Особенности распространения звука при симметрийно–обусловленных изоструктурных фазовых переходах в сегнетоэластиках

© Ю.М. Гуфан, Е.С. Ларин, А.Н. Садков

Научно-исследовательский институт физики Ростовского государственного университета,
344090 Ростов–на–Дону, Россия

E-mail: gufan@gufan.rnd.runnet.ru

(Поступила в Редакцию 2 апреля 1999 г.
В окончательной редакции 16 июля 1999 г.)

На примере собственно сегнетоэластического перехода типа растяжение–сжатие показано, что если параметр порядка, описывающий переход, допускает существование в потенциале Ландау инварианта третьей степени, то вблизи линий структурных переходов должны проходить и линии симметрийно обусловленных изоструктурных фазовых переходов. При этом изоструктурные переходы могут проявляться как непосредственно, так и через специфические закритические аномалии в поведении упругих модулей и параметров решетки. Обнаружить и описать эти эффекты позволил принятый в работе выход за рамки теории возмущений, обычно применяемой в теории переходов второго рода. На основе проведенного рассмотрения высказана гипотеза, что аномалии в зависимости скорости звука в ортоклазе и санидине обусловлены закритическим поведением параметров решетки вблизи симметрийно обусловленного изоструктурного перехода в прафазе этих кристаллов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ.

Известно большое число веществ, в которых изменение внешних условий, задающих состояние кристалла, вызывает уменьшение упругих модулей второго порядка, приводящее к деформационной нестабильности кристаллической решетки. По аналогии с ферромагнитными и сегнетоэлектрическими фазовыми переходами (ФП) переходы, при которых изменения кристаллической решетки сводятся к возникновению спонтанной деформации, были выделены в отдельный класс ферроэластических (сегнетоэластических) фазовых переходов [1]. Параметры порядка (ПП), описывающие собственно сегнетоэластические фазовые переходы (ССЭФП) пропорциональны линейным комбинациям компонент тензора деформации. Далее будут рассматриваться только ССЭФП. Такие ФП определяют изменение кристаллической решетки в семействе сверхпроводников со структурой β-вольфрама: Nb_3Sn, Nb_3Sb, V_3Si [2,3] ($O_h^4 - D_{4h}^9$), в семействе твердых растворов шпинелей $M_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ ($M = \mathrm{Cu, Fe}$) [4,5] ($O_h^1 - D_{4h}^1 - D_{2h}^{24}$), в Ni–Mn сплавах [6], а также в ряде минералов (см., например, обзор [7]). Весь набор фаз на $T - x$ фазовой диаграмме твердых растворов $Nb_3Sn_xSb_{1-x}$ и $M_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ с точки зрения феноменологической симметрии описывается одним и тем же двухкомпонентным ПП $\boldsymbol{\eta} = (\eta_1, \eta_2)$, компоненты которого η_1, η_2 образуют базис для двумерного неприводимого представления E_g кубической группы симметрии кристаллического класса O_h [8] высокосимметричной фазы. Делая несущественную для дальнейшего замену знака пропорциональности на знак равенства, можно записать определение

$$\eta_1 = (2u_{zz} - u_{xx} - u_{yy})/\sqrt{6}, \quad \eta_2 = (u_{xx} - u_{yy})/\sqrt{2}, \quad (1)$$

где u_{xx}, u_{yy}, u_{zz} — диагональные компоненты тензора деформации u_{ik}. Концепция кубической прафазы [9–11] позволяет описать с помощью того же ПП переход между тетрагональной и орторомбической фазами в TeO_2 [12] и в твердых растворах $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ [9,10]. Естественно, что поведение физических величин и особенности фазовых диаграмм (ФД), описываемых этим ПП, неоднократно исследовались ранее (см., например, [3,8–10,13]. При этом подчеркивалось, что для правильного описания особенностей физических характеристик сегнетоэластиков необходимо учитывать как минимум члены шестой степени в потенциале Ландау [8,13,14]. Однако применяемые в работах [8,13,14] методы исследования потенциалов Ландау, а в ряде случаев и упрощения модели, принятые в модельных потенциалах [7,10], не позволили выявить ряд интересных особенностей свойств сегнетоэластиков, обусловленных симметрией.

Цель нашей работы — показать, что на ФД веществ и твердых растворов кубических сегнетоэластиков наряду с линиями ФП между фазами разной симметрии должны проявляться и линии изоструктурных ФП (ИФП) — переходов между фазами с одинаковой симметрией и структурой. Существенно, что ИФП в сегнетоэластиках симметрийно обусловлены [10]. Кроме того, далее будет показано, что даже при отсутствии на реальной ФД линии ИФП в низкосимметричной (тетрагональной) фазе должны наблюдаться аномалии физических величин, связанные с "закритическими" явлениями.

1. Термодинамический потенциал Ландау и фазовая диаграмма

В кубическом кристалле изменение симметрии при ССЭФП типа сжатие–растяжение описывается двухкомпонентным ПП $\boldsymbol{\eta} = (\eta_1, \eta_2)$ (1). В этом случае потенциал Ландау как функция $\boldsymbol{\eta}$ зависит от двух инвариантов

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2, \qquad I_2 = \eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2. \tag{2}$$

Минимальная структурно-устойчивая модель потенциала $F = F(I_1, I_2)$ [15,16] имеет вид

$$F(I) = a_1 I_1 + a_2 I_1^2 + a_3 I_1^3 + b_1 I_2 + b_2 I_2^2 + \gamma_{12} I_1 I_2, \tag{3}$$

где a_1, a_2, b_1 — варьируемые (зависящие от внешних условий) параметры. Отметим, что именно такая модель исследовалась в [3,8,12–14].

Из уравнений состояния

$$\partial\Phi/\partial\eta_1 = 2\eta_1\Phi_1 + 3\left(\eta_1^2 - \eta_2^2\right)\Phi_2 = 0$$

$$\partial\Phi/\partial\eta_2 = 2\eta_2\big(\Phi_1 - 3\eta_1\Phi_2\big) = 0, \tag{4}$$

где Φ — неравновесный потенциал (3) в переменных η_1 и η_2, $\Phi_i = \partial F/\partial I_i$, $i = 1, 2$, видно, что таким ПП можно описать четыре фазы, симметрия которых определяется условиями

$$0: \qquad \eta_1 = \eta_2 = 0, \tag{5}$$

$$I^{\pm}: \qquad \eta_1 \neq 0, \quad \eta_2 = 0, \quad 2\Phi_1 + 3\eta_1\Phi_2 = 0, \tag{6}$$

$$II: \qquad \eta_1 \neq 0, \quad \eta_2 \neq 0, \quad \Phi_1 - 0, \quad \Phi_2 = 0. \tag{7}$$

Фазы $I^{\pm}$ (6) имеют одинаковую тетрагональную симметрию. Однако при $\eta_1 > 0$, $\eta_2 = 0$, в фазе I^+ $u_{zz}^T > u_{xx}^T = u_{yy}^T$, т.е. элементарная ячейка вытянута $(c/a > 1)$. При $\eta_1 < 0$, наоборот, $u_{zz}^T < u_{xx}^T = u_{yy}^T$, т.е. элементарная ячейка сжата $(c/a < 1)$. Фазы $I^{\pm}$ антиизоструктурные [15].

Рассмотрим уравнение состояния фаз $I^{\pm}$

$$2a_1 + 3b_1\eta_1 + 4a_2\eta_1^2 + 5\gamma_{12}\eta_1^3 + 6(a_3 + b_2)\eta_1^4 = 0. \tag{8}$$

В общем случае уравнение (8) допускает четыре решения, отвечающих критическим (экстремальным) точкам неравновесного потенциала $F(I_1, I_2)$ (3). Области существования четырех решений (8) определяются условием

$$\partial^2\Phi/\partial\eta_1^2 = 2a_1 + 6b_1\eta_1 + 12a_2\eta_1^2 + 20\gamma_{12}\eta_1^3$$
$$+ 30(a_3 + b_2)\eta_1^4 = 0. \tag{9}$$

Вместе с уравнением (8) условие (9) определяет в пространстве $R^3 = (a_1, b_1, a_2)$ области, в которых устойчивы фазы I^+ $(\eta_1 > 0)$ и I^- $(\eta_1 < 0)$. Рассмотрим плоское сечение $R^2 = (a_1, b_1)$ в R^3 при $a_2 = \text{const}$. При $0 < a_2 < 25\gamma_{12}^2/64(a_3 + b_2)$ линия границы устойчивости фазы $I^{\pm}$ $a_1 = a_1(b_1)$ достаточно сложная. На ней существуют точки возврата Q и Q', точка самопересечения П (рис. 1). На рис. 1, a приведено одно из возможных сечений ФД. В области, ограниченной точками Q, Q', П, сосуществуют два устойчивых отвечающих минимумам $F(I_1, I_2)$ решения уравнения состояния (8). Эти решения описывают фазы одинаковой симметрии: при $\gamma_{12} > 0$, I_1^- и I_2^-, $\eta_1(I_1^-) < \eta_1(I_2^-)$, при $\gamma_{12} < 0$, I_1^+ и I_2^+,

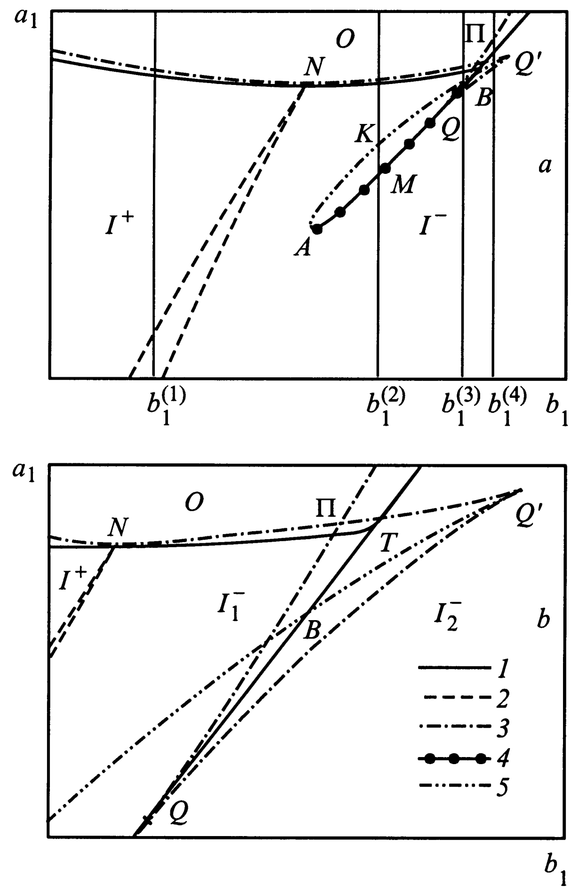

Рис. 1. Фазовая диаграмма в пространстве коэффициентов a_1 и b_1 потенциала F_{el} (19). Введены обозначения: *1* — линия ФП первого рода, *2* — линия ФП второго рода, *3* — линия границы устойчивости фаз, *4* — линия, соответствующая min (19), *5* — линия, соответствующая max потенциала (19).

$\eta_1(I_1^+) < \eta_1(I_2^+)$. Именно в этой области возможен ИФП [17]. Это означает, что ПП, отвечающий за изменения симметрии, описывает и ФП без изменения симметрии (ИФП). Заметим, что ИФП является ФП первого рода. Линия ИФП с одной стороны оканчивается в критической точке Q (критическая точка типа жидкость–пар), с другой — в трехфазной точке T, переходя с общей касательной в ФП первого рода $0 - I_2^-$ $(\gamma_{12} > 0)$ или $0 - I_2^+$ $(\gamma_{12} < 0)$. Трехфазная точка T имеет координаты

$$a_1^T = \frac{\left[\gamma_{12}^2 - 4a_2(a_3 + b_2)\right]^2}{4^3(a_3 + b_2)^3},$$

$$b_1^T = \frac{\gamma_{12}\left[\gamma_{12}^2 - 4a_2(a_3 + b_2)\right]}{24(a_3 + b_2)^2}, \tag{10}$$

а критическая точка Q — координаты

$$a_1^Q = 2a_2\,\eta_Q^2 - 5\gamma_{12}\eta_Q^3 + 9(a_3 + b_2)\eta_Q^4,$$

$$b_1^Q = 8a_2\,\eta_Q/3 - 5\gamma_{12}\eta_Q^2 + 8(a_3 + b_2)\eta_Q^3, \tag{11}$$

где

$$\eta_Q = \left\{-5\gamma_{12} - \left[25\gamma_{12}^2 - 64a_2(a_3+b_2)\right]^{1/2}\right\} \Big/ 24(a_3+b_2).$$

Вдоль линии ФП первого рода $0 - I^{\pm}$

$$da_1/db_1\Big|_{0-I^{\pm}} = -\eta_1. \qquad (12)$$

Линии переходов первого рода $0 - I^-$ и $0 - I^+$ подходят к трехфазной точке T с разными наклонами (рис. 1). Касательные к этим линиям в соответствии с (12) имеют вид

$$da_1/db_1 \Big|_{0-I_2^-}^{0-I_1^-} = -\eta_1^T(I_1^-, I_2^-), \qquad (13)$$

где

$$\eta_1^T(I_1^-, I_2^-) = \left\{-\gamma_{12} \pm \left[3\gamma_{12}^2 - 8a_2(a_3-b_2)\right]^{1/2}\right\} \Big/ 4(a_3+b_2). \qquad (14)$$

Второе условие устойчивости фаз $I^{\pm}$ определяется соотношением

$$\partial^2\Phi/\partial\eta_2^2 = 2a_1 - 6b_1\eta_1 + 4a_2\eta_1^2 - 4\gamma_{12}\eta_1^3 + 6a_3\eta_1^4 - 12b_2\eta_1^4 \geqslant 0. \qquad (15)$$

Линия, определяемая уравнением (8) и равенством (15), ограничивает область устойчивости фазы II в $R^2 = (a_1, b_1)$.

При $4a_2b_2 - \gamma_{12}^2 > 0$ ФП $I^+ - \mathrm{II}$ и $I^- - \mathrm{II}$ происходят по линии переходов второго рода. Для исследования зависимости физических параметров от внешних условий (температуры, давления, средней концентрации и т. д.) необходимо определить зависимость феноменологических параметров теории от температуры, давления концентрации, т. е. выбрать термодинамический путь (ТП). Для простоты будем считать, что только a_1 зависит от внешних условий, для определенности — только от температуры. Тогда при $a_1 = a^0(T - T_c)$ ТП — это прямая, параллельная оси Oa_1 на ФД (рис. 1).

2. Поведение физических величин вдоль термодинамического пути

На рис. 1 ФД получена без конкретизации физического смысла ПП, и все ее особенности обусловлены только симметрией ПП. Для исследования особенностей физических свойств кристаллов при ССЭФП учтем явно физический смысл компонент ПП и запишем неравновесную упругую энергию в стандартном виде [7]

$$\Phi_{\mathrm{el}} = \sum \alpha_i e_i + 1/2 \sum C_{ik}\, e_i e_k + 1/3! \sum C_{ijk}\, e_i e_j e_k + \ldots + 1/6! \sum C_{ijklmn}\, e_i e_j e_k e_l e_m e_n, \qquad (16)$$

где α_i — коэффициент теплового расширения, C_{ik}, $C_{ikl}, \ldots, C_{ijklmn}$ — модули упругости второго, третьего и т. д. порядков вплоть до шестого, e_i $(i = 1\ldots 6)$ — компоненты тензора деформации в обозначениях Фогта: $e_1 = u_{xx}$, $e_2 = u_{yy}$, $e_3 = u_{zz}$, $e_4 = 2u_{yz}$, $e_5 = 2u_{xz}$, $e_6 = 2u_{xy}$. В (16) учтены все возможные деформации. При описании некоторых свойств фаз, обусловленных двухкомпонентным ПП, достаточно в (16) положить $e_i = 0$ $(i = 4, 5, 6)$. Для обоснования физического смысла феноменологических коэффициентов потенциала Ландау необходимо в (16) перейти к симметрическим координатам (1) и

$$\eta_3 = (u_{xx} + u_{yy} + u_{zz})/\sqrt{3}, \qquad (17)$$

т. е. получаем

$$u_{xx} = \eta_3/\sqrt{3} - \eta_1/\sqrt{6} + \eta_2/\sqrt{2},$$

$$u_{yy} = \eta_3/\sqrt{3} - \eta_1/\sqrt{6} - \eta_2/\sqrt{2},$$

$$u_{zz} = \eta_3/\sqrt{3} + \eta_1\sqrt{2}/3. \qquad (18)$$

В соответствии с этим полный потенциал Ландау в координатах (1), (17) имеет вид

$$F_{\mathrm{el}} = AI_3 + BI_3^2 + CI_3^3 + a_1I_1 + a_2I_1^2 + +a_3I_1^3 + b_1I_2 + b_2I_2^2 + \gamma_{12}I_1I_2 + \gamma_{13}I_1I_3 + \gamma_{23}I_2I_3 + \gamma_{113}I_1^2I_3, \qquad (19)$$

где $I_3 = \eta_3$ из выражения (17).

Сравнивая (16) и (19), получим соотношения между коэффициентами потенциала F_{el} (19) и изотермическими модулями упругости $C_{ik}, \ldots, C_{ijklmn}$

$$A = \alpha\sqrt{3},$$

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/2,$$

$$C = (C_{111} + C_{123} + 3C_{112})/3\sqrt{3}, \qquad (20)$$

$$a_1 = (C_{11} - C_{12})/2,$$

$$a_2 = (2C_{1111} - 4C_{1112} + C_{1122})/16,$$

$$a_3 = C_{111111} - C_{111112} + C_{111122} - C_{111222},$$

$$b_1 = (2C_{111} + 2C_{123} - 3C_{112})/6\sqrt{6},$$

$$b_2 = C_{111111} - C_{111112} - C_{111122} + 2C_{111222} + C_{111123} - C_{111223} + C_{112233}/3,$$

$$\gamma_{12} = (5C_{11111} - 5C_{11112} + C_{11122} + 2C_{11123} - C_{11223})/6\sqrt{6},$$

$$\gamma_{13} = (2C_{111} - C_{123})/2\sqrt{3},$$

$$\gamma_{23} = (2C_{1111} - C_{1112} - C_{1122} + 2C_{1231})/6\sqrt{2},$$

$$\gamma_{113} = (10C_{11111} - 4C_{11112} + 2C_{11122} - 2C_{11123} + C_{11223})/4\sqrt{3}. \qquad (21)$$

В дальнейшем будем полагать, что в кубической фазе $B > 0$, $C > 0$, $\alpha = 0$ во всем интервале изменения внешних параметров.

Исследование поведения физических параметров кристалла будем проводить вдоль четырех термодинамических путей (см. рис. 1), полагая везде в дальнейшем $\gamma_{12} > 0$, $a_1 = a_1^0(T - T_c)$.

1) $b_1^{(1)} < 0$, реализуется последовательность ФП $0 \xrightarrow{\text{I}} I^+ \xrightarrow{\text{II}} \text{II}$,

2) $b^A < b_1^{(2)} < b_1^Q$, последовательность ФП $0 \xrightarrow{\text{I}} I_1^- \text{---} I_2^- \xrightarrow{\text{II}} \text{II}$,

3) $b_1^Q < b_1^{(3)} < b_1^T$, последовательность ФП $0 \xrightarrow{\text{I}} I_1^- \xrightarrow{\text{I}} I_2^- \xrightarrow{\text{II}} \text{II}$,

4) $b_1^{(4)} > b_1^T$, последовательность ФП $0 \xrightarrow{\text{I}} I_2^- \xrightarrow{\text{II}} \text{II}$.

Цифры I и II означают ФП первого и второго рода соответственно. Штрихпунктиром отмечены аномалии в "закритической" области (ФП отсутствует, однако на зависимости физических величин наблюдаются аномалии). Эффективные модули упругости в каждой фазе определяются соотношениями

$$C_{11}^* = \partial^2\Phi/\partial u_{xx}^2 = \Phi_{11}/6 + \Phi_{22}/2 + \Phi_{33}/3 - \Phi_{12}/\sqrt{3} - \Phi_{13}\sqrt{2}/3 + \Phi_{23}\sqrt{2}/3,$$

$$C_{22}^* = \partial^2\Phi/\partial u_{yy}^2 = \Phi_{11}/6 + \Phi_{22}/2 + \Phi_{33}/3 + \Phi_{12}/\sqrt{3} - \Phi_{13}\sqrt{2}/3 - \Phi_{23}\sqrt{2}/3,$$

$$C_{33}^* = \partial^2\Phi/\partial u_{zz}^2 = 2\Phi_{11}/3 + 2\Phi_{13}\sqrt{2}/3 + \Phi_{33}/3,$$

$$C_{12}^* = \partial^2\Phi/\partial u_{xx}\partial u_{yy} = \Phi_{11}/6 - \Phi_{22}/2 + \Phi_{33}/3 - \Phi_{13}\sqrt{2}/3,$$

$$C_{13}^* = \partial^2\Phi/\partial u_{xx}\partial u_{zz} = -\Phi_{11}/3 + \Phi_{33}/3 + \Phi_{12}/\sqrt{3} + \Phi_{13}/3\sqrt{2} + \Phi_{23}/\sqrt{6},$$

$$C_{23}^* = \partial^2\Phi/\partial u_{yy}\partial u_{zz} = -\Phi_{11}/3 + \Phi_{33}/3 - \Phi_{12}/\sqrt{3} + \Phi_{13}/3\sqrt{2} - \Phi_{23}/\sqrt{6}, \tag{22}$$

где $\Phi_{ij} = \partial^2\Phi/\partial\eta_i\partial\eta_j$ и $i, j = 1, 2, 3$.

Соотношения (22) определяют для каждой из фаз зависимости C_{ik}^* от внешних параметров. Отметим, что обычно аномалии испытывают не сами упругие модели, а их симметрийно обусловленные комбинации. Действительно, кристалл становится неустойчивым относительно деформаций, когда к нулю стремится одно из собственных значений матрицы упругих модулей.

В кубической фазе

$$\eta_3^0 = \eta_1^0 = \eta_2^0 = 0, \qquad u_{xx}^0 = u_{yy}^0 = u_{zz}^0 = 0 \tag{23}$$

и симметрические комбинации упругих модулей имеют вид

$$\lambda_1^0 = C_{11}^0 + 2C_{12}^0 = 2B,$$

$$\lambda_2^0 = C_{11}^0 - C_{12}^0 = 2a_1 = 2a_1^0(T - T_c). \tag{24}$$

В тетрагональных фазах I^+ ($\eta_1^T > 0$) и I^- ($\eta_1^T < 0$) возможны три домена

$$1)\ u_{xx}^T = u_{yy}^T = -\eta_1^T/\sqrt{6} + \eta_3^T/\sqrt{3},\ u_{zz}^T = 2\eta_1^T/\sqrt{6} + \eta_3^T/\sqrt{3},$$

$$2)\ u_{yy}^T = u_{zz}^T = -\eta_1^T/\sqrt{6} + \eta_3^T/\sqrt{3},\ u_{xx}^T = 2\eta_1^T/\sqrt{6} + \eta_3^T/\sqrt{3},$$

$$3)\ u_{xx}^T = u_{zz}^T = -\eta_1^T/\sqrt{6} + \eta_3^T/\sqrt{3},\ u_{yy}^T = 2\eta_1^T/\sqrt{6} + \eta_3^T/\sqrt{3}, \tag{25}$$

где η_3^T определяется из уравнения $\partial F/\partial\eta_3 = 0$ при $\eta_2^T = 0$

$$\eta_3^T = \Big[-\gamma_{13}\left(\eta_1^2 + \eta_2^2\right) - \gamma_{23}\left(\eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2\right) - \gamma_{113}\left(\eta_1^2 + \eta_2^2\right)^2\Big]\Big/2B. \tag{26}$$

Относительное изменение объема в фазах $I^{\pm}$ определяется равновесным значением η_3^T

$$\Delta V_T/V_0 \approx \eta_3^T = -\left(\eta_1^T\right)^2\left[\gamma_{13} - \gamma_{23}\eta_1^T + \gamma_{113}(\eta_1^T)^2\right]\Big/\left(C_{11} + 2C_{12}\right), \tag{27}$$

где η_1^T — равновесные значения ПП в фазах $I^{\pm}$, определяемые из уравнения состояния

$$2a_1 + 3b_1\eta_1^T + 4a_2^*\left(\eta_1^T\right)^2 + 5\gamma_{12}^*\left(\eta_1^T\right)^3 + 6\left(a_3^* + b_2^*\right)\left(\eta_1^T\right)^4 = 0, \tag{28}$$

где

$$a_2^* = a_2 - \gamma_{13}^2/4B, \qquad \gamma_{12}^* = \gamma_{12} - \gamma_{13}\gamma_{23}/2B,$$

$$b_2^* = b_2 - \gamma_{23}^2/4B, \qquad a_3^* = a_3 - \gamma_{13}\gamma_{113}/2B.$$

Уравнение (28) с точностью до перенормированных коэффициентов a_2^*, b_2^*, a_3^*, γ_{12}^* совпадает с уравнением состояния (8).

Собственные значения λ_i^T имеют вид

$$\lambda_1^T = C_{11}^T - C_{12}^T = \partial^2\Phi/\partial\eta_2^2, \tag{29}$$

$$\lambda_{2,3}^T = \Big\{\left(C_{11}^T + C_{12}^T + C_{33}^T\right) \pm \left[\left(C_{11}^T + C_{12}^T - C_{33}^T\right)^2 + 8C_{13}^2\right]^{1/2}\Big\}\Big/2 = \Big\{\left(\partial^2\Phi/\partial\eta_3^2 + \partial^2\Phi/\partial\eta_1^2\right) \pm \left[\left(\partial^2\Phi/\partial\eta_3^2 + \partial^2\Phi/\partial\eta_1^2\right)^2 - 4\Delta\right]^{1/2}\Big\}\Big/2, \tag{30}$$

где $\Delta = (\partial^2\Phi/\partial\eta_3^2)(\partial^2\Phi/\partial\eta_1^2) - (\partial^2\Phi/\partial\eta_3\partial\eta_1)^2$ и C_{ik}^T — упругие модули в фазах $I^{\pm}$. Как следует из (29), условие $\lambda_1 = 0$ определяет на ФД линии устойчивости орторомбической фазы. Условие $\Delta = 0$ определяет как линию устойчивости фаз $I^{\pm}$, так и область сосуществования изоструктурных фаз I_1^- и I_2^-.

При изменении внешних параметров вдоль ТП $a_1 = a_0(T - T_c)$, $b_1^{(1)} < 0$, $0 < b_1^{(1')} < b_1^A$ (рис. 1) уравнение состояния (28) имеет только одно решение, отвечающее устойчивому состоянию фаз I^+ $(b_1 < 0)$ или I^- $(b_1 > 0)$. Это решение можно представить в виде $\eta_1^T = \eta_0^T(T) + \eta^T$, где только

$$\eta_0^T(T) = \left[-3b_1 \pm \left(9b_1^2 - 32a_1a_2^*\right)^{1/2}\right] / 8a_2^* \qquad (31)$$

зависит от внешних условий, а η^T определяется слагаемыми более высокой степени и не зависит от внешних условий. Поэтому все качественные особенности аномального поведения физических параметров кристалла определяются температурной зависимостью η_0^T

$$\eta_0^T(T) = 3\eta_0^T\big|_{T_{\mathrm{pt}}}\left\{1 + \left[(T_c^* - T)/(T_c^* - T_c)\right]^{1/2}\right\}\Big/4, \quad (32)$$

$$T_{\mathrm{pt}} = T_c + b_1^2/4a_2^*a_0, \qquad T_c^* = T_c + 9b_1^2/32a_2^*a_0,$$
$$\eta_0^T\big|_{T_{\mathrm{pt}}} = -b_1/2a_2^*, \qquad \eta_0^T\big|_{T_c^*} = -3b_1/8a_2^*, \qquad (33)$$

где T — температура ФП $0 - I^{\pm}$, T_c^* — температура потери устойчивости фаз $I^{\pm}$, при которой $\Delta = 0$ (30)

$$\Delta = 2B\left(3b_1 + 8a_2^*\eta_0^T\right)\eta_0^T$$
$$= 2B\left(3b_1/8a_2\right)^2\left\{\left[(T_c^* - T)/(T_c^* - T_c)\right]^{1/2} + (T_c^* - T)/(T_c^* - T_c)\right\}. \qquad (34)$$

Симметрийно-адаптированные комбинации упругих модулей имеют вид

$$\lambda_1^T = C_{11}^T - C_{12}^T = -9b_1\eta_0^T$$
$$= -27b_1\eta_0^T\big|_T\left\{1 + \left[(T_c^* - T)/(T_c^* - T_c)\right]^{1/2}\right\}\Big/4,$$
$$\left(C_{11}^T - C_{12}^T\right)\big|_T = -9b_1^2/2a_2,$$
$$\left(C_{11}^T - C_{12}^T\right)\big|_{T_c^*} = 27b_1^2/8a_2. \qquad (35)$$

Из (35) следует, что в T_c^* — точке потери устойчивости фаз $I^{\pm}$ — симметрическая комбинация $C_{11}^T - C_{12}^T$ испытывает скачок

$$\left(C_{11}^T - C_{12}^T\right)\big|_{T_c^*} - \left(C_{11}^0 - C_{12}^0\right)\big|_{T_c^*} = 45b_1^2/16a_2.$$

Зависимость двух других собственных значений, λ_2 и λ_3, в окрестности ФП при $\Delta \to 0$ имеет вид

$$\lambda_2^T = 2C_{11}^0 + C_{12}^0 - \Delta/[2(2C_{11} + C_{12})],$$
$$\lambda_3^T = \Delta/[2(2C_{11}^0 + C_{12}^0)]. \qquad (36)$$

Из (36) следует, что одно из собственных значений имеет вид

$$\lambda_3^T = \left[9(C_{11}^0 + 2C_{12}^0)/64(2C_{11}^0 + C_{12}^0)\right]\left(\eta_0^T\big|_{T_{\text{пер}}}\right)^2$$
$$\times\left\{\left[(T_c^* - T)/(T_c^* - T_c)\right]^{1/2} + (T_c^* - T)/(T_c^* - T_c)\right\}. \quad (37)$$

Из (37) получаем, что при $T \to T_c^*$

$$\lambda_3 \sim \left(T_c^* - T\right)^{1/2}, \qquad (38)$$

а в точке перехода T_{pt}, поскольку $(T_c^* - T_{\text{п}})/(T_c^* - T_c) = 1/9$,

$$\lambda_3 = \left[(C_{11}^0 + 2C_{12}^0)/16(2C_{11}^0 + C_{12}^0)\right]\left(\eta_0^T\big|_T\right)^2. \qquad (39)$$

В [7] подробно проведено рассмотрение "симметрийно-адаптированной" комбинации

$$\bar{C}_{11}^T - \bar{C}_{12}^T = \left(C_{11}^T + C_{12}^T + 2C_{33}^T - 4C_{13}^T\right)/3 = \partial^2\Phi/\partial\eta_1^2, \quad (40)$$

где черта над модулем в тетрагональной фазе соответствует обозначениям [7]. В тетрагональной фазе

$$\partial^2\Phi/\partial\eta_1^2\big|_{T_c^*} = \eta_0^T\left(3b_1 + 8a_2\eta_0^T\right)\big|_{T_c^*}$$
$$= 4\eta_0^T\big|_T\left(1 - a_2/a_2^*\right). \qquad (41)$$

Это означает, что при $\gamma_{13} \neq 0$ $\bar{C}_{11}^T - \bar{C}_{12}^T$, смягчаясь, не достигает нуля при T_c^*.

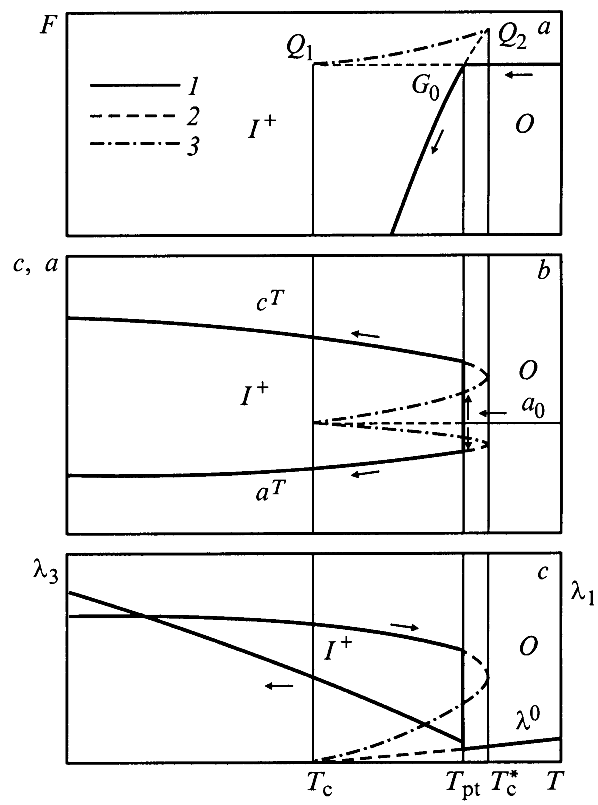

Рис. 2. Температурные зависимости равновесных значений потенциала F (19) (a), параметров решетки a и c (b), комбинаций упругих модулей λ_1 и λ_3 (c) для ТП $b_1^{(1)} < 0$. Введены обозначения: *1* — линии, представляющие равновесные значения свободной энергии стабильных фаз, *2* — линии, соответствующие равновесным значениям свободной энергии метастабильных фаз, *3* — линии, соответствующие значениям $F(T)$ на максимумах неравновесного потенциала (19).

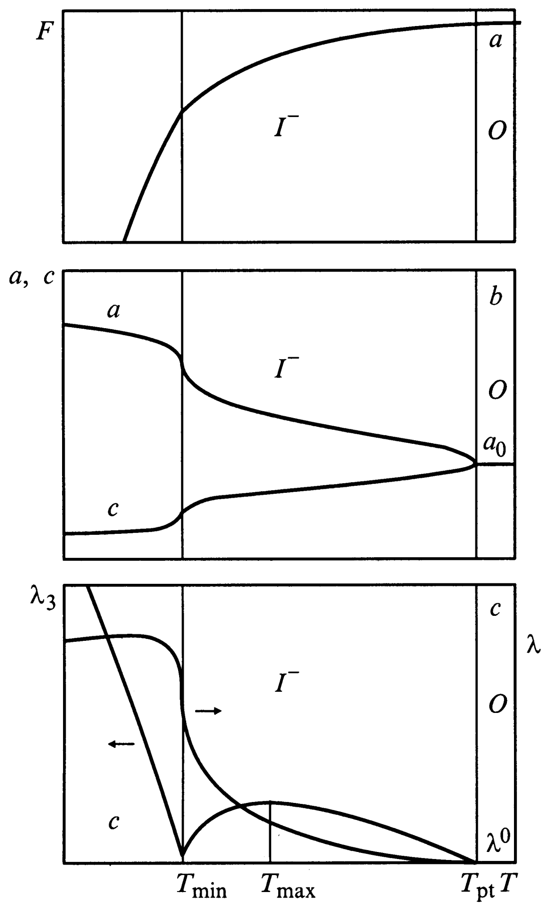

Рис. 3. Температурные зависимости тех же физических величин, что и на рис. 2, но для ТП $0 < b_1^{(2)} < b_1^A$.

На рис. 2 приведены виды зависимостей равновесных значений $F(T)$ (19), $u_{xx} = u_{yy}(T)$, $u_{zz}(T)$, $\lambda_1(T)$, $\lambda_3(T)$ вдоль ТП $b_1^{(1)} < 0$. Для фаз 0, I при $0 < b_1^{(1')} < b_1^A$ результаты аналогичны приведенным выше. На рис. 2, a точка G_0 соответствует пересечению двух ветвей единой линии зависимости равновесных значений свободной энергии от T. Сплошные участки этих ветвей соответствуют равновесным стабильным значениям свободной энергии фаз 0 и I^+ от температуры. Точка G_0 определяет равновесное значение температуры фазового перехода между фазами 0 и I^+. Линии Q_1G_0 и Q_2G_0 соответствуют метастабильным значениям равновесной энергии фаз 0 и I^+. Концевые точки этих линий Q_1 и Q_2 (точки возврата на линии $\Phi_{\mathrm{eq}}(T)$) определяют максимальную ширину температурного гистерезиса перехода между фазами 0 и I^+. На рис. 2, b приведены температурные зависимости параметров решетки a_0, $a^T = a_0(1 + u_{xx}^T)$, причем $u_{xx}^T = u_{yy}^T$ и $c^T = c_0(1 + u_{zz}^T)$, а на рис. 2, c — симметрийно адаптированные линейные комбинации упругих модулей $\lambda^0(T)$, $\lambda_1^T(T)$ и $\lambda_3^T(T)$. Из рис. 2, b и c видно, что в соответствии с общим рассмотрением при температуре перехода первого рода между фазами 0 и I^+ все зависимости физических характеристик от температуры претерпевают скачок.

Зависимость физических характеристик от температуры в фазе I^+ является монотонной, если термодинамический путь проходит вдали от точки Q (рис. 1). Однако такая монотонность нарушается, если термодинамический путь проходит по достаточно близкой окрестности критической точки Q. На рис. 3 приведены зависимости физических величин от температуры вдоль ТП при $b_1^A < b_1^{(2)} < b_1^Q$. Вдоль такого ТП наблюдается "закритическое" поведение как параметров решетки, так и упругих модулей. Оно отражается в существенно немонотонной зависимости физических характеристик от температуры. На ФД (рис. 1) приведена кривая L $(QABQ')$, определяющая условия появления экстремальных точек на зависимости $\lambda_3^T(T)$. Ордината экстремальных точек определяется пересечением термодинамического пути с линией L. На рис. 1 это точки K (соответствует максимуму) и M (соответствует минимуму $\lambda_3(T)$). Точки K и M задают значения $T_{\max}$ и $T_{\min}$ (рис. 3, b). При $T = T_{\min}$ (рис. 3, b) параметры решетки также проявляют немонотонное изменение: максимум $a(T)$ и минимум $c(T)$. В фазе I^- $(c/a < 1)$ "смягчение" λ_3 при $T = T_{\min}$, наоборот, соответствует максимуму $\lambda_1(T) = C_{11}^T - C_{12}^T$

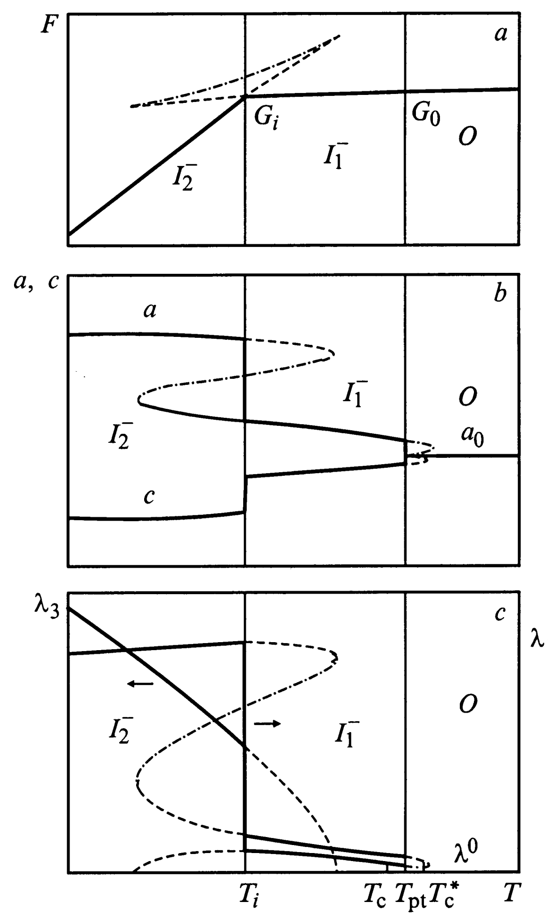

Рис. 4. Температурные зависимости тех же физических величин, что и на рис. 2, но для ТП $b_1^Q < b_1 < b_1^T$.

(рис. 3, c). При приближении ТП к $b_1 = b_1^Q$ аномалии усиливаются, а при $b_1 = b_1^Q$ и $T = T_Q = a_1^Q/a_0^0 + T_C\,\lambda_3$ обращаются в нуль, причем в окрестности T_Q $(T \to T_Q)$

$$\lambda_3 \sim |T - T_Q|^{2/3}. \qquad (42)$$

Для ТП, лежащих в интервале $b_1^Q < b_1^{(3)} < b_1^T$ (рис. 1), происходит ИФП вдоль линии QT. На рис. 4, a абсцисса точки G_i определяет температуру T_i ИФП. ИФП является ФП первого рода, причем скачок ПП вдоль линии ИФП растет от нуля при $b = b_1^Q$ до максимального значения в трехфазной точке T

$$\Delta\eta_1^T\big|_T = \Big[3\gamma_{12}^{*2} - 8a_2\big(a_3^* + b_2^*\big)\Big]^{1/2} \Big/ 4(a_3 + b_2). \qquad (43)$$

При удалении ТП от критической точки Q до $b_1 = b_1^B$ на зависимости $\lambda_3(T)$ наблюдается максимум, который при $b_1^B < b_1 < b_1^T$ исчезает, и ИФП происходит без смягчения моды λ_3. В этом случае "смягчение" наблюдается для метастабильного решения при убывании температуры, поэтому может проявиться за счет гистерезисных явлений (при достаточно быстром изменении температуры). На зависимости $\lambda_1(T)$ наблюдается положительный скачок при понижении температуры (рис. 4, c).

3. Проявление изоструктурного перехода в акустике

Скорость звука разной поляризации является одним из наиболее распространенных индикаторов зависимости модулей упругости C_{ik} от внешних условий, хотя в большинстве случаев позволяет измерять только определенные их линейные комбинации. В частности, описанные особенности в зависимости λ_3 от внешних условий должны проявляться в скорости продольного звука, направленного вдоль выделенной оси, т. е. не нарушающего симметрию тетрагональной фазы. Прямых измерений этой величины в кубических кристаллах, претерпевающих собственно сегнетоэластический переход в тетрагональную фазу, авторам не известно. Измерения скорости продольного звука в зависимости от температуры проводились, например, на калиевых полевых шпатах — ортоклазе и санидине [18,19]. При этом было установлено, что в пределах однофазной области как в ортоклазе, так и в санидине скорость продольного звука вдоль оси b (ось симметрии второго порядка) при повышении температуры сначала снижается, проходит через минимум и затем повышается. В обоих случаях минимум достигается в интервале температур 400–440°C.

Калиевые полевые шпаты имеют низкую (моноклинную) симметрию. Однако, как показано в [10,11], эти кристаллы и все окислы SiO_2 имеют единую кубическую прафазу — структуру, из которой все известные окислы кремния могут быть выведены как ее производные. Эта единая прафаза имеет симметрию O_h^9, и симметрия ортоклаза и санидина получается при искажении прафазы за счет двух ПП (e_1, e_2) и одного антисегнетоэлектрического смещения атомов внутри ячейки. Учитывая эти результаты, можно предположить, что причиной немонотонной зависимости скорости звука от температуры в калиевых полевых шпатах является симметрийно обусловленный сегнетоэластическим переходом в прафазе ИФП в реальном кристалле.

Как следует из приведенной теории, изоструктурный переход при такой интерпретации является симметрийно необходимым. Единая прафаза и единый ПП позволяют понять, почему немонотонность в зависимости скорости звука от температуры в санидине, и в ортоклазе проявляется примерно при одной и той же температуре. Если такая интерпретация зависимости скорости звука от температуры верна, то в этом же интервале температур должно наблюдаться взаимосогласованное изменение параметров решетки (см. 3, 4) и факторов Дебая–Валлера.

Список литературы

[1] K. Aizu. J. Phys. Soc. Jap. **27**, 387 (1969).
[2] Л. Тестарди, М. Вегер, И. Гольдберг. Сверхпроводящие соединения со структурой β-вольфрама. Мир, М. (1977).
[3] J.D. Axe, Y. Yamada. Phys. Rev. **B24**, *5*, 2567 (1981).
[4] A. Wold, R.J. Arnott, E. Wipple, J.B. Goodenough. J. Appl. Phys. **34**, 1085 (1963).
[5] Y. Kino, S. Miyahara. J. Phys. Soc. Jap. **21**, 2732 (1966).
[6] Е.З. Винтайкин, Д.С. Литвин, В.Д. Удовенко. ФММ **33**, 77 (1972).
[7] M.A. Carpenter, E.K.H. Salje, A. Graeme-Barber. J. Mineral. **10**, *4*, 621 (1998).
[8] В.П. Сахненко, В.М. Таланов. ФТТ **21**, *8*, 2435 (1979); **22**, *3*, 785 (1980).
[9] Ю.М. Гуфан. Письма в ЖЭТФ **61**, *8*, 646 (1995); Кристаллография **40**, *2*, 203 (1995).
[10] P. Toledano, V. Dmitriev. Reconstructive Phase Transitions. World Scientific (1996). 397 p.
[11] В.И. Торгашев. Автореф. докт. дис. Ростов-на-Дону (1998).
[12] Ю.М. Гуфан, В.П. Дмитриев, С.Б. Рошаль, В.И. Снежков. Фазы Ландау в плотноупакованных структурах. Изд-во РГУ, Ростов-на-Дону (1990), 255 с.
[13] Е.И. Кутьин, В.Л. Лорман, С.Н. Павлов. УФН **161**, *6*, 109 (1991).
[14] P. Toledano, M.M. T.E. Fejer, B.A. Auld. Phys. Rev. **B27**, *9*, 5717 (1983).
[15] Ю.М. Гуфан. Структурные фазовые переходы. Наука, М. (1982). 304 с.
[16] Е.С. Ларин. Автореф. дис. Ростов-на-Дону (1984).
[17] Ю.М. Гуфан, Е.С. Ларин. ДАН СССР **242**, 1311 (1978).
[18] И.Н. Мощенко, А.Н. Садков, В.К. Яценко, М.И. Новгородова. Изв. вузов. Сев.-Кав. регион. Естеств. науки *4*, 56 (1997).
[19] Е.С. Ларин, М.И. Новгородова, А.Н. Садков, В.К. Яценко. Изв. вузов. Сев.-Кав. регион. Естеств. науки *3*, 57 (1999).