Физика твердого тела, 2008, том 50, вып. 3

Теоретическая последовательность s- и t-несоразмерных фаз в кварце

© 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 21 июня 2007 г.)

Теоретически обоснована последовательность s- и t-несоразмерных фаз, наблюдаемая с изменением температуры в кварце.

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

PACS: 61.44.Fw, 64.70.Rh

Исследованию несоразмерных фазовых переходов в кварце посвящено много теоретических работ. Но ни в одной из них не обосновывается наблюдаемая последовательность переходов, а именно: из исходной P- („parent") фазы (β-фаза симметрии $D_6 = 622$) в несоразмерную s-фазу с „single-q" модуляцией, затем в несоразмерную t-фазу с „triple-q" модуляцией и, наконец, в соразмерную c-фазу (α-фаза симметрии $D_3 = 32$).

В известной работе [1] устойчивость t-фазы не была получена (см. далее). В [2] получена устойчивость и t-, и s-фазы, но ошибочно утверждалось, что наблюдение s-фазы связано с несовершенством образцов — возможностью остаточных напряжений в них.

В настоящей работе построены две фазовые диаграммы на плоскостях коэффициентов термодинамического потенциала. На второй диаграмме приведена фазовая траектория (прямая линия), которая отвечает наблюдаемой последовательности фаз $P \to s \to t \to c$ в кварце.

Таблица показывает, по каким неприводимым представлениям класса D_6 преобразуются параметр порядка η, компоненты тензора деформации u_α (используем матричную форму записи $\alpha = 1, \dots, 6$) и их производные по координатам x и y, обозначаемые индексами x и y (например, $\eta_{xyy} = \partial_x \partial_y^2 \eta$). В таблице приведены только те величины, из которых составляются инварианты, используемые в дальнейшем.

Запишем термодинамический потенциал Φ в виде (см. таблицу)

$$\Phi = \int \tilde{\Phi} dx dy,$$

$$\tilde{\Phi} = \frac{1}{2}\alpha\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 + \frac{1}{2}\tilde{\delta}(\eta_x^2 + \eta_y^2) + \frac{1}{2}\tilde{\kappa}(\eta_{xx} + \eta_{yy})^2$$
$$+ a\left[\eta_x(u_1 - u_2) - \eta_y y_6\right] + \frac{1}{2}(C_{11} - C_{66})(u_1 + u_2)^2$$
$$+ \frac{1}{2}C_{33}u_3^2 + C_{13}(u_1 + u_2)u_3 + \frac{1}{2}C_{66}\left[(u_1 - u_2)^2 + u_6^2\right]$$
$$+ b\eta^2(u_1 + u_2) + b'\eta^2 u_3. \quad (1)$$

В отличие от потенциала (1) работы [1] здесь нет инварианта $G(\eta_{xxx} - 3\eta_{xyy})\eta^2$, который является „лишним" (см. далее), есть отсутствующий в [1] инвариант с коэффициентом $\tilde{\kappa}$ (соответствующий коэффициент h будет в тексте [1] введен позже — он необходим для определения равновесных значений волновых векторов). Обозначения коэффициентов изменены по сравнению с формулой (1) работы [1] следующим образом:

$$A \to \alpha, \quad B \to \beta, \quad g \to \tilde{\delta}, \quad h \to \tilde{\kappa}, \quad a \to 2a,$$

$$r_1 \to b, \;\; r_3 \to b'; \quad \text{кроме того,} \quad \tilde{K} \to K', \;\; \kappa \to q.$$

В (1) отсутствует инвариант $1/2C_{44}(u_4^2 + u_5^2)$, поскольку, согласно экспериментальным данным, компоненты волнового вектора q_z и вектора смещения Z равны нулю.

Ключевым в потенциале (1) является инвариант с коэффициентом a — так называемый инвариант Lifshitz-type (LT). Впервые он был применен для описания несоразмерной I-фазы при структурных фазовых переходах в нитрите натрия и тиомочевине [3,4] и в рамках более общего подхода в [5]. Затем LT-инвариант был применен для описания I-фазы в кварце [1,6,7]. LT-инвариант можно записать также в виде $a[\eta(u_1 - u_2)_x - \eta u_{6y}]$ (см. таблицу, ср. (1)). Сумма этих инвариантов сводится, очевидно, к полным производным по x и y, а разность и есть LT-инвариант в его обычной форме записи. Однако можно ограничиться

Базисы неприводимых представлений класса D_6

Неприводимые представления	Базисы представлений	
A_1	$\eta^2 \quad \eta_{xxx} - 3\eta_{xyy}$	$u_1 + u_2 \quad u_3$
A_2	z	
E_1	x	$(u_1 + u_2)_x$
	y	$(u_1 + u_2)_y$
E_2	η_x	$u_1 - u_2$
	η_y	$-u_6$
B_1	$\eta \quad \eta_{xx} + \eta_{yy}$	$(u_1 - u_2)_x - u_{6y}$
B_2		$(u_1 - u_2)_y + u_{6x}$

лишь первыми двумя слагаемыми, как в (1) и в (1) работы [1].

Решение для η будем искать в виде

$$\eta_0 = \rho_c, \quad \eta_s = \sqrt{2}\rho_s \sin \mathbf{qr},$$

$$\eta_t = \sqrt{2/3}\rho_t(\sin \mathbf{qr} + \sin \mathbf{q}'\mathbf{r} + \sin \mathbf{q}''\mathbf{r}) \qquad (2)$$

соответственно для c-, s- и t-фаз [1]. Три волновых вектора $\mathbf{q}$, $\mathbf{q}'$, $\mathbf{q}''$ лежат в плоскости x, y; они одинаковы по абсолютной величине $(q = q' = q'')$ и составляют друг с другом одинаковые углы $(\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'' = 0)$.

Подставим поочередно (2) в (1) и исключим однородные и неоднородные деформации, проварьировав Φ по $u_{10} + u_{20}$ и u_{30} (отличиным от нуля благодаря инвариантам с коэффициентами b и b') и по компонентам X, Y вектора смещения ($u_1 = X_x$, $u_2 = Y_y$, $u_6 = X_y + Y_x$; $Z = 0$ и $q_z = 0$, согласно экспериментальным данным). В результате получим ($q_x = q\cos\varphi$, $q_y = q\sin\varphi$)

$$\Phi_{c,s} = \frac{1}{2}\alpha_{c,s}\rho_{c,s}^2 + \frac{1}{4}\beta_{c,s}\rho_{c,s}^4,$$

$$\Phi_t = \frac{1}{2}\alpha_t\rho_t^2 - \tau_t\rho_t^3 + \frac{1}{4}\beta_t\rho_t^4,$$

$$\alpha_c = \alpha, \quad \alpha_s = \alpha_t = \alpha - \delta q^2 + \delta' q^2 \cos^2 3\varphi + \tilde{k} q^4,$$

$$-\delta = \tilde{\delta} - \frac{a^2}{C_{66}}, \quad \delta' = \frac{a^2 K}{C_{11}C_{66}},$$

$$\tau_t = \tau q \cos 3\varphi, \quad \tau \equiv \sqrt{\frac{2}{3}}\frac{ab}{C_{11}},$$

$$\beta_c = \beta - \frac{2b^2}{K'}, \quad \beta_s = \frac{3}{2}\beta - \frac{2b^2}{K'} - \frac{b^2}{C_{11}},$$

$$\beta_t = \frac{5}{2}\beta - \frac{2b^2}{K'} - \frac{3b^2}{C_{11}},$$

$$K \equiv C_{11} - C_{66},$$

$$K' \equiv (KC_{33} - C_{13}^2)[C_{33}b^2 - 2C_{13}bb' + Kb'^2]^{-1}. \qquad (3)$$

Поскольку квадратичная форма, составленная из компонент u_α в (1), должна быть положительно определенной, $K > 0$, $KC_{33} - C_{13}^2 > 0$, $C_{66} > 0$, а следовательно, $\delta' > 0$. Нетрудно убедиться также, что $0 < K' \leq K$.

Дифференцируя Φ_c, Φ_s и Φ_t по q и φ, а затем по $\rho_{c,s,t}$, в результате получим

$$\Phi_c = -\frac{\alpha^2}{4\beta_c}, \quad \Phi_s = -\frac{(\alpha - \alpha_0)^2}{4\beta_s}, \quad \Phi_t = -\frac{(\alpha - \alpha_0)^2}{4\beta_t'},$$

$$q_s^2 = q_t^2 = \frac{\delta}{2\tilde{\kappa}}, \quad \alpha_0 = \frac{\delta^2}{4\tilde{\kappa}},$$

$$\beta_t' = \beta_t - \frac{4C_{66}b^2}{3C_{11}K},$$

$$\cos 3\varphi_s = 0, \quad \cos 3\varphi_t = \frac{\tau}{\delta' q_t^2}\rho_t. \qquad (4)$$

Сравним Φ_s и Φ_t (4). Используя неравенства $0 < K' \leq K$ и $\beta_s > 0$, нетрудно убедиться, что (при любых возможных значениях коэффициентов) $\beta_t > \beta_s$, а следовательно, $\Phi_s < \Phi_t$. Таким образом, t-фаза всегда проигрывает s-фазе, и, согласно [1], t-фаза неустойчива (вопреки утвердившемуся мнению — см., например, обзор [8]). Если обратиться к оригинальным расчетам [1], получим тот же результат: неустойчивость t-фазы. В формуле (14) работы [1] численный коэффициент $17/15$ следует заменить на $8/15$, но эта опечатка не меняет сути дела. Условием устойчивости t-фазы является неравенство (16) работы [1]. Оно может выполняться (при $G = 0$), только если $\beta_s < -2b^2(K - K')/KK'$ (в обозначениях настоящей статьи), т.е. если β_s отрицательно. Возлагать надежды на слагаемое $\sim Gq_0^2$ в B_3 (14), как это делают авторы [1], не реалистично. Такое слагаемое, представляющее дисперсию коэффициента β, очень мало, поскольку в безразмерных переменных $q_{0\,\max}^2 \sim 10^{-4}$ [8]. Заметим, что дисперсией β пренебрегалось с самого начала — при записи потенциала (1), где отсутствует инвариант $\beta'\eta^2(\eta_x^2 + \eta_y^2)$ как в (1), так и в (1) работы [1].

При рассмотрении потенциалов Φ_s и Φ_t (3) обращает на себя внимание тот факт, что в $\alpha_s = \alpha_t$ отсутствует ряд инвариантов, пропорциональных q^4. В то же время такие инварианты существенны при определении равновесных значений q^2 и $\cos 3\varphi$. Добавим соответствующие инварианты в термодинамический потенциал (1) (см. таблицу)

$$\frac{1}{2}d[(u_1 - u_2)_x - u_{6y}]^2 + \frac{1}{2}d'[(u_1 - u_2)_y + u_{6x}]^2$$

$$+ \frac{1}{2}d''[(u_1 + u_2)_x^2 + (u_1 + u_2)_y^2] - \frac{1}{2}f(\eta_{xx} + \eta_{yy})$$

$$\times [(u_1 - u_2)_x - u_{6y}] + \frac{1}{2}f'(\eta_{xxx} - 3\eta_{xyy})(u_1 + u_2). \quad (5)$$

Инварианты (5) вносят дополнительный вклад в $\alpha_s = \alpha_t$ (3) вида

$$\kappa q^4 - 2\kappa' q^4 \cos^2 3\varphi + \kappa'' q^4 \cos^4 3\varphi, \qquad (6)$$

где κ, κ' и κ'' выражаются через коэффициенты d, d', d'' и f, f' (например, $\kappa = \tilde{\kappa} + \frac{a^2 d}{C_{66}^2} + \frac{af}{C_{66}}$; подробнее см. [2]). Отметим, что в (6) и в дальнейших расчетах проводится разложение по q^2 и по ρ^2.

Если учесть (6), в определении потенциалов (4) существенно изменится Φ_t:

$$\Phi_t = -\frac{(\alpha - \alpha_0)^2}{4\beta_t''}, \quad q_t^2 = q_s^2 + \frac{\kappa\kappa'\tau^2\rho_t^2}{(\delta'\kappa - \delta\kappa')^2},$$

$$q_s^2 = \frac{\delta}{2\kappa}, \quad \alpha_0 = \frac{\delta^2}{4\kappa},$$

$$\beta_t'' = \beta_t - \frac{2\kappa\tau^2}{\delta'\kappa - \delta\kappa'}. \qquad (7)$$

Заметим, что, положив здесь $\kappa' = 0$ (и $\tilde{\kappa} = \kappa$), получим (4).

Сравним потенциалы Φ_s (4) и Φ_t (7). На рис. 1 представлены области устойчивости s- и t-фаз, следующие из такого сравнения. На границе I $\beta_s = \beta_t''$ и, следовательно, $\Phi_s = \Phi_t$. Ниже границы I $\Phi_s < \Phi_t$ и устойчива s-фаза. Выше границы I $\Phi_t < \Phi_s$ и устойчива t-фаза. На границе II $\beta_t'' = 0$. Ниже границы II $\Phi_t < \Phi_s$ и устойчива t-фаза (вплоть до границы I). Выше границы II $\beta_t'' < 0$; эта область не рассматривается.

Рис. 1 становится более ясным, если рассмотреть одновременно неравенства $\beta_s > \beta_t'' > 0$. Из первого и второго из них следуют соответственно неравенства

$$1 - A < \frac{\delta\kappa'}{\delta'\kappa} < 1 - B,$$

$$A = \frac{C_{66}}{C_{11}K}\left[\frac{1}{K'} - \frac{1}{C_{11}} + \frac{1}{2}\frac{\beta_s}{b^2}\right]^{-1},$$

$$B = \frac{C_{66}}{C_{11}K}\left[\frac{1}{K'} - \frac{1}{C_{11}} + \frac{5}{4}\frac{\beta_s}{b^2}\right]^{-1}. \quad (8)$$

Поскольку $\beta_s > 0$, из (8) очевидно следует, что $B < A$; следовательно, граница I проходит ниже границы II, как на рис. 1. Заметим, что ось абсцисс ($\delta > 0$) на рис. 1 попадает в область устойчивости s-фазы, а поскольку результаты работы [1] отвечают оси абсцисс ($\kappa' = 0$), в [1] устойчива только s-фаза. c-фаза устойчива при $\delta < 0$ (см. (4)). Ось α перпендикулярна плоскости рис. 1. При $\delta = 0$ c- и s-фазы граничат при любом значении κ'/κ в одной точке $\alpha = 0$.

Исходя из фазовой диаграммы представленной на рис. 1, построим фазовую диаграмму на плоскости коэффициентов δ/δ' и α (рис. 2). Фазовый переход второго рода из P-фазы в s- или t-фазу происходит при значении $\alpha = \alpha_0$ (см. (7)); s- и t-фазы граничат с c-фазой по линии фазовых переходов первого рода, определяемой равенством $\Phi_c = \Phi_s$ или $\Phi_c = \Phi_t$, т.е. при $\alpha = \alpha_c = -\alpha_0/[(\beta_{s,t}/\beta_c)^{1/2} - 1]$. Фазовая траектория, обозначенная стрелкой, отвечает наблюдаемой последовательности фазовых переходов в кварце. Очевидно, что от температуры T зависит не только коэффициент $\alpha = \alpha_T(T - \Theta)$, но и другие коэффициенты, в частности δ/δ'. Заметим, что первые наблюдения s-фазы в свободном от внешних напряжений кварце были выполнены в [9,10].

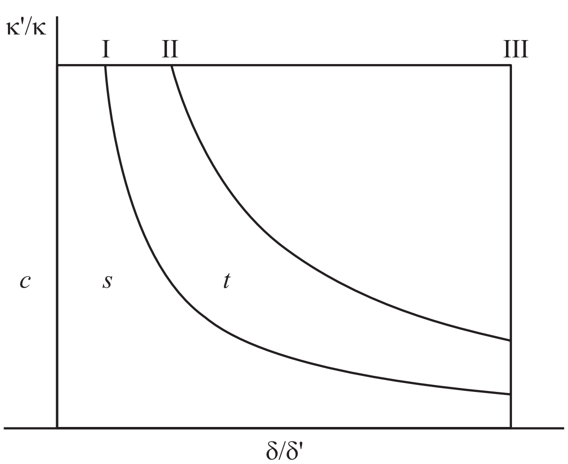

Рис. 1. Области стабильности c-, s- и t-фаз на плоскости коэффициентов δ/δ' и κ'/κ. Фазовые границы определяются следующими выражениями (см. (8)): I — $\delta\kappa'/\delta'\kappa = 1 - A$, II — $\delta\kappa'/\delta'\kappa = 1 - B$, III — $\kappa'^2 = \kappa\kappa''$, $A = 4C_{66}b^2/3C_{11}K(\beta - 2b^2/C_{11})$, $B = 4C_{66}b^2/3C_{11}K[(5/2)\beta - 2b^2/K' - 3b^2/C_{11}]$.

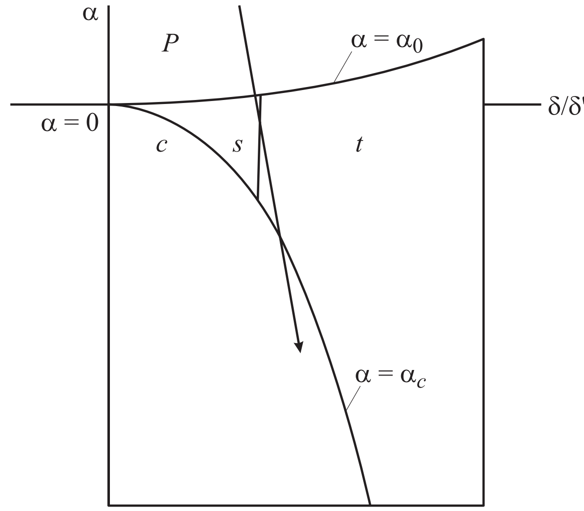

Рис. 2. Фазовая диаграмма на плоскости коэффициентов δ/δ' и α. Стрелкой обозначена фазовая траектория (при охлаждении). $\alpha_0 = \delta^2/4\kappa$ (7), $\alpha_c = -\alpha_0/[(\beta_{s,t}/\beta_c)^{1/2} - 1]$ (3), (7).

Подчеркнем, что в работе не рассматривался переход от правильных треугольников к вытянутым (elongated) треугольникам в I-фазе кварца по мере приближения по температуре к lock-in переходу [11–13].

Автор глубоко признателен В.А. Головко, принявшему участие в этой работе.

Список литературы

[1] T.A. Aslanyan, A.P. Levanyuk, M. Vallade. J. Lajzerowicz. J. Phys. C **16**, 6705 (1983).
[2] Д.Г. Санников. ФТТ **31**, *9*, 44 (1989).
[3] А.П. Леванюк, Д.Г. Санников. ФТТ **18**, 1927 (1976).
[4] A.P. Levanyuk, D.G. Sannikov. Ferroelectrics **14**, 643 (1976).
[5] V. Kopsky, D.G. Sannikov, J. Phys. C **10**, 4347 (1977).
[6] Т.А. Асланян, А.П. Леванюк. Письма в ЖЭТФ **28**, 76 (1978).
[7] T.A. Aslanyan, A.P. Levanyuk. Solid State Commun. **31**, 574 (1979).
[8] G. Dolino. In: Incommensurate phases in dielectrics. V. 2. Materials / Eds R. Blinc, A.P. Levanyuk. North-Holland, Amsterdam (1986). Ch. 16. P. 205.
[9] P. Bastie, F. Mogeon, C.M.E. Zeyen. Phys. Rev. B **38**, 786 (1988).
[10] J.P. Bachheimer. J. Phys. (France) **49**, 457 (1988).
[11] P. Saint-Gregoire, I. Lukyanchuk, E. Snoeck, C. Roucau, V. Janovec. Письма в ЖЭТФ **64**, 376 (1996).
[12] P. Saint-Gregoire, I. Lukyanchuk. Ferroelectrics **191**, 267 (1997).
[13] P. Saint-Gregoire, I. Lukyanchuk, N. Aliouane. Изв. АН. Сер. физ. **65**, 1119 (2001).