Индуцирование несоразмерных фаз электрическим полем

© Д.Г. Санников

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,
119333 Москва, Россия

E-mail: sannikov@ns.crys.ras.ru

(Поступила в Редакцию 4 апреля 2007 г.
В окончательной редакции 22 мая 2007 г.)

Перечислены все магнитные классы симметрии, двумерные представления которых являются физически неприводимыми. Эти представления допускают инвариант Лифшица, индуцируемый внешним электрическим полем, направленным вдоль основной оси кристалла. Такое поле в большинстве случаев не расщепляет двумерных представлений на одномерные. Поэтому несоразмерная фаза возникает в сколь угодно слабом поле. Подробно рассмотрены представления магнитных классов C_{4h} и C'_{4h}. Параметром порядка выбраны компоненты тороидного момента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-02-00050).

PACS: 77.80.-e, 61.44.Fw

1. Введение

Хорошо известно, что несоразмерная фаза (I-фаза) возникает, если для неприводимого представления, по которому преобразуются компоненты параметра порядка, существует инвариант Лифшица (L-инвариант) — см. обзоры [1,2] и монографию [3]. Однако даже тогда, когда представление не допускает L-инварианта, он может быть индуцирован подходящим по симметрии внешним воздействием, например электрическим полем. Иными словами, L-комбинация из компонент параметра порядка, умноженная на напряженность электрического поля, оказывается инвариантом (LI-инвариант). При этом следует ожидать, что будет возникать I-фаза.

В [4] и [5] были рассмотрены двумерные представления E_u и E_g кристаллического класса D_{4h} (простейший случай см. в работе [4]). Эти представления допускают LI-инвариант вида

$$E_1\{\eta,\xi\}_y - E_2\{\eta,\xi\}_x,$$

$$\{\eta,\xi\}_z \equiv \eta\partial_z\xi - \xi\partial_z\eta, \quad \partial_z \equiv \partial/\partial_z, \tag{1}$$

где η и ξ — компоненты параметра порядка, E_1 и E_2 — компоненты электрического поля. По представлению E_u преобразуются компоненты поляризации: $\eta = P_1$, $\xi = P_2$. Расчеты показывают, что LI-инвариант (1) действительно приводит к появлению I-фазы, однако только в полях, превышающих критическое значение, выражаемое через коэффициенты термодинамического потенциала [4]. Наличие критического поля связано с тем, что внешнее электрическое поле E_i индуцирует не только LI-инвариант, но также поляризацию P_i. В результате двумерное представление E_u расщепляется на два одномерных представления. И хотя это расщепление мало в меру малости поля, LI-инвариант превращается в LTI-инвариант (индуцированный LT-инвариант). LT-инвариант (инвариант типа инварианта Лившица) может привести к возникновению I-фазы, только если коэффициент, стоящий перед ним, превышает критическое значение, определяемое коэффициентами потенциала (см., например, [6]).

Сказанное справедливо и в отношении представления E_g класса D_{4h}, по которому преобразуются компоненты тензора деформации: $\eta = u_4 = 2u_{zx}$, $\xi = u_5 = 2u_{yz}$ [5]. По той же причине оно расщепляется на два одномерных представления. Однако здесь существенную роль играет еще и то, что неоднородные деформации как функции координат не являются независимыми, поскольку шесть компонент u_α выражаются через производные трех компонент вектора смещений X_i [7]. В результате IL-инвариант (1) для представления E_g обращается тождественно в нуль (подробнее см. [5]). I-фаза не может возникнуть даже в сильных полях.

В настоящей работе будет рассмотрен LI-инвариант вида

$$E_3\{\eta,\xi\}_z. \tag{2}$$

Он существует только для двумерных физически неприводимых представлений (математически приводимых к одномерным комплексно-сопряженным представлениям). В работе рассматриваются представления, которые не расщепляются электрическим полем E_3 на одномерные; следовательно, I-фаза индуцируется уже сколь угодно слабым полем E_3.

2. Представления магнитного класса C_{4h}

Рассмотрим физически неприводимые представления всех магнитных классов симметрии. Для определенности остановимся подробнее на представлениях классов $C_{4h} = 4/m$ и $C'_{4h} = 4/m1'$, полагая для определенности параметром порядка компоненты тороидного момента T_i: $\eta = T_1$, $\xi = T_2$ (о тороидном моменте см., напри-

Таблица 1. Базисы представлений A_g, A_u, E_g, E_u магнитного класса $C_{4h} = 4/m$

A_g	$\{T_1, M_2\}_Z - \{T_2, M_1\}_Z$				$\{T_1, u_4\}_Z - \{T_2, u_5\}_Z$			
	$\{P_1, M_2\}_Z - \{P_2, M_1\}_Z$				$\{P_1, u_4\}_Z - \{P_2, u_5\}_Z$			
A_u	P_3		$\{T_1, T_2\}_Z$		$\{P_1, P_2\}_Z$		$\{T_1, P_2\}_Z - \{T_2, P_1\}_Z$	
	$T_1M_1 + T_2M_2$				$T_1u_5 + T_2u_4$			
	$P_1M_1 + P_2M_2$				$P_1u_5 + P_2u_4$			
E_g	M_1	M_2	u_5	u_4	T_{1Z}	T_{2Z}	P_{1Z}	P_{2Z}
	M_2	$-M_1$	u_4	$-u_5$	T_{2Z}	$-T_{1Z}$	P_{2Z}	$-P_{1Z}$
E_u	T_1	T_2	P_1	P_2	M_{1Z}	M_{2Z}	u_{5Z}	u_{4Z}
	T_2	$-T_1$	P_2	$-P_1$	M_{2Z}	$-M_{1Z}$	u_{4Z}	$-u_{5Z}$

мер, [8] (Введение) и ссылки в этой работе). Заметим, что в [9] были перечислены и рассмотрены все представления магнитных классов симметрии, по которым преобразуются компоненты $T_i = (T_1, T_2, T_3)$ и для которых существует L-инвариант. Представляют интерес также компоненты векторов поляризации $P_i = (P_1, P_2)$, намагниченности $M_i = (M_1, M_2)$ и тензора деформации $u_\alpha = (u_5, u_4)$.

Табл. 1 показывает, как эти компоненты и их производные по z преобразуются по двумерным представлениям E_g и E_u класса C_{4h}. В табл. 1 приведены также не вполне очевидные инварианты, преобразующиеся по единичному представлению A_g, и величины, преобразующиеся как компонента P_z по представлению A_u (представления B_g и B_u для рассматриваемой задачи интереса не представляют). Заметим, что E_g и E_u являются физически неприводимыми представлениями, т.е. математически приводятся к двум одномерным комплексно-сопряженным представлениям.

Рассмотрим сначала представление E_u и выпишем все значимые, т.е. существенные для рассматриваемой задачи инварианты, составленные из компонент T_1, T_2 и P_1, P_2 (индекс 3 у компоненты поля $E_3 \equiv E$ и волнового вектора $q_3 \equiv q$ далее для краткости опускаем). Ограничиваясь лишь квадратичными по компонентам формами (достаточными для исследования устойчивости исходной фазы кристалла), представим термодинамический потенциал в виде

$$\begin{aligned}\Phi = {} & \alpha(T_1^2 + T_2^2) + \alpha_P(P_1^2 + P_2^2) \\ & + 2\alpha_{TP}(T_1P_1 + T_2P_2) + \sigma E\{T_1, T_2\}_Z \\ & + \sigma_P E\{P_1, P_2\}_Z + \sigma_{TP} E\big(\{T_1P_2\}_Z - \{T_2, P_1\}_Z\big) \\ & + \delta(T_{1Z}^2 + T_{2Z}^2) + \delta_P(P_{1Z}^2 + P_{2Z}^2) \\ & + 2\delta_{TP}(T_{1Z}P_{1Z} + T_{2Z}P_{2Z}). \end{aligned} \quad (3)$$

Заметим, что в (3) не учтены инварианты $T_1P_2 - T_2P_1$, $E\big(\{T_1P_1\}_Z + \{T_2, P_2\}_Z\big)$, $T_{1Z}P_{2Z} - T_{2Z}P_{1Z}$, которые при подстановке в них (4) обращаются в нуль (см. далее). Исключены они и из табл. 1.

Будем искать потерю устойчивости исходной фазы кристалла относительно гармонических смещений вида

$$T_1 = T\cos qz, \qquad T_2 = T\sin qz,$$

$$P_1 = P\cos qz, \qquad P_2 = P\sin qz, \quad (4)$$

определяющих возможность фазового перехода в I-фазу. Подставляя (4) в (3), получим

$$\begin{aligned}\Phi = {} & (\alpha - \sigma qE + \delta q^2)T^2 + (\alpha_P - \sigma_P qE + \delta_P q^2)P^2 \\ & + 2(\alpha_{TP} - \sigma_{TP} qE + \delta_{TP} q^2)TP. \end{aligned} \quad (5)$$

Исключим P из (5). Минимизируя (5) по P и подставляя полученное выражение для P в (5), найдем

$$\Phi = (\alpha' - \sigma' qE + \delta' q^2)T^2,$$

$$\alpha' = \alpha - \alpha_{TP}^2/\alpha_P,$$

$$\sigma' = \sigma + \sigma_P\alpha_{TP}^2/\alpha_P^2 - 2\sigma_{TP}\alpha_{TP}/\alpha_P,$$

$$\delta' = \delta + \delta_P\alpha_{TP}^2/\alpha_P^2 - 2\delta_{TP}\alpha_{TP}/\alpha_P. \quad (6)$$

Таким образом, исключение P из (5) свелось лишь к перенормировке коэффициентов при T^2. При этом предполагалось, что коэффициенты α_P и α_{TP} не малы в отличие от коэффициента α, который стремится к нулю, поскольку стоит перед квадратом параметра порядка (разумеется, в (6) производится разложение по степеням q с отбрасыванием членов, превышающих q^2).

Минимизируя (6) по q и приравнивая затем коэффициент при T^2 к нулю, получим q и α', при которых осуществляется переход в I-фазу:

$$q = q_0 \equiv \sigma' E/2\delta', \qquad \alpha' = \alpha_0' \equiv \sigma'^2 E^2/4\delta'. \quad (7)$$

Таким образом, исходная фаза теряет устойчивость не относительно однородных смещений T и P при $\alpha' = 0$ с фазовым переходом в соразмерную фазу, а относительно неоднородных смещений (4) с $q \sim E$, $\alpha' \sim E^2$ (7) и с фазовым переходом в I-фазу. Заметим, что в отличие от обычного случая возникновения I-фазы (наличие L-инварианта) здесь волновое число q оказывается существенно зависящим от E. Величина T определяется при учете в Φ (3) более высоких, чем квадратичные, членов разложения по T_i (и P_i). Величина P выражается через T соотношением

$$P = -\alpha_{TP}T/\alpha_P \quad (8)$$

(здесь, естественно, пренебрегатся степенями q).

Пропорциональность P и T (8) следует из того, что P_1, P_2 и T_1, T_2 преобразуются по одному и тому же представлению E_u и, следовательно, линейно связаны инвариантом с коэффициентом α_{TP} (см. (3)).

Представление E_g „зацепляется“ за представление E_u. Поэтому рассмотрим теперь представление E_g и выпишем значимые инварианты. Подчеркнем, что по-прежнему параметром порядка считаются компоненты T_1 и T_2. Из табл. 1 следует

$$\begin{aligned}\Delta\Phi &= \alpha_M(M_1^2+M_2^2)+\alpha_R(u_4^2+u_5^2)\\&+2\alpha_{MR}(M_1u_5+M_2u_4)-2\lambda_M E(T_1M_1+T_2M_2)\\&-2\lambda_R E(T_1u_5+T_2u_4)-2\lambda_{PM}E(P_1M_1+P_2M_2)\\&-2\lambda_{PR}E(P_1u_5+P_2u_4)+\kappa_M\big(\{T_1,M_2\}_Z-\{T_2,M_1\}_Z\big)\\&+\kappa_R\big(\{T_1,u_4\}_Z-\{T_2,u_5\}_Z\big)+\kappa_{PM}\big(\{P_1,M_2\}_Z\\&-\{P_2,M_1\}_Z\big)+\kappa_{PR}\big(\{P_1,u_4\}_Z-\{P_2,u_5\}_Z\big).\end{aligned}\tag{9}$$

Заметим, что в (9) не учтены инварианты $M_1u_4-M_2u_5$, $E(T_1M_2-T_2M_1)$, $\{T_1,M_1\}_Z+\{T_2,M_2\}_Z$ (и с заменой в последних двух инвариантах T_1,T_2 на P_1,P_2 и M_1M_2 на u_5,u_4), которые при подстановке в них (4) и (10) обращаются в нуль (см. далее). Исключены они и из табл. 1.

Представим компоненты M_1,M_2 и u_4,u_5, как и компоненты T_1,T_2 и P_1,P_2 (4), в виде гармонических смещений:

$$\begin{gathered}M_1=M\cos qz,\qquad M_2=M\sin qz,\\X_1=R\sin qz,\qquad X_2=-R\cos qz,\\u_5=Z_{1Z}=qR\cos qz,\quad u_4=X_{2Z}=qR\sin qz.\end{gathered}\tag{10}$$

Подставляя (4) и (10) в (9), получим

$$\begin{aligned}\Delta\Phi &= \alpha_M M^2+\alpha_R q^2R^2+2\alpha_{MR}qMR-2(\lambda_M E+\kappa_M q)TM\\&-2(\lambda_R E+\kappa_R q)qTR-2(\lambda_{PM}E+\kappa_{PM}q)PM\\&-2(\lambda_{PR}E+\kappa_{PR}q)qPR.\end{aligned}\tag{11}$$

Исключим M и R из (11), минимизируя по этим величинам. Подставляя в полученные уравнения $q\sim E$ из (7) и $P\sim E$ из (8) и решая их, найдем

$$\begin{gathered}M=ET\Delta_M/\Delta_0,\qquad qR=ET\Delta_R/\Delta_0,\\\Delta_0=\alpha_M\alpha_R-\alpha_{MR}^2,\end{gathered}\tag{12}$$

где Δ_M и Δ_R выражаются через все коэффициенты, входящие в (11), а также через коэффициенты σ', δ' (7) и α_P,α_{TP} (8). Эти выражения слишком громоздки, чтобы их здесь приводить. Существенно лишь, что при переходе в I-фазу наряду с T и P возникают благодаря „взаимодействию“ представлений E_g и E_u (табл. 1) также M и qR, пропорциональные полю E (см. (12)).

Те же результаты можно получить для магнитных классов $C_{6h}=6/m$, $C_{3h}=\bar{6}$ и $S_6=\bar{3}$, поскольку компоненты P_i,T_1 и M_i,u_α преобразуются в этих классах так же, как в классе $C_{4h}=4/m$ (это нетрудно видеть из таблиц [10]; в разных классах обозначения представлений могут быть разными). Сходные результаты могут быть получены и для классов $C_{4h}(C_4)=4/m'$, $C_{6h}(C_6)=6/m'$, $C_{3h}(C_3)=\bar{6}'$ и $S_6(C_3)=\bar{3}'$, где по сравнению с классами C_{4h}, C_{6h}, C_{3h} и S_6 поменяются местами T_1,T_2 с M_1,M_2. В классе $C_{4h}(C_{2h})=\bar{4}'$ по сравнению с классом C_{4h} и в классе $C_{4h}(S_4)=4'/m'$ по сравнению с классом $C_{4h}(C_4)$ поменяются местами T_1 и T_2, M_1 и M_2.

Таблица 2. Базисы представлений A_{ge}, A_{ue}, E_{gm}, E_{um} магнитного класса $C'_{4h}=4/m1'$

A_{ge}	$\{T_1,M_2\}_Z-\{T_2,M_1\}_Z$			
A_{ue}	P_3	$T_1M_1+T_2M_2$		
E_{gm}	M_1	M_2	T_{1Z}	T_{2Z}
	M_2	$-M_1$	T_{2Z}	$-T_{1Z}$
E_{um}	T_1	T_2	M_{1Z}	M_{2Z}
	T_2	$-T_1$	M_{2Z}	$-M_{1Z}$

3. Представления класса C'_{4h}

Рассмотрим кратко класс $C'_{4h}=4/m1'$. Табл. 2 показывает, как компоненты T_1 и M_1 и их производные по z преобразуются по представлениям E_{um} и E_{gm}. Компоненты P_1,P_2 и u_5,u_4 преобразуются соответственно по представлениям E_{ue} и E_{ge}, которые „не зацепляются“ за представления E_{um} и E_{gm} и поэтому в табл. 2 не приводятся. Квадратичную форму термодинамического потенциала можно представить, исходя из табл. 2, в виде

$$\begin{aligned}\Phi &= \alpha(T_1^2+T_2^2)-\sigma E\{T_1,T_2\}_Z+\delta\big(T_{1Z}^2+T_{2Z}^2\big)\\&+\alpha_M(M_1^2+M_2^2)-2\lambda E(T_1M_1+T_2M_2)\\&-\kappa\big(\{T_1,M_2\}_Z-\{T_2,M_1\}_Z\big).\end{aligned}\tag{13}$$

Представляя компоненты T_1 и M_1 в виде гармонических смещений (4) и (10) и подставляя их в (13), получим

$$\Phi=(\alpha-\sigma qE+\delta q^2)T^2+\alpha_M M^2-2(\lambda E+\kappa q)TM.\tag{14}$$

Исключая M, найдем

$$\begin{gathered}\Phi=\big(\alpha-\sigma' qE+\delta' q^2-\lambda^2E^2/\alpha_M\big)T^2,\\\sigma'=\sigma+2\lambda\kappa/\alpha_M,\quad \delta'=\delta-\kappa^2/\alpha_M\end{gathered}\tag{15}$$

с перенормированными коэффициентами σ' и δ'. Исходная фаза теряет устойчивость относительно гармонических смещений T_1,T_2 с

$$q=q_0\equiv\sigma'E/2\delta',\quad \alpha=\alpha_0\equiv\big(\sigma'^2/4\delta'+\lambda^2/\alpha_M\big)E^2.\tag{16}$$

Наряду с компонентами T_1, T_2 в I-фазе возникают также компоненты M_1, M_2, пропорциональные E,

$$M = (\lambda + \kappa\sigma'/2\delta')ET/\alpha_M. \tag{17}$$

Те же результаты можно получить для магнитных классов $C'_{6h} = 6/m1'$, $C'_{3h} = \bar{6}1'$ и $S'_6 = \bar{3}1'$, поскольку компоненты T_1 и M_i преобразуются в этих классах так же, как в классе $C'_{4h} = 4/m1'$ (с точностью до обозначений представлений). В классах $C_{6h}(S_6) = 6'/m'$ и $C_{6h}(C_{3h}) = 6'/m$ компоненты N_i и M_1 преобразуются по представлениям E_{1um} и E_{1gm} (аналогично классу C'_{4h}).

В магнитных классах $S_4 = \bar{4}$, $S_4(C_2) = \bar{4}'$ и $S'_4 = \bar{4}1'$, а также $T = 23$, $T' = 231'$, $T_h = m3$, $T'_h = m31'$ и $T_h(T) = m'3$ поляризация P_3, которая индуцируется электрическим полем E_3, понижает симметрию до C_2, C'_2 и C_{2v}, C'_{2v}. В этих классах все представления одномерные. Иными словами, поле E_3 расщепляет двумерные представления на одномерные; следовательно, I-фаза может возникнуть только в поле, превышающем критическое значение. Очевидно, что аналогичное рассмотрение можно проводить, полагая параметром порядка не компоненты T_i, а компоненты P_i или M_i, или u_α.

Подчеркнем в заключение, что температурный интервал существования I-фазы на фазовых диаграммах пропорционален E^2. Отметим также, что во всех фазах, в том числе и I-фазе, существует постоянная, наведенная полем E компонента поляризации $P \sim E$.

Автор благодарит В.А. Головко за участие в работе.

Список литературы

[1] Incommensurate phases in dielectrics: fundamentals / Eds R. Blinc, A.P. Levanyuk. North-Holland, Amsterdam (1986). 410 p.
[2] H.Z. Cummins. Phys. Rep. **185**, 211 (1990).
[3] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1995). 304 с.
[4] Д.Г. Санников. ЖЭТФ **125**, 1139 (2004).
[5] Д.Г. Санников, В.А. Головко. ФТТ **48**, 706 (2006).
[6] А.П. Леванюк, Д.Г. Санников. ФТТ **18**, 1927 (1976).
[7] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости. Наука, М. (1987). 248 с.
[8] D.G. Sannikov. J. Phys. C: Solid State Phys. **19**, 2085 (1986).
[9] D.G. Sannikov. Ferroelectrics **161**, 229 (1994).
[10] V. Janovec, V. Dvorak, J. Petzelt. Czech. J. Phys. B **25**, 1362 (1975).