Теоретическая фазовая диаграмма температура–электрическое поле для дейтерированной тиомочевины $SC(ND_2)_2$

© Д.Г. Санников

Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова Российской академии наук,
117333 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 26 августа 1996 г.
В окончательной редакции 23 января 1997 г.)

Построена теоретическая фазовая диаграмма температура–электрическое поле для дейтерированной тиомочевины $SC(ND_2)_2$. Используется феноменологический подход, основанный на записи термодинамических потенциалов всех фаз. Теоретическая диаграмма сравнивается с экспериментальной.

1. На рис. 1 схематически представлена экспериментальная фазовая диаграмма "температура T–электрическое поле E_x" для дейтерированной тиомочевины $SC(ND_2)_2$ (d-тиомочевина) [1] (см. также обзоры [2,3]). На этой диаграмме наблюдаются следующие фазы: исходная фаза (C-фаза), соразмерная фаза, эквитрансляционная с исходной (C_0-фаза), несоразмерная фаза (IC-фаза), соразмерные фазы с безразмерным волновым числом $q = q_{m/l} = m/l$=1/9, 1/8 ($C_{m/l}$-фазы). Заметим, что в поле E_x симметрия C-фазы становится одинаковой с симметрией C_0-фазы и они превращаются в единую C-фазу.

Пространственную группу симметрии C-фазы D_{2h}^{16} выберем, как обычно, в установке $Pnma$ (см. [2]). Тогда пространственная группа симметрии C_0-фазы — $P2_1ma(C_{2v}^2)$. Волновой вектор IC-фазы направлен вдоль оси y. Пространственные группы симметрии $C_{1/9}$-фазы — $Pnma(D_{2h}^{16})$, $C_{1/8}$-фазы — $P2_1ma(C_{2v}^2)$ (подробнее см. таблицу в [4]).

Теоретические рассмотрения $T-E_x$-фазовой диаграммы для тиомочевины проводились во многих работах [1–3,5–10]. Однако эти исследования нельзя считать завершенными. Целью данной работы является построение теоретической $T-E_x$-диаграммы для d-тиомочевины на основе феноменологического подхода. Сначала будет прстроена фазовая диаграмма в безразмерных переменных D, A при различных значениях безразмерного поля E (см. далее), а затем на ее основе — $T-E_x$-диаграмма.

2. Для того чтобы получить термодинамические потенциалы для всех фаз, объединим два феноменологических подхода к описанию несоразмерных фазовых переходов. Для C-, C_0- и IC-фаз термодинамический потенциал представим в виде [11,12]

$$\Phi = \int \Phi(y)dy \Big/ \int dy,$$

$$\Phi(y) = \alpha P_x^2 + \frac{2}{3}\beta P_x^4 - \bar{\delta}(\partial P_x/\partial y)^2 + \bar{\varkappa}\left(\partial^2 P_x/\partial y^2\right)^2 - P_x E_x, \qquad (1)$$

где P_x — компонента вектора поляризации (однокомпонентного параметра порядка, зависящего от y).

В одногармоническом приближении

$$P_x = p + \sqrt{2}\rho\cos k_y y \qquad (2)$$

($p = 0$ при $E_x = 0$) потенциал IC-фазы, как следует из (1), принимает вид

$$\Phi_{IC} = \alpha(q)\rho^2 + \beta\rho^4 + \alpha p^2 + \frac{2}{3}\beta p^4 + 4\beta\rho^2 p^2 - pE_x, \qquad (3)$$

где

$$\alpha(q) = \alpha - \delta q^2 + \varkappa q^4, \quad q = k_y/b^*,$$
$$b^* = 2\pi/b, \quad \delta = \bar{\delta} b^{*2}, \quad \varkappa = \bar{\varkappa} b^{*4}, \qquad (4)$$

q — безразмерное волновое число, δ и $\varkappa$ — безразмерные коэффициенты. Необходимо предположить, что $\beta > 0$, $\varkappa > 0$, а также $\delta > 0$.

Потенциал C-фазы, как следует из (1), имеет вид

$$\Phi_C = \alpha P_x^2 + \frac{2}{3}\beta P_x^4 - P_x E_x. \qquad (5)$$

Потенциалы $C_{m/l}$-фаз получить из (1) нельзя. Поэтому используем феноменологический подход к описанию дьявольской лестницы [13]. Полагаем, что одна мягкая оптическая ветвь нормальных колебаний кристалла генерирует все фазы, наблюдаемые в тиомочевине. Зависимость коэффициента упругости этой ветви от волнового числа $\alpha(q)$ аппроксимируем простейшей функцией (4). Она имеет максимум в центре и минимум в произвольной точке зоны Бриллюэна (при $\delta > 0$).

Поскольку мягкая оптическая ветвь двукратно вырождена, т. е. $\alpha(q) = \alpha(-q)$, параметр порядка в потенциале, который отвечает произвольному q, является двукомпонентным. Удобно использовать полярную систему координат $\eta = R\cos\varphi$, $\xi = R\sin\varphi$. Тогда термодинамический потенциал можно представить в виде

$$\Phi = \alpha(q)R^2 + \beta R^4 - \alpha'_n R^n \cos n\varphi - bP_x R^{n/2}\cos\frac{n}{2}\varphi - P_x E_x, \qquad (6)$$

где учтены две степени изотропного инварианта R^2, одна анизотропного инварианта $R^n\cos n\varphi$, а также смешанный

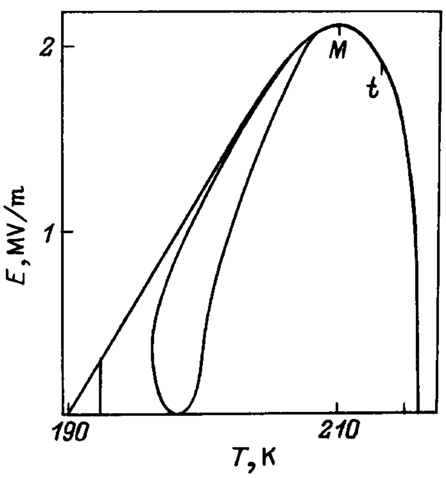

Рис. 1. Экспериментальная $T-E_x$-фазовая диаграмма для d-тиомочевины [1].

анизотропный инвариант $P_xR^{n/2}\cos\frac{n}{2}\varphi$, содержащий однородную, т. е. не зависящую от y, компоненту P_x (которая пропорциональна амплитуде нормального колебания с $q=0$, принадлежащего к той же мягкой оптической ветви).

Коэффициент α'_n в (6) отличен от нуля, только если q имеет рациональные значения $q=q_{m/l}=m/l$, причем $n=l$, если m и l оба нечетные, и $n=2l$, если m и l имеют разную четность. Коэффициент b в (6) отличен от нуля только в последнем случае, т. е. когда $n=2l$. Все это следует из соображений симметрии (см., например, [14]). Для иррациональных значений q члены с коэффициентами α'_n и b в (6) не удовлетворяют условию трансляционной симметрии кристалла вдоль оси y, т. е. не являются инвариантами.

Для того чтобы из (6) получить потенциал IC-фазы, совпадающий с (3), нужно добавить в (6) инварианты

$$\Delta\Phi=\alpha P_x^2+\frac{2}{3}\beta P_x^4+4\beta R^2P_x^2. \tag{7}$$

Потенциал $C_{m/l}$-фаз, который следует из (6), (7), имеет вид

$$\Phi_{m/l}=\alpha(q_{m/l})R^2+\beta R^4+\alpha P_x^2+\frac{2}{3}\beta P_x^4+4\beta R^2P_x^2$$
$$-\alpha'_nR^n\cos n\varphi-bP_xR^{n/2}\cos\frac{n}{2}\varphi-P_xE_x. \tag{8}$$

Таким образом, используя два феноменологических подхода к описанию несоразмерных фазовых переходов и потребовав, чтобы выражения для потенциала IC-фазы в обоих подходах совпадали, мы получили выражения для потенциалов всех фаз: (3), (4) — для IC-фазы, (5) — для C-фазы, (8), (4) — для $C_{m/l}$-фаз.

3. Упростим выражение для потенциала IC-фазы, минимизируя (3) по q. В результате из (4) получим

$$q^2=\delta/2\varkappa\equiv q_0^2,\quad \alpha_0\equiv\delta^2/4\varkappa=\varkappa q_0^4, \tag{9}$$

где введено также обозначение α_0, используемое в дальнейшем. Поставив (9) в (3), получим $\alpha(q)=\alpha-\alpha_0$. Упростим выражение для потенциала $C_{m/l}$-фаз, минимизируя (8) по φ. Решение имеет вид $\sin\frac{n}{2}\varphi=0$, $\cos\frac{n}{2}\varphi=1$ $(\alpha'_n>0,\ b>0)$. Подставив это решение в (8), получим $\cos n\varphi=1$, $\cos\frac{n}{2}\varphi=1$.

Удобно ввести безразмерные переменные. Термодинамические потенциалы принимают тогда вид

$$\phi_C=-(A-D^2)P_0^2+\frac{2}{3}P_0^4-P_0E,$$

$$\phi_{IC}=-AR^2+R^4-(A-D^2)P^2+\frac{2}{3}P^4+4R^2P^2-PE,$$

$$\phi_{m/l}=-AR_l^2+R_l^4-(A-D^2)P_l^2+\frac{2}{3}P_l^4+4R_l^2P_l^2-P_lE$$
$$+\left\{\left(D-q_{m/l}^2\right)^2R_l^2-(2A_n)^{\frac{n}{2}-1}R_l^n-(2B_n)^{\frac{n}{4}-1}P_lR_l^{\frac{n}{2}}\right\},$$

$$\Phi_{C,IC,m/l}=\phi_{C,IC,m/l}\Phi_0,\ P_x,\ \rho,\ p,\ R,\ P_x=(P_0,R,P,R_l,P_l)R_0,$$
$$E_x=EE_0,\ \Phi_0\equiv\varkappa^2/\beta,\ R_0^2\equiv\varkappa/\beta,\ E_0^2\equiv\varkappa^3/\beta,$$
$$A_n=\frac{\varkappa}{2\beta}\left(\frac{\alpha'_n}{\varkappa}\right)^{\frac{2}{2-n}},\quad B_n=\frac{\varkappa}{2\beta}\left(\frac{b^2}{\varkappa\beta}\right)^{\frac{2}{n-4}},$$
$$A\equiv\frac{\alpha-\alpha_0}{\varkappa},\qquad D\equiv\frac{\delta}{2\varkappa}=q_0^2. \tag{10}$$

4. Минимизируя потенциалы (10) по соответствующим переменным P_0, R, P, R_l и P_l, получим систему уравнений, определяющую равновесные значения этих переменных,

$$\partial\phi_C/\partial P_0=-2(A-D^2)P_0+\frac{8}{3}P_0^3-E=0,$$

$$\partial\phi_{IC}/\partial P=-2(A-D^2)P+\frac{8}{3}P^3+8R^2P-E=0,$$

$$\partial\phi_{IC}/\partial R=2R(-A+2R^2+4P^2)=0,$$

$$\partial\phi_{m/l}/\partial R_l=2R_l\Big[-A+2R_l^2+4P_l^2+\Big\{(D-q_{m/l}^2)^2$$
$$-\frac{n}{2}\left(2A_nR_l^2\right)^{\frac{n}{2}-1}-\frac{n}{4}\left(2B_nR_l^2\right)^{\frac{n}{4}-1}\Big\}\Big]=0,$$

$$\partial\phi_{m/l}/\partial P_l=-2(A-D^2)P_l+\frac{8}{3}P_l^38R_l^2P_l-E$$
$$-\left\{\left(2B_nR_l^2\right)^{\frac{n}{4}-1}R_l^2\right\}=0. \tag{11}$$

К системе первых трех уравнений (11) добавим уравнение

$$\phi_C=\phi_{IC} \tag{12}$$

для границы между C- и IC-фазами. Решая эту систему уравнений, получим следующие результаты (последовательность действий приведена, правда, с использованием другой системы переменных [10]). Явное выражение

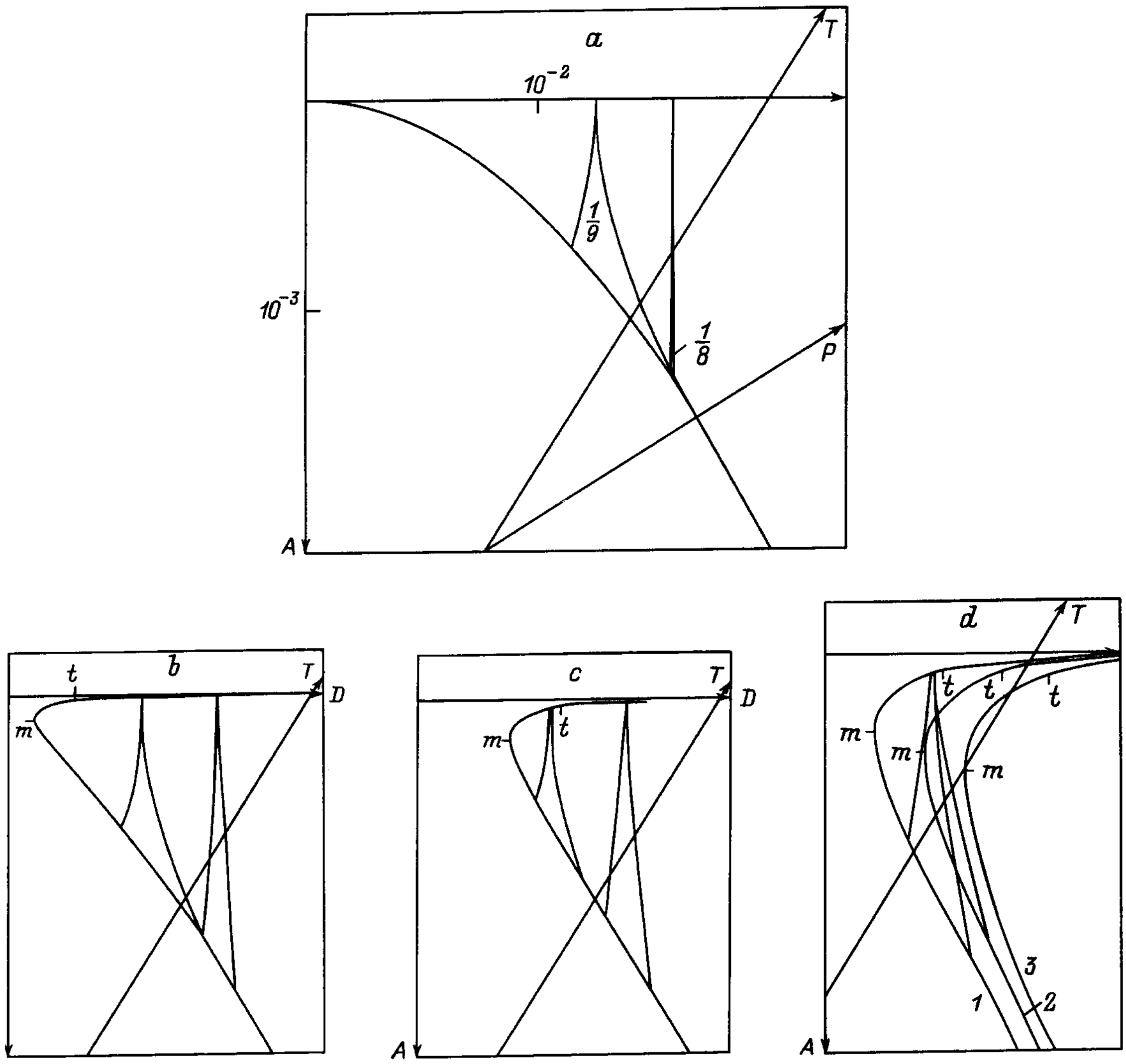

Рис. 2. D–A-фазовая диаграмма при различных значениях поля E (в единицах $0.35 \cdot 10^{-6}$): a — 0, b — 1, c — 2.5. d — 5 (*1*), 7.5 (*2*), 10 (*3*).

для линии фазовых переходов второго рода между C- и IC-фазами на плоскости D, A при $E \neq 0$ имеет вид

$$D^2 = \frac{2}{3}A + A^{-1/2}E. \tag{13}$$

Эта линия оканчивается в t-точке, которая разделяет C–IC-фазовые переходы второго и первого рода. Ее координаты

$$D_t^2 = 4\left(\frac{3}{10}E\right)^{2/3}, \quad A_t = \frac{1}{4}D_t^2. \tag{14}$$

Координаты m-точки, в которой выполняется условие $dD/dA = 0$ для линии C–IC-фазовых переходов, следующие:

$$D_m^2 = \frac{7}{2}\left(\frac{3}{14}E\right)^{2/3}, \quad A_m = \frac{25}{14}D_m^2. \tag{15}$$

Линия фазовых переходов первого рода между C- и IC-фазами представлена параметрически уравнением

$$320(P+P_0)^2P^2P_0^2 + 48(5P-P_0)PP_0E - 9E^2 = 0. \tag{16}$$

При фиксированном значении E задаем значение P_0 и определяем из (16) значение P. Затем из (11) определяем соответствующие значения D и A, т. е. точку на D–A-диаграмме. Построенная таким способом по точкам, а также по формулам (13)–(15), C–IC-граница приведена на рис. 2 для нескольких значений поля E. Из [10] можно получить $E_0 = 5.7 \cdot 10^9$ V/cm, что отвечает значению $E_M = 2.125 \cdot 10^4$ V/cm на рис. 1. Заметим, что $E_0 = 6.0 \cdot 10^9$ V/cm, используемое в [10], отвечало значению $E_M = 2.285 \cdot 10^4$ V/cm [15].

5. Рассмотрим теперь четыре последних уравнения (11), добавив к ним уравнение

$$\phi_{IC} = \phi_{m/l} \tag{17}$$

для границы между IC- и $C_{m/l}$-фазами. Будем искать решение этой системы пяти уравнений при условии слабой анизотропии, когда члены в фигурной скобке в выражении для $\phi_{m/l}$ (10) относительно малы. При этом малой считается как собственная анизотропия, определяемая вторым членом в скобке, так и наведенная внешним полем E анизотропия, определяемая третьим членом в скобке (малость первого члена является следствием малости первых двух, см. далее). Решения для P и R^2 будем искать в виде разложения в степенной ряд по E. В результате получим явное выражение для границы между IC- и $C_{m/l}$-фазами на плоскости D, A

$$\left(D - q_{m/l}^2\right)^2 = \left[A_n\left(A - \frac{E^2}{(A+D^2)^2}\right)\right]^{\frac{n}{2}-1} + \left[B_n\left(A - \frac{E^2}{(A+D^2)^2}\right)\right]^{\frac{n}{4}-1} \times \frac{E}{2(A+D^2)}\left(1 + \frac{5}{3}\frac{E^2}{(A+D^2)^3}\right), \quad (18)$$

где D в знаменателе может быть заменено в рамках используемого приближения на $q_{m/l}^2$.

Как следует из (18), условия слабой анизотропии и относительно малого поля E имеют вид

$$(A_nA)^{\frac{n}{2}-1}A^{-1} \ll 1, \quad (B_nA)^{\frac{n}{4}-1}A^{-1}(A+q_{m/l}^4)^{-1}E \ll 1,$$

$$E^2(A+q_{m/l}^4)^3 \ll 1. \quad (19)$$

Напомним, что $B_n = 0$ для $C_{1/9}$-фазы и отлично от нуля для $C_{1/8}$-фазы.

Решая первое и два последних уравнения (11) совместно с уравнением $\phi_C = \phi_{m/l}$ для границы между C- и $C_{m/l}$-фазами, можно получить при условиях (19) явное выражение для этой границы. Однако $C-C_{m/l}$-граница мало отличается от $C-IC$-границы (при малых значениях E и вдали от m-точки). На рис. 2, *a–d* это отличие не учитывалось.

6. Сделаем пояснения к рис. 2. Для каждого значения поля $E_x = \{0, 0.2, 0.5, 1, 1.5, 2\} \cdot 10^4$ V/cm, т. е. $E = \{0, 1, 2.5, 5, 7.5, 10\} \cdot 0.35 \cdot 10^{-6}$, приводится отдельный рисунок (кроме трех последних значений поля), поскольку если их наложить друг на друга, то рис. 2 будет трудночитаемым. При построении границ на рис. 2 были выбраны следующие значения постоянных:

$$A_9 = 29, \quad A_{16} = 60, \quad B_{16} = 130. \quad (20)$$

Они определялись из условий лучшего соответствия теоретических фазовых диаграмм экспериментальным. На рис. 2 проведена ось T. Ее положение и наклон выбраны также из условий соответствия экспериментальным данным (см. [10], а также [4]). Точки пересечения границ между фазами с осью T при различных значениях E_x перенесены с рис. 2 на рис. 3.

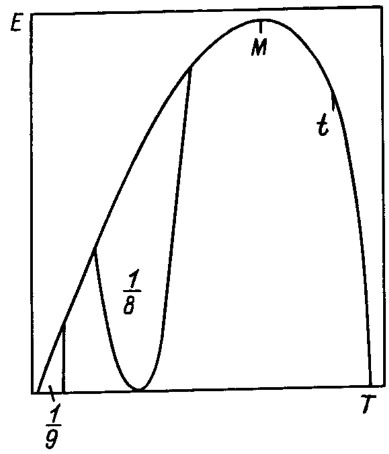

Рис. 3. Теоретическая $T-E_x$-фазовая диаграмма для d-тиомочевины.

Сравнение рис. 3 с рис. 1 показывает, что теоретическая и экспериментальная $IC-C_{1/9}$-границы неплохо соответствуют друг другу. Теоретическую $IC-C_{1/8}$-границу можно считать соответствующей экспериментальной только при сравнительно небольших полях. В больших полях, и особенно близких по значению к E_M, теоретическая и экспериментальная $IC-C_{1/8}$-границы сильно различаются. Существенное влияние на рассматриваемое различие может, по-видимому, оказывать одногармоническое приближение, которое использовалось выше. Действительно, оно становится плохо применимым при сравнительно больших значениях поля E и вблизи от $C-IC$-границы. Учет второй гармоники должен приводить к зависимости равновесных значений q_0 от поля E_x, причем в сторону уменьшения q_0 с ростом E_x. Именно такое искривление области существования $C_{1/8}$-фазы наблюдается на рис. 1. Кроме того, учет второй гармоники должен понижать потенциал IC-фазы, сужая тем самым область существования $C_{1/8}$-фазы. Поскольку амплитуда второй гармоники увеличивается с ростом поля E_x, такое сужение должно быть особенно заметным при больших значениях E_x. Сужение $C_{1/8}$-фазы с ростом E_x наблюдается на рис. 1. Последовательное рассмотрение роли второй гармоники и ее влияния на теоретические фазовые диаграммы, приведенные на рис. 2, 3, выходит за рамки данной работы, поскольку требует дополнительных и трудоемких расчетов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-18738).

Список литературы

[1] M. Barreto, P. Lederer, J.P. Jamet. Phys. Rev. **B28**, *7*, 3994 (1983).
[2] F. Denoyer, R. Currat. Chapt. 14 in Incommensurate Phases in Dielectrics. 2. Materials / Ed. R. Blinc, A.P. Levanyuk. North Holland, Amsterdam (1985).

[3] P. Lederer, J.P. Jamet, G. Montambaux. Ferroelectrics **66**, *1–4*, 25 (1986).
[4] Д.Г. Санников. ФТТ **38**, *10*, 3116 (1996).
[5] M.D. Coutinho-Filho, M.A. De Moura. J. Magn. Magn. Mater. **15–18**, 433 (1980).
[6] P. Lederer, C.M. Chaves. J. Physique Lett. **42**, *6*, 127 (1981).
[7] A.X. Cao, S. Krichene, G. Hauret, J.P. Benoit, J.P. Chapelle. Solid State Commun. **43**, *12*, 933 (1982).
[8] Y. Ishibashi. J. Phys. Soc. Jap. **56**, *1*, 195 (1987).
[9] H. Mashiyama, K. Hasebe, S. Tanisaki. J. Phys. Soc. Jap. **57**, *1*, 166 (1988).
[10] Д.Г. Санников. Кристаллография **41**, *6*, 1044 (1996).
[11] R.M. Hornreich, M. Luban, S. Strikman. Phys. Rev. Lett. **35**, *25*, 1678 (1975).
[12] A. Michelson. Phys. Rev. **B16**, *1*, 577, 593 (1977).
[13] Д.Г. Санников. ЖЭТФ **96**, *6*(*12*), 2198 (1989); ЖЭТФ **97**, *6*, 2024 (1990).
[14] Д.Г. Санников. Кристаллография **36**, *4*, 813 (1991).
[15] J.P. Jamet. J. Physique Lett. **42**, *6*, 123 (1981).