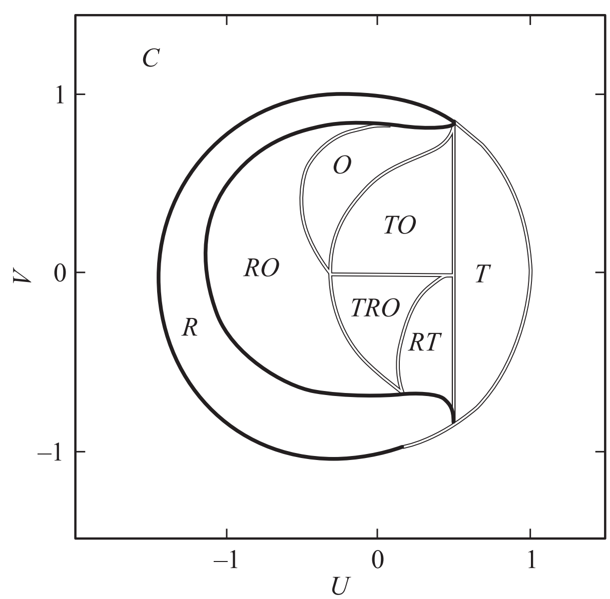

Рис. 3. Фазовая диаграмма в пространстве параметров U и V. Обозначение линий то же, что на рис. 2, границы устойчивости не изображены.

могут облегчаться процессы вращения и перестройки между различными доменами 48-кратно выроженного основного состояния. В реальных кристаллах всегда присутствуют произвольные механические напряжения в окрестности дислокаций и доменных границ, а также произвольно направленные поля, обусловленные междоменным взаимодействием, что приводит к понижению симметрии фаз. Строго говоря, фазовые переходы происходят между различными фазами общего положения.

Список литературы

[1] D. Vanderbilt, M.H. Cohen. Phys. Rev. B **63**, 094 108 (2001).
[2] I.A. Sergienko, Yu.M. Gufan. Phys. Rev. B **65**, 144 104 (2002).
[3] U. Atzmony, M.P. Dariel. Phys. Rev. B **63**, 4006 (1976).
[4] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. Наука, М. (1982). 620 с.