Индуцирование электрическим полем новой соразмерной фазы для кристалла $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$

© 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 27 мая 2004 г.)

Теоретически рассмотрено индуцирование новой соразмерной фазы с безразмерным волновым числом $q = 1/3$ внешним электрическим полем для кристалла $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$. Построена фазовая диаграмма без поля и с полем на плоскости двух коэффициентов термодинамического потенциала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-16104).

Теоретические фазовые диаграммы температура T–давление P для кристалла $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ (TMA–CuCl) были построены в [1,2]. Они довольно хорошо совпадают с экспериментальными $T-P$-диаграммами, измеренными в [3–5]. На этих диаграммах присутствуют фазы: исходная C (симметрия $Pmcn$), несоразмерная IC, соразмерная $C_{m/l}$, где m/l – значение безразмерного волнового числа $q_{m/l}$, характеризующего фазу. Для каждой фазы $C_{m/l}$ (кроме $C_{0/l}$ с $q_{0/l} = 0$) существует два разных решения и соответственно может быть две разных фазы с разной симметрией (таблица в [1,2]; возможное, но маловероятное третье решение нас здесь интересовать не будет). Реализация того или иного решения (фазы) зависит от знака коэффициента при анизотропном инварианте в термодинамическом потенциале (см. далее).

Определенным внешним воздействием на кристалл (электрическим полем, механическим напряжением) можно индуцировать другую фазу с тем же $q_{m/l}$, и на фазовой диаграмме $T-P$ появится новая соразмерная фаза $C_{m/l}$. Цель настоящей работы — теоретическое рассмотрение индуцирования внешним электрическим полем новой $C_{1/3}$ фазы.

1. Термодинамические потенциалы

Теоретический подход к построению $T-P$-диаграмм для семейства TMA-кристаллов изложен в [2] (см. также [1,6,7]). Запишем термодинамические потенциалы для фаз $C_{1/3}$ и IC кристалла TMA–CuCl при наличии электрического поля E_x (P_x — поляризация, направленная вдоль оси x)

$$\Phi_{1/3} = \alpha(q_{1/3})\rho^2 + \beta\rho^4 + \gamma\rho^6 - \alpha_3'\rho^6\cos 6\varphi - g_3 P_x\rho^3\cos 3\varphi + sP_x^2 - P_xE_x,$$

$$\Phi_{IC} = \alpha(b)\rho^2 + \beta\rho^4 + \gamma\rho^6 + sP_x^2 - P_xE_x, \tag{1}$$

где предполагается, что коэффициенты $\beta > 0$, $\gamma > 0$, $s > 0$. Формулы (1) при $E_x = 0$ и $P_x = 0$ совпадают с (1) и (2) в [1].

Зависимость коэффициента упругости $\alpha(q)$ мягкой ветви спектра нормальных колебаний кристалла от безразмерного волнового числа $q = k_z/c^*$ определяется выражением

$$\alpha(q) = \alpha - \delta q^2 - \kappa q^4 + \tau q^6 \quad (\kappa > 0,\ \tau > 0), \tag{2}$$

которое можно переписать в виде

$$\alpha(q) = a + \Delta(q), \quad \Delta(q) = \tau(b^2 - q^2)^2[q^2 + 2(b^2 - q_L^2)],$$
$$\delta = \tau b^2(3b^2 - 4q_L^2), \quad q_L^2 \equiv \kappa/2\tau, \quad \Delta_3 = \Delta(q_{1/3}), \tag{3}$$

где a и b — координаты минимума мягкой ветви (2) в произвольной точке зоны Бриллюэна.

Удобно перейти к безразмерным переменным ϕ, R, P, E и параметрам $A_\gamma, A_3, g, G, B, D, Q_L, A, D_3$ (Q — число)

$$\Phi = \phi\Phi_0, \quad \rho = RR_0, \quad P_x = PP_0, \quad E_x = EE_0,$$
$$\Phi_0 = P_0^2 = E_0^2 = (\tau Q^6)^2/\beta, \quad R_0^2 = \tau Q^6/\beta,$$
$$\gamma = 4\beta^2 A_\gamma/\tau Q^6, \quad |\alpha_3'| = 4\beta^2 A_3/\tau Q^6, \quad g_3^2 = 4\beta^2 g^2/\tau Q^6,$$
$$G = g^2/8s, b = BQ, \quad q_L = Q_LQ, \quad \delta = D\tau Q^4,$$
$$a = -A\tau Q^6, \quad \Delta_3 = D_3\tau Q^6. \tag{4}$$

Термодинамические потенциалы (1) приобретают теперь вид (полагаем $\alpha_3' < 0$, см. далее)

$$\phi_{1/3} = -(A - D_3)R^2 + R^4 + 4A_\gamma R^6 + 4A_3R^6\cos 6\varphi - 2gPR^3\cos 3\varphi + sP^2 - PE,$$

$$\phi_{IC} = -AR^2 + R^4 + 4A_\gamma R^6 + sP^2 - PE. \tag{5}$$

2. Равновесные значения

Варьируя $\phi_{1/3}$ (5) по φ и по P, получим два решения — фазы c_1 и c_2.

$$c_1: \ \cos 3\varphi = gE/16s(A_3 - G)R^3, \ P_1 = A_3E/2s(A_3 - G);$$

$$c_2: \ \cos 3\varphi = g/|g|, \quad P_2 = |g|R^3/s + E/2s. \tag{6}$$

Знак коэффициента α_3' выбираем такой ($\alpha_3' < 0$), чтобы в отсутствие поля, $E = 0$, реализовалось решение: фаза c_1

(симметрия $P12_1c1$, см. таблицу в [1] или [2]). Первое слагаемое в P_2 — спонтанная поляризация (фаза c_2 — несобственная сегнетоэлектрическая; симметрия $P2_1cn$).

Подставив (6) в (5), найдем

$$\phi_1 = -(A - D_3)R^2 + R^4 + 4(A_\gamma - A_3)R^6 - GE^2/4s(A_3 - G) - E^2/4s,$$

$$\phi_2 = -(A - D_3)R^2 + R^4 + 4(A_\gamma + A_3 - 2G)R^6 - |g|ER^3/s - E^2/4s. \quad (7)$$

Варьируя ϕ_{IC} (5) по P и подставляя полученное P в (5), найдем

$$P = E/2s, \quad \phi_C = -E^2/4s,$$

$$\phi_{IC} = -AR^2 + R^4 + 4A_\gamma R^6 - E^2/4s, \quad (8)$$

где добавлен потенциал ϕ_C для исходной фазы. Заметим, что слагаемое $E^2/4s$ одинаково для всех фаз, и в дальнейшем его отбрасываем.

Варьируя потенциалы (7), (8) по R и подставляя полученные выражения для R в ϕ, найдем

$$\phi_1 = -1/4(A - D_3)^2\{1 - 2(A_\gamma - A_3)(A - D_3)\} - GE^2/4s(A_3 - G),$$

$$\phi_2 = -1/4(A - D_3)^2\{1 - 2(A_\gamma + A_3 - 2G)(A - D_3) + 8[GE^2/4s(A - D_3)]^{1/2}\},$$

$$\phi_{IC} = -1/4A^2\{1 - 2A_\gamma A\}. \quad (9)$$

В (9) проводились разложения в ряды по малым слагаемым. Предполагается, что $A_\gamma A \ll 1$ и $E^2/4s \ll 1$. Заметим, что выражение для ϕ_2 в (9) справедливо лишь при $A{-}D_3 > 0$.

3. Границы между фазами и фазовая диаграмма

Приравнивая потенциалы (9) друг другу и снова используя разложения по малым слагаемым, получим выражения для границ между фазами.

$$C{-}IC: \quad A = 0,$$

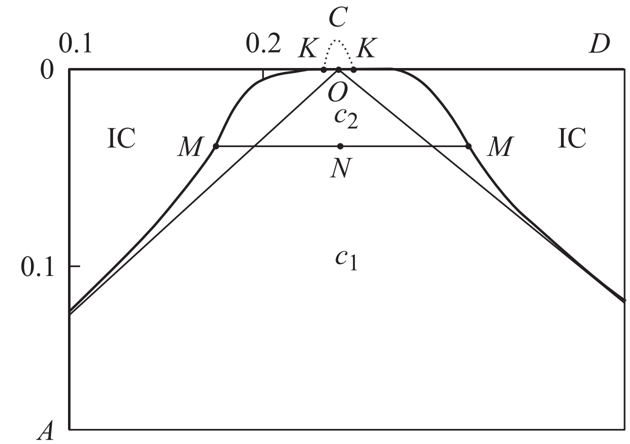
$$c_1{-}IC: \; D_3 = A_3A^2 + 2GE^2/4s(A_3 - G)A,$$

$$C{-}c_2: \; -A = -D_3 + 8GE^2/4s, \quad (A < 0),$$

$$c_1{-}c_2: \; A = D_3 + [GE^2/4s(A_3 - G)^2]^{1/3},$$

$$c_2{-}IC: \; D_3 = -(A_3 - 2G)A^2 + 4[(GE^2/4s)A]^{1/2}, \; (A > D_3),$$

$$c_2{-}IC: \; D_3 = A + 8GE^2/4s. \quad (10)$$



Фазовая диаграмма на плоскости D, A. Наклонными прямыми, исходящими из точки O, обозначена граница $IC{-}C_{1/3}$ в отсутствие поля, $E = 0$, пунктиром — граница $C{-}c_2$, увеличенная в 10^3 раз вдоль оси A.

Последнее выражение для границы $c_2{-}IC$ получено в окрестности точки K (см. рисунок). Координаты точек K, N и O определяются из выражений для границ $C{-}c_2$ и $c_1{-}c_2$ (10), если в них положить $D_3 = 0$ для (N и O) и $A = 0$ (для K). Приведем координаты точек M (см. рисунок)

$$A = [GE^2/4s(A_3 - G)^2]^{1/3},$$

$$D_3 = (3A_3 - 2G)[GE^2/4s(A_3 - G)^2]^{2/3}. \quad (11)$$

Заметим, что фазовый переход $c_1{-}c_2$ — является переходом второго рода.

По формулам (10) можно построить фазовую диаграмму на плоскости $D{-}A$. Выбираем следующие значения параметров (такие же, как в [1]):

$$Q_L^2 = 0.2, \quad A_\gamma = A_3 = 2G = 0.36, \quad Q = 0.5. \quad (12)$$

Положим $E^2/4s = 10^{-5}$. При таком выборе этого значения область существования фазы c_2 имеет заметные размеры (см. рисунок). Координаты точек M на оси D, как следует из (3), (4) и (11), соответствуют значениям $q = 0.317$ и 0.35 (координата точки O: $q = 0.333$). При $E^2/4s = 10^{-6}$ значение A в точке N будет меньше в $10^{1/3}$ раз, а между точками M — в $10^{2/3}$ раз и т.д., см. (11). Остается надеяться, что в эксперименте возможно достичь значений полей, при которых размеры индуцируемой фазы c_2 будут достаточными, чтобы ее можно было заметить на экспериментальной фазовой диаграмме $T{-}P$.

Теоретическую фазовую $T{-}P$-диаграмму, которую можно построить на основе диаграммы на плоскости $D{-}A$ (см. рисунок), здесь не приводим, поскольку по виду она не сильно отличается от $D{-}A$-диаграммы (см. [1,2]).

Список литературы

[1] Д.Г. Санников. ФТТ **42**, *12*, 2213 (2000).
[2] H. Mashiyama, G.A. Kessenikh, D.G. Sannikov. Ferroelectrics **283**, 109 (2003).
[3] K. Gesi. J. Phys. Soc. Jpn. **65**, *7*, 1963 (1996).
[4] S. Shimomura, H. Tarauchi, N. Hamaya, Y. Fujii. Phys. Rev. B **54**, *10*, 6915 (1996).
[5] K. Gesi. Кристаллография **44**, *1*, 89 (1999).
[6] D.G. Sannikov, G.A. Kessenikh, H. Mashiyama. J. Phys. Soc. Jpn. **69**, *1*, 130 (2000); ibid. **71**, *6*, 1435 (2002).
[7] D.G. Sannikov, H. Mashiyama. J. Phys. Soc. Jpn. **71**, *7*, 1698 (2002); ibid. **72**, *6*, 1423 (2003).