

РОЛЬ ВНУТРЕННЕГО ДАВЛЕНИЯ ПРИ СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ

*С. В. Горяйнов, Н. Н. Овсяук**

*Институт минералогии и петрологии
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 22 мая 2000 г.

Показано, что движущей силой сегнетоэластического фазового перехода является внутреннее давление, вызывающее симметричные деформации, энергия которых с ростом давления накапливается и при достижении точки фазового перехода частично сбрасывается в энергию антисимметричных деформаций.

PACS: 62.20.Dc, 64.60.-i

Сегнетоэластики привлекают большое внимание как высокотемпературные сверхпроводники, кроме этого они интересны еще тем, что находят широкое применение в акустооптических и акустоэлектрических устройствах. Тем не менее в природе и механизмах сегнетоэластических фазовых переходов (СФП) остается еще много неясного. Для феноменологического описания СФП используются тензор спонтанной деформации и искусственно подобранные параметры порядка, один из которых считается критическим [1]. Если параметр порядка и спонтанная деформация преобразуются операциями симметрии одинаково, то сегнетоэластик считается собственным. При собственном СФП в качестве критического параметра можно взять одну из компонент тензора спонтанной деформации [2]. Параметры порядка и тензор деформации по существу определяются смещениями атомов при изменении внешних условий, и странно, что сила, вызывающая эти смещения и являющаяся истинной причиной перехода, до сих пор не рассматривалась. Поэтому при таком подходе невозможно было получить корректное физическое описание СФП.

Особый интерес вызывает физика собственных СФП с понижением симметрии вплоть до триклинной, за которой обычно следует аморфизация, как это было показано на примере аортита и кварца [3, 4]. Для таких СФП, характеризующихся двумя макроскопическими параметрами, нарушающими

ми симметрию, в настоящее время в литературе не имеется аналитических решений.

В связи с этим в данной работе развита модель собственного СФП, в которой вводится внутреннее давление, являющееся движущей силой перехода. В качестве примера, иллюстрирующего эту модель, взят моноклинно-триклинный собственный СФП в Sr-анортите ((Sr,Ca)Al₂Si₂O₈), индуцированный катионным обменом Ca и Sr. Этот сегнетоэластик выбран потому, что для него имеются экспериментальные величины модулей упругости [5] и зависимости параметров элементарной ячейки от состава [6].

Для описания СФП обычно используют линейный тензор деформации, который в форме Лагранжа имеет вид

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_{0j}} + \frac{\partial u_j}{\partial x_{0i}} \right).$$

Поскольку при фазовом переходе внутренняя спонтанная деформация нарастает, может оказаться, что в тензоре деформации следует учитывать нелинейные члены. При учете нелинейных членов этот тензор называется конечным и имеет вид

$$E_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_{0j}} + \frac{\partial u_j}{\partial x_{0i}} + \sum_k \frac{\partial u_k}{\partial x_{0i}} \frac{\partial u_k}{\partial x_{0j}} \right),$$

где вектор $\mathbf{u} = \mathbf{x} - \mathbf{x}_0$ определяет смещение точки, которая имеет координаты x_0 до деформации и x — после деформации. Индексы i, j, k соответствуют декартовым координатам, и каждый из них пробегает

*E-mail: ovsyuk@uiggm.nsc.ru

значения 1, 2, 3. Для удобства сравнения с экспериментом будем выражать компоненты тензора деформации через решеточные параметры. Соответствующие выражения для компонент линейного тензора в явном виде приведены в [7]. Мы получили соотношения для компонент конечного тензора, которые могут быть выражены через компоненты e_{ij} в обозначениях Фойгта следующим образом:

$$\begin{aligned} E_1 &= e_1 + e_1^2/2 + e_6^2/2, \\ E_2 &= e_2 + e_2^2/2, \\ E_3 &= e_3 + e_3^2/2 + e_4^2/2 + e_5^2/2, \\ E_4 &= e_4 + e_2e_4, \\ E_5 &= e_5 + e_1e_5 + e_4e_6, \\ E_6 &= e_6 + e_2e_6. \end{aligned}$$

Подставив в найденные формулы экспериментальные параметры решетки для Sr-анортита [6], мы обнаружили, что между соответствующими компонентами линейного и конечного тензоров деформации имеется существенное различие (рис. 1). Следовательно, для уменьшения погрешности при расчете СФП следует использовать конечный тензор деформации.

Последовательное физическое описание СФП требует рассмотрения смещения атомов и сил, вызывающих эти смещения. В первом приближении эти силы можно выразить через изотропное внутреннее давление p_i . Для замкнутости системы уравнений необходимо также описать внутреннее давление в зависимости от каких-либо термодинамических параметров. В первом приближении можно считать, что это давление является линейной функцией катионного состава. Тогда система уравнений, описывающих СФП, будет иметь вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial G(E_m, p_i)}{\partial E_m} &= 0, \\ p_i &= A_1 N, \end{aligned} \quad (1)$$

где $G(E_m, p_i)$ — потенциал Гиббса, E_m — компоненты тензора деформации, $m = 1, 2, \dots, 6$, A_1 — линейный коэффициент, N — мольная доля замещающих катионов.

Потенциал Гиббса кристалла, к которому приложено внешнее давление p_{ext} , выражается в виде

$$G = F + p_{ext}V,$$

где F — свободная энергия, $V \approx E_1 + E_2 + E_3$ — относительное изменение объема элементарной ячейки. Было бы логично использовать такое же выражение

и для потенциала Гиббса сегнетоэластика, в котором присутствует внутреннее давление p_i , вызывающее спонтанную деформацию:

$$G = F + p_i V. \quad (2)$$

Внутреннее давление может возникать в результате изменений катионного состава Ca–Sr и степени упорядоченности Al–Si, нарушений кристаллической структуры на границах зерен и на дислокациях, а также колебаний температуры. С помощью члена $p_i V$ в (2) мы ввели воздействие термодинамического параметра на линейные члены разложения потенциала Гиббса по тензору деформации. В свободной же энергии учитывается воздействие термодинамических параметров на квадратичные и более высокие степени разложения потенциала Гиббса по тензору деформации. Таким образом, мы считаем, что предложенный потенциал Гиббса может полностью описать собственный СФП. Для расчета этого перехода необходимо выбрать разложение свободной энергии. Поскольку компонента E_4 конечного тензора является максимальной и нарушает симметрию моноклинного кристалла мы, согласно работе [2], выбрали ее в качестве критического параметра порядка. Разложение части свободной энергии по критическому параметру E_4 по теории Ландау имеет вид

$$F_4 = \frac{1}{2}A_4 E_4^2 + \frac{1}{4}B_4 E_4^4 + \frac{1}{6}C_4 E_4^6, \quad (3)$$

где коэффициент $A_4 = (p_{ic} - p_i)A_0$ обращается в нуль при критическом внутреннем давлении p_{ic} , а остальные коэффициенты являются константами. Компонента E_6 конечного тензора деформаций также нарушает симметрию, но поскольку она значительно меньше, чем E_4 в области фазового перехода, мы будем считать ее не критической, т. е. разложение части свободной энергии по параметру E_6 запишем в виде

$$F_6 = \frac{1}{2}A_6 E_6^2 + \frac{1}{4}B_6 E_6^4, \quad (4)$$

где коэффициенты A_6 и B_6 являются константами, не зависящими от катионного состава Ca–Sr. Чтобы основные закономерности СФП в аналитической форме выглядели проще, для описания взаимодействия параметров с одинаковой симметрией, E_4 и E_6 , мы взяли только один билинейный член, опуская биквадратичные:

$$F_{int} = A_{4-6} E_4 E_6. \quad (5)$$

Как показывают решения уравнений (1), учет линейно-квадратичного взаимодействия симметричных компонент с антисимметричными при

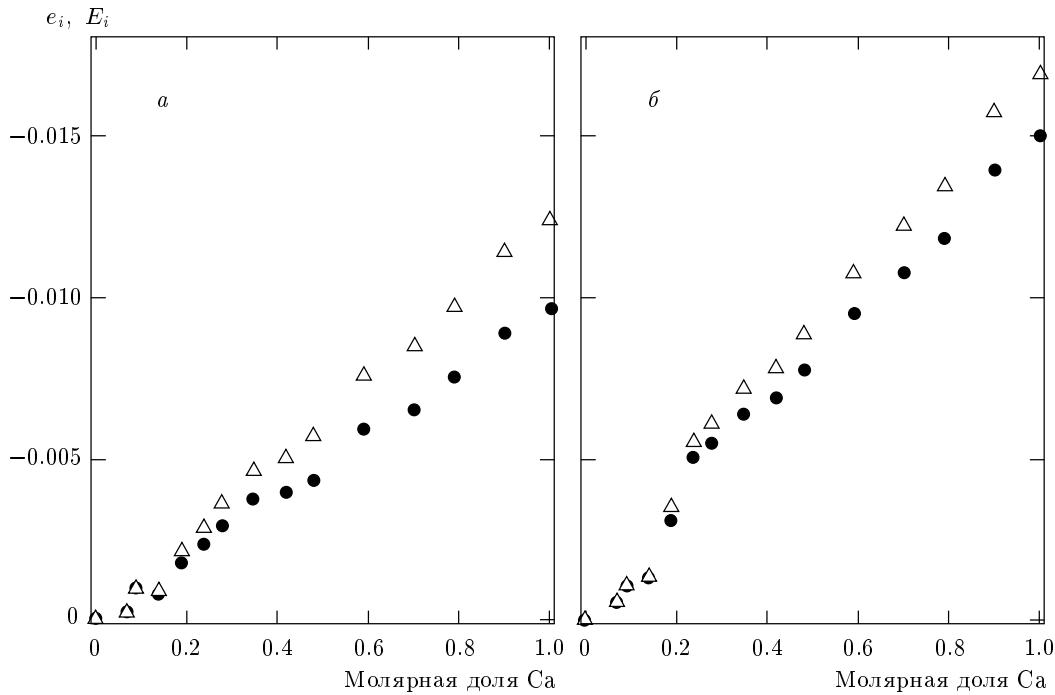


Рис. 1. Иллюстрация расхождения зависимостей компонент линейного e_i (треугольники) и конечного E_i (кружки) тензоров деформации от молярного содержания Ca, полученных с использованием параметров элементарной ячейки Sr-анортита [6]: а — $i = 3$; б — $i = 5$

катионном обмене приводит лишь к небольшому дополнительному вкладу в линейную зависимость коэффициента A_4 в (3), и поэтому мы для простоты его опускаем. Взаимодействие симметричных компонент выражается обычной квадратичной упругой деформацией:

$$F_{sim} = \frac{1}{2} \sum_{kl} A_{kl} E_k E_l, \quad (6)$$

где индексы $k, l = 1, 2, 3, 5$. Теперь полная свободная энергия записывается в виде

$$F = F_4 + F_6 + F_{int} + F_{sim}. \quad (7)$$

Решая систему уравнений (1), находим зависимости компонент тензора спонтанной деформации от величины внутреннего давления при увеличении содержания Ca. Четыре симметричные компоненты имеют линейную зависимость от внутреннего давления:

$$\begin{aligned} E_1 &= k_1 p_i, & E_2 &= k_2 p_i, \\ E_3 &= k_3 p_i, & E_5 &= k_5 p_i, \end{aligned} \quad (8)$$

(здесь коэффициенты выражаются через модули упругости). Антисимметричные компоненты E_4 и E_6 равны нулю в моноклинной фазе при $p_i < p_{i0}$. В

триклинной фазе при $p_i \geq p_{i0}$ аналитические выражения для E_4 и E_6 в окрестности фазового перехода имеют вид

$$E_4 = - \left[-\frac{K}{2} + \left(\frac{K^2}{4} - L \right)^{1/2} \right]^{1/2}, \quad (9)$$

где $K = B_4/C_4$, $L = A_0(p_{i0} - p_i)/C_4$ и

$$\begin{aligned} E_6 &= \left[-Q + (Q^2 + S^3)^{1/2} \right]^{1/3} + \\ &+ \left[-Q - (Q^2 + S^3)^{1/2} \right]^{1/3}, \end{aligned} \quad (10)$$

где $S = A_6/3B_6$, $Q = A_{4-6}E_4/2B_6$. Здесь внутреннее давление, при котором происходит переход,

$$p_{i0} = p_{ic} + \frac{A_{4-6}^2}{A_6 A_0}, \quad (11)$$

отличается от критического давления за счет взаимодействия компонент E_4 и E_6 . С помощью подгонки коэффициентов в уравнениях (8)–(10) мы добились соответствия между теорией и экспериментом (рис. 2).

В итоге, предложенная модель может объяснить механизм собственного СФП, который заключается

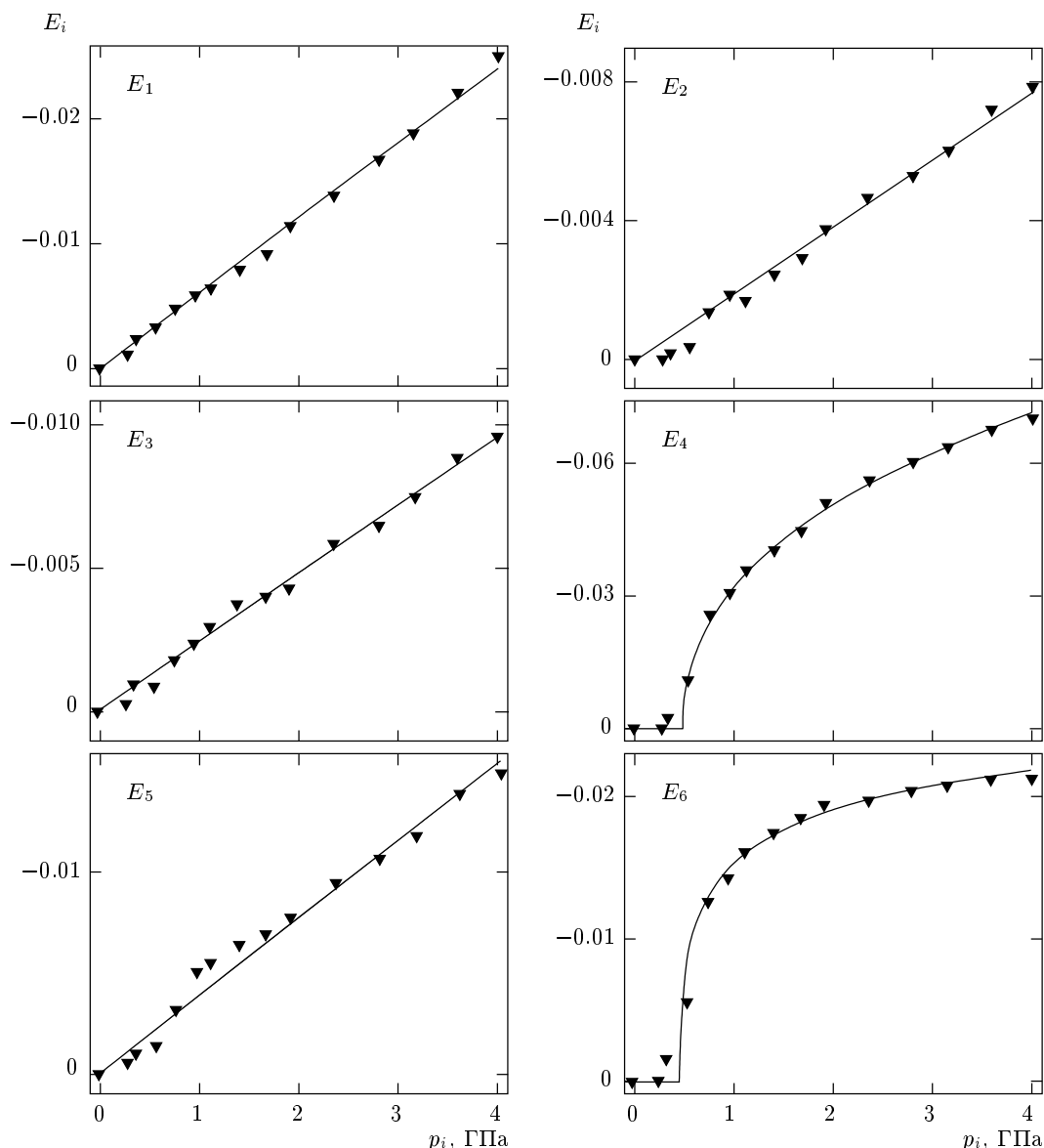


Рис. 2. Сравнение модельных (сплошные линии) и экспериментальных (треугольники) зависимостей компонент тензоров деформации от внутреннего давления. Здесь внутреннее давление отсчитывается от Sr-фазы кристалла, где $p_i = 0$

в том, что в моноклинной фазе с ростом внутреннего давления упругая энергия кристалла накапливается за счет симметричных компонент E_i , тогда как упругая энергия для антисимметричных компонент остается равной нулю. При достижении давления p_{i0} происходит частичное сбрасывание энергии симметричных компонент в энергию деформации антисимметричных компонент. Таким образом, можно сказать, что именно внутреннее давление является движущей силой, которая дестабилизирует

кристаллическую структуру по антисимметричным компонентам вблизи точки фазового перехода p_{i0} . Аналогичные рассуждения были приведены в работе [8], в которой рассчитывались механические напряжения в трехатомной молекуле при искажении формы молекулы под давлением от линейной до изогнутой. Из сказанного выше видно, что влияние симметричных компонент тензора деформации нельзя отбрасывать, как это делалось раньше, потому что они участвуют в фазовом переходе.

Интересно отметить, что величины внутреннего и внешнего давлений, при которых происходит СФП, различаются почти на порядок. По нашей модели из уравнения (11) $p_{i0} \approx 0.5$ ГПа, а внешнее давление для этого перехода равно 3.2 ГПа [9]. Такая разница обусловлена, по-видимому, тем, что внешнее давление изменяет модули упругости за счет агармонизма межатомных потенциалов, а внутреннее давление при катионном обмене действует непосредственно на химические связи и поэтому изменяет упругие константы более эффективно.

Введение внутреннего давления проясняет единый механизм влияния на фазовый переход изменения катионного состава Ca–Sr, Al–Si-упорядочения и температуры. Замещение атомов Sr в узлах решетки меньшими по размеру атомами Ca вызывает сжатие решетки, что эквивалентно воздействию внутреннего давления, линейно меняющегося с ростом концентрации Ca. Аналогично можно рассмотреть влияние на фазовый переход Al–Si-упорядочения. Поскольку атомы Al и Si также различаются по размеру и занимают не свои позиции при разупорядочении, то возникает дополнительное внутреннее давление разупорядоченной структуры. В результате точка фазового перехода линейно зависит от концентрации разупорядоченных катионов Al–Si. Увеличение температуры вызывает расширение решетки, что эквивалентно воздействию отрицательного внутреннего давления, линейно меняющегося с температурой. Тепловое внутреннее давление для α – β -перехода в кварце рассматривалось в работе [10].

В заключение можно сказать, что получены аналитические выражения, описывающие собственный СФП, в которые введено внутреннее давление как движущая сила перехода. Показано, что внутреннее давление дестабилизирует кристаллическую структуру сегнетоэластика по антисимметричным компонентам тензора деформации вблизи точки фазового перехода. Также установлено, что энергия

перехода достигается за счет симметричных компонент, и поэтому их вкладом нельзя пренебрегать, как это делалось раньше. Кроме того, введение внутреннего давления позволило наглядно представить единый микромеханизм влияния на фазовый переход катионного состава Ca–Sr, Al–Si-упорядочения и температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 98-05-65658 и № 00-05-65429).

ЛИТЕРАТУРА

1. E. K. H. Salje, *Phase transitions in ferroelastic and coelastic crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, UK (1990).
2. M. T. Dove and S. A. T. Redfern, *Amer. Mineral.* **82**, 8 (1997).
3. S. A. T. Redfern, *Mineralogical Mag.* **60**, 493 (1996).
4. С. В. Горяйнов, Н. Н. Овсяк, *Письма ЖЭТФ* **69**, 431 (1999).
5. Т. В. Рыжова, *Изв. АН СССР, серия геофиз.* **7**, 1049 (1964).
6. M. D. McGuinn and S. A. T. Redfern, *Amer. Mineral.* **79**, 24 (1994).
7. J. L. Schlenker, G. V. Gibbs, and M. B. Boisen, Jr., *Acta Cryst. A* **34**, 52 (1978).
8. A. P. Mirgorodsky and M. B. Smirnov, *J. Phys. Condens. Matter.* **5**, 3313 (1993).
9. M. D. McGuinn and S. A. T. Redfern, *Mineralogical Mag.* **58**, 21 (1994).
10. M. B. Smirnov and A. P. Mirgorodsky, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2413 (1997).