

Феноменологическая модель последовательности фазовых переходов в кристаллах $(NR_4)_2MeX_4$

© С.В. Павлов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: swcusp@mail.ru

Предложена феноменологическая модель последовательности фазовых переходов в кристалле $[N(C_2H_5)_4]_2CuCl_4$, построенная с помощью методов теории особенностей дифференцируемых отображений (теории катастроф). В рамках данной модели низкотемпературные аномалии тепловых свойств (энтропии и теплоемкости) интерпретируются как изоморфные фазовые переходы или как закритическое поведение при прохождении термодинамического пути на фазовой диаграмме в окрестности концевых точек типа жидкость–пар.

Экспериментальные исследования кристаллов семейства $(NR_4)_2MeX_4$ ($R = CH_3, C_2H_5, Me = Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, X = Cl, Br, F$) показали, что у некоторых из них наблюдается последовательность температурных фазовых переходов (ФП). Природа этих ФП в литературе трактуется по-разному: одни авторы считают, что это переходы в несоизмерную фазу [1], другие предполагают наличие изоморфных ФП [2]. Цель настоящей работы — построение и исследование феноменологической модели последовательности ФП в кристаллах $(NR_4)_2MeX_4$, сопоставление полученных теоретических температурных зависимостей физических свойств вблизи ФП с экспериментальными результатами и выяснение возможной природы низкотемпературных аномалий.

Кристаллы $(NR_4)_2MeX_4$, в частности $[N(C_2H_5)_4]_2CuCl_4$, испытывают несобственный сегнетоэластический ФП из тетрагональной в орторомбическую фазу. При этом пространственная группа меняется от $P4_2/nmc$ до $Pnna$ с удвоением объема элементарной ячейки [2]. Теоретико-групповой анализ показывает, что ФП индуцируется по неприводимому представлению группы $P4_2/nmc$ со звездой волнового вектора $\mathbf{k}_{18} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2$, где \mathbf{b}_i — векторы обратной решетки. Таким образом, параметр порядка в феноменологической модели двухкомпонентный и его симметрия соответствует L -группе C_{4v} с целым рациональным базисом инвариантов (ЦРБИ), содержащим два инварианта: $I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2$ и $I_2 = \eta_1^2\eta_2^2$. Для построения и исследования феноменологической модели удобнее использовать инварианты в виде $I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 = r^2$ и $I_2 = \eta_1^4 + \eta_2^4 - 6\eta_1^2\eta_2^2 = r^4 \cos 4\varphi$, произведя замену переменных $(\eta_1, \eta_2) \rightarrow (r, \varphi)$: $\eta_1 = r \cos \varphi$, $\eta_2 = r \sin \varphi$. Не конкретизируя вид термодинамического потенциала, можно сказать, что модель с данным ЦРБИ описывает кроме высокотемпературной фазы $(0,0)$ три низкосимметричные фазы: 1) $r \neq 0$, $\cos 4\varphi = 1$ ($\eta, 0$); 2) $r \neq 0$, $\cos 4\varphi = -1$ (η, η); 3) $r \neq 0$, $\cos 4\varphi \neq \pm 1$ (η_1, η_2). Построение и анализ структурно устойчивых моделей методами теории особенностей (теории катастроф) с использованием эквивариантных векторных полей [3] показывают, что модели, содержащие члены вплоть

до 10-й степени параметра порядка, не описывают последовательности фазовых переходов, наблюдаемых в эксперименте [2], и для описания температурных зависимостей термодинамических свойств необходимо использовать модель по крайней мере 14-й степени. Такая модель имеет вид

$$\Phi = a_1 I_1 + a_2 I_1^2 + a_3 I_1^3 + a_4 I_1^4 + a_5 I_1^5 + a_6 I_1^6 + a_7 I_1^7 + b_1 I_2 + b_2 I_2^2 + b_3 I_2^3 + c_1 I_1 I_2 + c_2 I_1^2 I_2 + c_3 I_1^3 I_2, \quad (1)$$

где $a_1 = a'_1(T - T_0)$, $a_7 > 0$, $c_3 > 0$ по условию глобальной минимальности, остальные коэффициенты могут быть как положительными, так и отрицательными.

Дальнейшие исследования термодинамического потенциала (1) удобно проводить в переменных (r, φ)

$$\Phi = a_1 r^2 + a_2 r^4 + a_3 r^6 + a_4 r^8 + a_5 r^{10} + a_6 r^{12} + a_7 r^{14} + b_1 r^4 \cos 4\varphi + b_2 r^8 \cos^2 4\varphi + b_3 r^{12} \cos^3 4\varphi + c_1 r^6 \cos 4\varphi + c_2 r^8 \cos 4\varphi + c_3 r^{10} \cos 4\varphi. \quad (2)$$

Многомерная фазовая диаграмма модели (2) определяется исходя из уравнений для расчета равновесного значения параметра порядка, равновесия потенциалов фаз и равенства нулю вторых производных

$$\Phi(0) = \Phi(r), \quad \frac{\partial \Phi}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} = 0, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} = 0, \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = 0, \quad \left\| \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r \partial \varphi} \right\| = 0.$$

Наибольший интерес представляет двумерное сечение в координатах $a_2 - a_1$, поскольку именно в этом сечении при определенных фиксированных значениях остальных феноменологических коэффициентов присутствуют концевые критические точки изоморфных ФП.

ФП из фазы $(0,0)$ в фазы $(\eta, 0)$ и (η, η) можно исследовать, используя метод эффективного потенциала [4]. Двумерное сечение в координатах $a_2 - a_1$ фазовой диаграммы модели (2) имеет две близлежащие точки

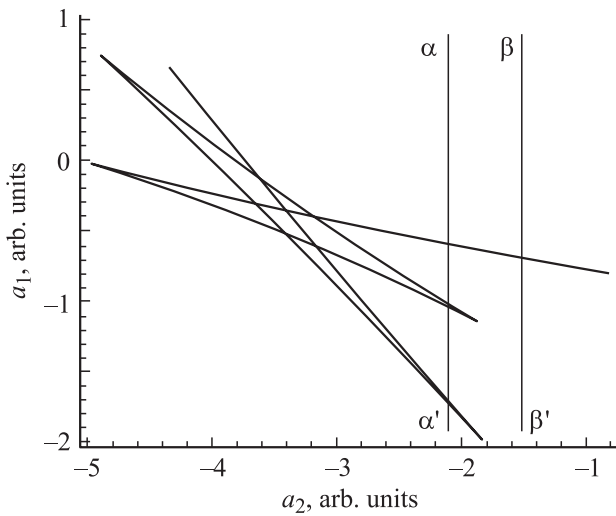


Рис. 1. Двумерное сечение модели (2) в координатах a_2 – a_1 , $\alpha\alpha'$ и $\beta\beta'$ — термодинамические пути.

изоморфных ФП (рис. 1). Если термодинамический путь проходит по прямой $\alpha\alpha'$, то в низкотемпературной фазе будут наблюдаться два изоморфных ФП первого рода. Для термодинамического пути $\beta\beta'$ имеет место закритическое поведение аномалий физических свойств.

Равновесные значения компонент параметра порядка определяются с помощью уравнений $\frac{\partial\Phi}{\partial r} = 0$ и $\frac{\partial\Phi}{\partial\varphi} = 0$ при условии положительности вторых производных и гессиана потенциала (2)

$$\begin{aligned} \frac{\partial\Phi}{\partial r} = & 2a_1r + 4a_2r^3 + 6a_3r^5 + 8a_4r^7 + 10a_5r^9 + 12a_6r^{11} \\ & + 14a_7r^{13} + 4b_1r^3 \cos 4\varphi + 8b_2r^7 \cos^2 4\varphi \\ & + 12b_3r^{11} \cos^3 4\varphi + 6c_1r^5 \cos 4\varphi \\ & + 8c_2r^7 \cos 4\varphi + 10c_3r^9 \cos 4\varphi = 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial\Phi}{\partial\varphi} = & -4b_1r^4 \sin 4\varphi - 8b_2r^8 \cos 4\varphi \sin 4\varphi \\ & - 12b_3r^{12} \cos^2 4\varphi \sin 4\varphi - 4c_1r^6 \sin 4\varphi \\ & - 4c_2r^8 \sin 4\varphi - 4c_3r^{10} \sin 4\varphi = 0. \end{aligned}$$

В фазе 1 $(\eta, 0)$, когда $r \neq 0$, $\cos 4\varphi = 1$, значение параметра порядка вычисляется из уравнения

$$\begin{aligned} a_1 + 2(a_2 + b_1)r^2 + 3(a_3 + 6c_1)r^4 + 4(c_2 + b_2 + a_4)r^6 \\ + 5(c_3 + a_5)r^8 + 6(b_3 + a_6)r^{10} + 7a_7r^{12} = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Аномальная составляющая энтропии в этой фазе

$$\Delta S = -\frac{\partial\Phi}{\partial T} = a_1' r^2, \quad (4)$$

а аномальная часть теплоемкости

$$\begin{aligned} \Delta C_p = T \frac{\partial S}{\partial T} \\ = \frac{a_1'^2 T}{2(3a_1 + 5(a_2 + b_1)r^2 + 6(a_3 + c_1)r^4 + 6(c_2 + b_2 + a_4)r^6 + 5(c_3 + a_5)r^8 + 3(b_3 + a_6)r^{10})}, \end{aligned} \quad (5)$$

где величина r определяется с помощью уравнения (3).

По формулам (4) и (5) с учетом (3) проведен расчет теоретических температурных зависимостей энтропии и теплоемкости для термодинамического пути $\beta\beta'$. Теоретическая температурная зависимость аномальной части энтропии приведена на рис. 2 (сплошная кривая). Кружками на рисунке обозначены экспериментальные результаты для кристалла $[N(C_2H_5)_4]_2CuCl_4$.

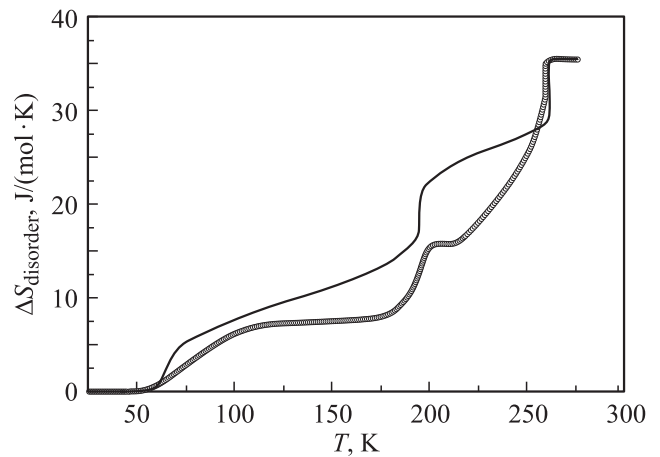


Рис. 2. Температурная зависимость аномальной части энтропии в кристалле $[N(C_2H_5)_4]_2CuCl_4$. Кружки — экспериментальные данные работы [2], теоретическая кривая рассчитана по модели (2).

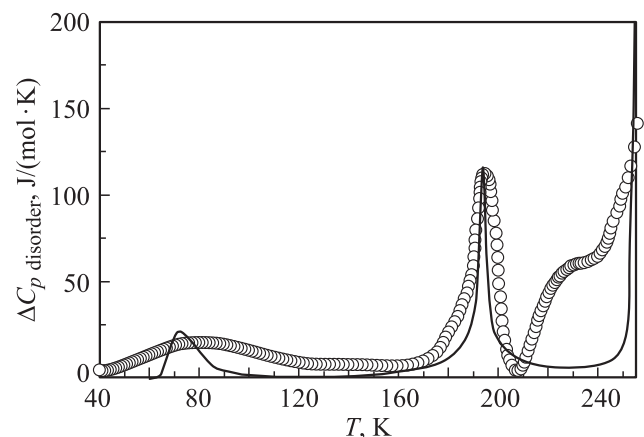


Рис. 3. Температурная зависимость аномальной части теплоемкости в кристалле $[N(C_2H_5)_4]_2CuCl_4$. Кружки — экспериментальные данные работы [2], теоретическая кривая рассчитана по модели (2).

На температурной зависимости теплоемкости этого кристалла кроме структурного ФП при 258 К также наблюдаются две низкотемпературные аномалии при температурах 195 и 75 К (рис. 3). Кружки на рисунке — экспериментальные данные работы [2], сплошная кривая — результат теоретического расчета на основе модели (2) по формуле (5). Качественное соответствие позволяет сделать вывод, что эти аномалии в рамках рассматриваемой модели могут быть интерпретированы как результат прохождения термодинамического пути на фазовой диаграмме вблизи линий изоморфных ФП. Аналогичные аномалии наблюдаются для температурных зависимостей других физических свойств (энтропии, диэлектрической проницаемости), а также в кристаллах $[N(C_2H_5)_4]_2MnCl_4$ [5].

Таким образом, в некоторых кристаллах группы $(NR_4)_2MeX_4$ в низкотемпературной фазе предположительно наблюдаются последовательно две закритические аномалии изоморфных ФП. Они могут быть интерпретированы в рамках феноменологической модели, фазовая диаграмма которой содержит по крайней мере две критические точки типа жидкость—пар и линии изоморфных ФП.

Список литературы

- [1] R. Shimomura, N. Hamaya, Y. Fujii. Phys. Rev. B **53**, 8975 (1996).
- [2] R. Poprawski, M. Drulis, A. Liber. Ferroelectric Lett., **27**, 91 (2000).
- [3] С.В. Павлов. Методы теории катастроф в исследовании фазовых переходов. Изд-во МГУ, М. (1993). С. 44.
- [4] Ю.М. Гуфан. Структурные фазовые переходы. Наука, М. (1982). С. 84.
- [5] A. Cizman, R. Poprawski, A. Sieradzki. Ferroelectrics **363**, 209 (2008).