ЖЭТФ, 2004, том 125, вып. 5, стр. 1139–1143

НЕСОРАЗМЕРНЫЕ ФАЗЫ, ИНДУЦИРУЕМЫЕ ВНЕШНИМИ ВОЗДЕЙСТВИЯМИ НА КРИСТАЛЛ

Д. Г. Санников[*]

Институт кристаллографии Российской академии наук
117333, Москва, Россия

Поступила в редакцию 5 сентября 2003 г.,
после переработки 12 декабря 2003 г.

Инварианты Лифшица, возникающие при наличии внешних воздействий на кристалл, рассмотрены для двумерных неприводимых представлений класса D_{4h}. Показано, что для двумерного векторного представления электрическое поле, превышающее критическое значение, приводит к появлению несоразмерной фазы на фазовой диаграмме.

PACS: 77.80.-e, 61.44.Fw

1. ВВЕДЕНИЕ

При исследовании несоразмерных (incommensurate, I) фаз и фазовых переходов (см. обзоры [1–3]) обычно выделяют два типа таких переходов. Один связан с наличием в термодинамическом потенциале инварианта Лифшица (L-инвариант); второй — с наличием инварианта типа инварианта Лифшица (LT-инвариант). В работе рассмотрен первый из них. В случае, когда многомерное представление группы симметрии исходной фазы кристалла не допускает существования L-инварианта, инвариант (в дальнейшем IL-инвариант) можно индуцировать подходящими внешними воздействиями на кристалл (электрическими или магнитными полями, механическими напряжениями). Коэффициентом при IL-инварианте является само внешнее воздействие. Впервые этот вопрос был рассмотрен в работе [4], и на основе общих соображений была построена фазовая диаграмма с I-фазой. Однако до сих пор ни одного конкретного случая, по-видимому, не было исследовано.

Цель данной работы состоит в том, чтобы рассмотреть двумерное векторное представление кристаллического класса D_{4h}, найти возможные IL-инварианты для этого представления, рассчитать и построить соответствующие фазовые диаграммы. Забегая вперед, скажем, что вопрос об индуцировании I-фаз на этих диаграммах оказывается не столь очевидным и простым, как могло бы показаться на первый взгляд, и результаты рассмотрения отличаются от представленных в работе [4].

2. ДВУМЕРНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ КЛАССА D_{4h}

Выбор кристаллического класса D_{4h} определяется наличием двух двумерных неприводимых представлений, каждое из которых допускает два независимых инварианта второй и четвертой степеней по базисам представлений. Последнее определяет простейшую алгебру этих представлений среди всех неодномерных представлений групп симметрии кристаллов. В таблице показано, по каким представлениям класса D_{4h} преобразуются компоненты вектора $x_i = \{x, y, z\}$ и тензора второго ранга $\{u_\alpha\}$ (используем матричную форму записи: $\alpha = 1, \ldots, 6$). Компоненты вектора поляризации P_i, которые будем рассматривать в качестве параметра порядка для представления E_u, преобразуются, как компоненты вектора x_i; под u_α будем подразумевать компоненты тензора деформации u_{ij}, в частности, $u_4 = 2u_{yz}$, $u_5 = 2u_{zx}$. Наличие двух представлений, а не одного, как в классах D_4, C_{4v} и D_{2d} (с такими же независимыми инвариантами) исключает существование пьезоэлектрического эффекта в исходной фазе кристалла, что упрощает задачу.

[*]E-mail: sannikov@ns.crys.ras.ru

Неприводимые представления кристаллического класса D_{4h}

A_{1g}	$u_1 + u_2$ u_3	A_{1u}	
A_{2g}		A_{2u}	z
E_u	x y	E_g	u_4 $-u_5$
B_{1g}	$u_1 - u_2$	B_{1u}	
B_{2g}	u_6	B_{2u}	

Ни одно из двумерных представлений E_u и E_g не допускает L-инварианта. Рассмотрим, какие внешние силы (электрическое поле E_i, механические напряжения σ_α) могут индуцировать IL-инварианты (ограничимся только линейными по силам инвариантами). Из таблицы можно получить два IL-инварианта соответственно для представлений E_u и E_g:

$$\begin{gathered}E_x\{P_x, P_y\}_y - E_y\{P_x, P_y\}_x,\\ E_x\{u_4, u_5\}_y - E_y\{u_4, u_5\}_x,\\ \{\eta, \xi\}_z \equiv \eta\partial_z\xi - \xi\partial_z\eta, \quad \partial_z \equiv \partial/\partial z.\end{gathered} \tag{1}$$

Поскольку инварианты (1) содержат компоненты E_x, E_y электрического поля, найдем инварианты, линейные по E_x, E_y и линейные по P_x, P_y и u_4, u_5. Существует только один такой инвариант (энергия взаимодействия поляризации с электрическим полем):

$$-E_xP_x - E_yP_y. \tag{2}$$

Линейных по E_x, E_y и квадратичных по P_x, P_y или квадратичных по u_4, u_5 инвариантов нет. В дальнейшем ограничимся рассмотрением векторного представления E_u.

3. ОДНОРОДНЫЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Компоненты P_x, P_y параметра порядка удобно представить в полярных координатах:

$$P_x = \rho\cos\varphi, \quad P_y = \rho\sin\varphi. \tag{3}$$

Однородный (без градиентных инвариантов) термодинамический потенциал в простейшем случае и в отсутствие полей ($E_x = 0$, $E_y = 0$) имеет вид

$$\Phi = \alpha\rho^2 + \beta\rho^4 + \beta'\rho^4\cos 4\varphi. \tag{4}$$

Предполагается, что рассматриваются переходы второго рода, т. е. коэффициенты $\beta > 0$ и $\beta - |\beta'| > 0$.

Из условий минимальности потенциала (4) относительно переменных ρ и φ следуют три решения:

$$\begin{aligned}&G_0: \quad \rho = 0,\\ &G_1: \quad \cos 4\varphi = -1, \quad \rho^2 = -\alpha/(\beta - \beta'),\\ &G_2: \quad \cos 4\varphi = 1, \quad \rho^2 = -\alpha/(\beta + \beta'),\end{aligned} \tag{5}$$

соответствующие трем фазам с группами симметрии $G_0 = D_{4h} = 4/mmm$ (исходная фаза), $G_1 = C_{2v} = 2_{xy}m_{\bar{x}y}m_z$ и $G_2 = C_{2v} = 2_xm_ym_z$ (см., например, [5]). Фаза G_0 устойчива при $\alpha > 0$, G_1 — при $\alpha < 0$, $\beta' > 0$, G_2 — при $\alpha < 0$, $\beta' < 0$ (одинаковое обозначение фаз и их групп не может привести к недоразумению). Еще одной подгруппой группы G_0 по представлению E_u (а также подгруппой групп G_1 и G_2) является $G_3 = C_s = m_z$. Решение для фазы G_3 может быть получено, если в (4) учесть инвариант второй степени по $\rho^4\cos 4\varphi$. Отметим, что как в фазе G_1, так и в фазе G_2 имеются четыре разных домена с разными ориентациями компонент P_x, P_y (разными значениями угла φ, см. (5)).

Добавим теперь в потенциал (4) инвариант (2). В случае однокомпонентного параметра порядка (например, P_z), преобразующегося по одномерному представлению (A_{2u}, см. таблицу), сопряженное ему поле E_z приводит к исчезновению фазового перехода второго рода. Иными словами, группы симметрии исходной и полярной фаз становятся одинаковыми. Характерные аномалии физических величин размываются. В случае же двумерного представления всегда можно выбрать такую ориентацию поля, что один из фазовых переходов второго рода сохраняется. Поля с ориентацией $E_x = 0$ или $E_y = 0$ понижают симметрию фазы G_0 до симметрии фазы G_2, а симметрию фазы G_1 до симметрии фазы G_3. Следовательно, переход $G_{0(2)} \to G_{1(3)}$ сохраняется (в скобках стоит индекс группы, до которой понижается при наличии поля группа соответствующей фазы). Поля с ориентацией $E_x = \pm E_y$ понижают симметрию фазы G_0 до симметрии фазы G_1, а симметрию фазы G_2 до симметрии фазы G_3. Следовательно, переход $G_{0(1)} \to G_{2(3)}$ сохраняется. Достаточно рассмотреть один из этих случаев. Выберем $E_y = 0$, $E_x = E$.

Фазовая диаграмма, отвечающая потенциалу (4), (2), представлена на рис. 1 (не обращаем пока внимания на наличие I-фазы, которое будет следовать из дальнейшего рассмотрения). Линия фазового перехода второго рода $\alpha = \alpha_0$ между фазами G_2 и G_3 (упрощаем запись фаз: $G_2 \equiv G_{0(2)}$, $G_3 \equiv G_{1(3)}$) определяется выражением

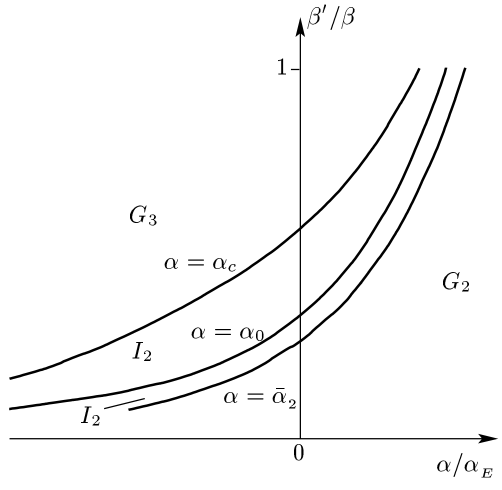

Рис. 1. Фазовая диаграмма на плоскости $\alpha\beta'$ при $F > F_0$ ($\Delta > 0$). Линии разграничивают области существования фаз G_2, G_3 и I_2, см. (6), (13) и (17); $\alpha_E \equiv 2(2\beta E^2)^{1/3}$

$$\alpha = \frac{1}{2}(3\beta' - \beta)\,F^2 \equiv \alpha_0, \quad \rho = \frac{1}{2}F \equiv \rho_0, \qquad E = 2\beta' F^3, \tag{6}$$

где приведено также выражение для ρ на этой линии и введено удобное переобозначение F для поля E (заметим, что величина F зависит от β' и что $\beta' > 0$, см. рис. 1).

Решение для фаз G_2 и G_3 в поле E можно получить в небольшой окрестности линии перехода (6). В фазе G_2 сохраняется один домен из четырех (см. выше), в котором вектор P_i направлен вдоль поля E_i:

$$\begin{aligned} &\sin\varphi = 0, \quad \cos\varphi = 1, \quad \rho = \rho_0(1-\Delta_2), \\ &\alpha - \alpha_0 = (\beta + 3\beta')F^2\Delta_2, \\ &\Phi_2 = -\frac{1}{16}(\beta+9\beta')F^4 + \frac{1}{4}(\alpha-\alpha_0)F^2 - \frac{(\alpha-\alpha_0)^2}{4(\beta+3\beta')}. \end{aligned} \tag{7}$$

Здесь приведено также выражение для термодинамического потенциала Φ_2 в виде разложения по $\alpha - \alpha_0$, или, точнее, по Δ_2. Область справедливости решений (7) определяется неравенством $\Delta_2 \ll 1$. В фазе G_3 сохраняются два домена из четырех:

$$\begin{aligned} &\sin^2\varphi = \frac{6}{5}\Delta_3, \quad \rho = \rho_0(1+\Delta_3), \\ &\alpha_0 - \alpha = \frac{1}{5}(5\beta - 3\beta')F^2\Delta_3, \\ &\Phi_3 = -\frac{1}{16}(\beta+9\beta')F^4 - \frac{1}{4}(\alpha_0-\alpha)F^2 - \frac{5(\alpha_0-\alpha)^2}{4(5\beta-3\beta')}. \end{aligned} \tag{8}$$

Решения (8) справедливы при условии $\Delta_3 \ll 1$.

Фазовый переход второго рода $G_2 \to G_3$, как видно из уравнений (7) и (8), состоит в том, что вектор P_i, направленный в фазе G_2 вдоль оси x, поворачивается относительно оси x на малые углы $\pm\varphi$, т. е. в фазе G_3 появляется составляющая P_y, направленная в двух доменах этой фазы в противоположные стороны.

4. ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД $G_2 \to I_2$

Теперь добавим в потенциал (4), (2) IL-инвариант (1) с коэффициентом σ:

$$\sigma E\{P_x, P_y\}_y, \tag{9}$$

а также инварианты, квадратичные по производным и по компонентам P_x, P_y:

$$\delta_1\left[(\partial_x P_x)^2 + (\partial_y P_y)^2\right] + \delta_2\left[(\partial_y P_x)^2 + (\partial_x P_y)^2\right] + {} + 2\delta_3(\partial_x P_x)(\partial_y P_y) + 2\delta_4(\partial_y P_x)(\partial_x P_y) \tag{10}$$

(см., например, [6], где впервые одновременно введены оба термина, L-инвариант и LT-инвариант).

Исследуем потерю устойчивости фаз G_2 и G_3 относительно гармонических смещений, определяющих возможность перехода из этих фаз в I-фазы. Представим P_x и P_y в виде

$$\begin{aligned} P_x &= \rho\cos\varphi + \rho_1\cos(q_x x + q_y y), \\ P_y &= \rho\sin\varphi + \rho_2\cos(q_x x + q_y y + \psi). \end{aligned} \tag{11}$$

Величины ρ и φ определяются по формулам (7) и (8). Заметим, что величины P_x и P_y при наличии поля E преобразуются по разным одномерным представлениям групп G_2 и G_3, и поэтому ρ_1 и ρ_2 и постоянный сдвиг по фазе ψ в (11) разные.

Подставим выражения (11) в термодинамический потенциал (2), (4), (9) и (10) и проинтегрируем по координатам x, y. Минимизируем квадратичную по ρ_1 и ρ_2 часть полученного потенциала по ρ_1, ρ_2, q_x, q_y и ψ. В результате вычислений придем к следующим результатам для фаз G_2 и G_3.

Рассмотрим сначала фазу G_2. Она теряет устойчивость относительно гармонических смещений (11) (и происходит фазовый переход второго рода в фазу I_2) при значениях поля F, превышающих критическое значение F_0:

$$F_0^4 = (\beta + 3\beta')\delta_1/(2\beta'\sigma)^2. \tag{12}$$

Волновой вектор q_i возникающей сверхструктуры и потеря устойчивости ($\alpha = \overline{\alpha}$) фазы G_2 определяются выражениями

$$\begin{aligned} &q^2 = (\beta + 3\beta')F_0^2\Delta/\delta_2 = q_y^2, \quad q_x = 0, \quad \psi = 0, \\ &\Delta \equiv (F^2 - F_0^2)/F_0^2, \quad \alpha = \overline{\alpha}_2 \equiv \alpha_0 + \bar{\Delta}_2, \\ &\bar{\Delta}_2 = (\beta + 3\beta')^2\delta_1 F_0^2\Delta^2/6\beta'\delta_2. \end{aligned} \tag{13}$$

Они получены при условии $\Delta \ll 1$.

Фазовый переход из фазы G_2 в несоразмерную фазу I_2 состоит в появлении гармонических составляющих компонент P_x и P_y с амплитудами соответственно ρ_1 и ρ_2. Подчеркнем, что в фазе I_2 сохраняется присутствующая в фазе G_2 однородная компонента P_x, т. е. фаза I_2 имеет необычную структуру, см. (11). О возможных несоразмерных полярных фазах см. [7].

В фазе I_2 к потенциалу Φ_2 (7), связанному с наличием однородной составляющей компоненты P_x, добавляется потенциал $\bar{\Phi}_2$, связанный с неоднородными (гармоническими) составляющими компонент P_x и P_y с амплитудами ρ_1 и ρ_2:

$$\bar{\Phi}_2 = -\frac{6\beta'^2\,(\overline{\alpha}_2-\alpha)^2}{(\beta+\beta')(\beta+3\beta')^2}\,. \tag{14}$$

5. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ $G_3 \to I_3$ И $I_2 \to G_3$

Рассмотрим теперь фазу G_3. Выполняя расчеты аналогично тому, как это было проделано для фазы G_2, придем к следующим результатам. Фаза G_3 теряет устойчивость относительно гармонических смещений (11) (и происходит фазовый переход второго рода в фазу I_3) при значениях поля F, превышающих критическое значение F_0 (см. (12)). Величина волнового вектора q возникающей сверхструктуры такая же, как в (13). Вектор q_i оказывается перпендикулярным вектору P_i в каждом из двух доменов фазы I_3 (заметим, что волновой вектор q_i перпендикулярен вектору P_i и в фазе G_2):

$$q_x = -q\sin\varphi, \quad q_y = q\cos\varphi,$$
$$\alpha = \overline{\alpha}_3 \equiv \alpha_0 - \bar{\Delta}_3,$$
$$\bar{\Delta}_3 = \frac{(\beta+3\beta')^2\delta_1F_0^2\Delta^2}{12\beta'\delta_2} = \frac{1}{2}\bar{\Delta}_2, \tag{15}$$
$$\sin^2\varphi = \frac{6\bar{\Delta}_3}{(5\beta-3\beta')F_0^2}, \quad \sin^2\psi = \frac{(\beta-3\beta')^2\Delta}{2\beta'(5\beta-3\beta')}.$$

Выражения (15), как и (13), получены при условии $\Delta \ll 1$; Δ в (15) совпадает с Δ в (13). Угол φ, так же как и сдвиг по фазе ψ, имеет два значения, отвечающие двум доменам фазы I_3.

Фазовый переход из фазы G_3 в несоразмерную фазу I_3 состоит в появлении гармонических составляющих компонент P_x и P_y с амплитудами ρ_1 и ρ_2. В доменах фазы I_3 сохраняются присутствующие в доменах фазы G_3 однородные компоненты P_x и P_y. В отличие от фазы I_2, в фазе I_3 возникает постоянный сдвиг по фазе ψ между гармоническими составляющими P_x и P_y. Структура фазы I_3 оказывается еще более необычной и сложной, чем структура фазы I_2.

В фазе I_3 к потенциалу Φ_3 (8), связанному с наличием однородных составляющих компонент P_x и P_y, добавляется потенциал $\bar{\Phi}_3$, связанный с неоднородными (гармоническими) составляющими компонент P_x и P_y с амплитудами ρ_1 и ρ_2:

$$\bar{\Phi}_3 = -\frac{24\beta'^2\,(\alpha-\overline{\alpha}_3)^2}{(\beta+\beta')(\beta+3\beta')^2}\,. \tag{16}$$

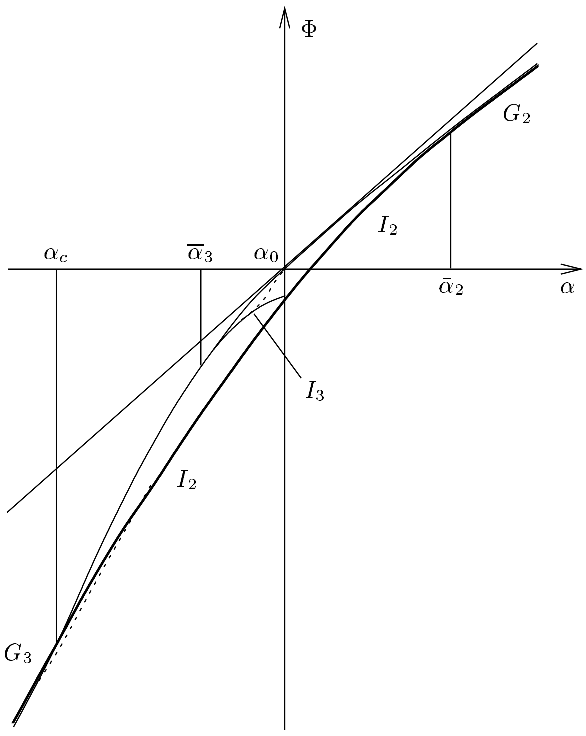

Рис. 2. Зависимости термодинамических потенциалов фаз G_2, G_3, I_2 и I_3 от α при $F > F_0$ ($\Delta > 0$), см. (7), (8), (14) и (16)

Хотя возникновение фаз I_2 и I_3 почти симметрично (ср. (13) и (15)), фаза I_3 оказывается метастабильной во всем диапазоне своего существования. На рис. 2 представлена зависимость термодинамических потенциалов фаз G_2, G_3, I_2 и I_3 от α. Потенциал фазы I_2 проходит ниже потенциала фазы I_3. Пересечение потенциала фазы I_2 с потенциалом фазы G_3, определяемое равенством $\Phi_2 + \overline{\Phi}_2 = \Phi_3$, см. (7), (8) и (14), происходит при значении $\alpha = \alpha_c$, где

$$\alpha_c = \alpha_0 - \bar{\Delta}_2\left[\sqrt{\frac{3(\beta+\beta')(\beta+3\beta')}{4\beta'(5\beta-3\beta')}} - 1\right]^{-1}. \tag{17}$$

Заметим, что в работе использовалось одногармоническое приближение для фаз I. Учет высших гармоник, как показывает анализ, повлияет на зависимость потенциала фазы I_2 от α незначительно, а потенциала фазы I_3 — существенно. На рис. 2 штриховой линией представлена предполагаемая зависимость потенциалов фаз I_2 и I_3 от α.

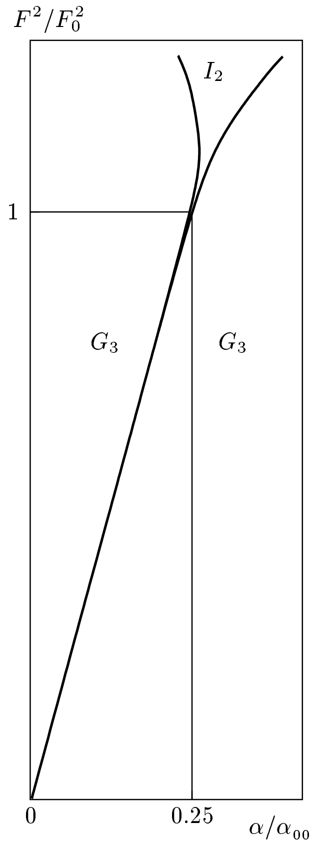

Рис. 3. Фазовая диаграмма на плоскости αF^2 ($3\beta' > \beta$). Линии разграничивают области существования фаз G_2, G_3 и I_2, см. (6), (13) и (17); $\alpha_{00} \equiv 2\beta F_0^2$

6. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

Итак, существует критическое поле $E_0 = 2\beta' F_0^3$, см. (6), выше которого ($E > E_0$) на фазовой диаграмме появляется несоразмерная фаза I_2. Ее появление обусловлено наличием IL-инварианта (1), а существование критического поля — наличием инварианта (2) — линейного взаимодействия поля с параметром порядка.

Фазовую диаграмму с фазой I_2 удобно представить на плоскости $\alpha\beta'$ при $F > F_0$ (см. рис. 1). Фаза I_2 расположена по обе стороны от линии $\alpha = \alpha_0$, см. (6). Еще более наглядна фазовая диаграмма на плоскости αF^2 (рис. 3). На диаграммах, приведенных на рис. 1 и 3, области существования фазы I_2 расширяются с ростом F^2 пропорционально $(F^2 - F_0^2)^2$, см. (13) и (17).

Необходимо еще убедиться, что возможные, но неучтенные инварианты не могут существенно повлиять на полученные выше результаты. В потенциал можно добавить однородные инварианты вида

$$\begin{gathered}(u_1 \pm u_2)(P_x^2 \pm P_y^2), \quad u_3(P_x^2 + P_y^2),\\ u_6(P_xP_y + P_yP_x).\end{gathered} \tag{18}$$

Однако их исключение варьированием потенциала по переменным $u_1 \pm u_2$, u_3, u_6 приведет к перенормировке коэффициентов β и β', что можно считать уже проделанным в (4).

В потенциал можно добавить инварианты вида

$$\begin{gathered}(E_x^2 \pm E_y^2)(P_x^2 \pm P_y^2),\\ (E_xE_y + E_yE_x)(P_xP_y + P_yP_x),\end{gathered} \tag{19}$$

квадратичные по полю и квадратичные по P_x, P_y, а также инварианты вида

$$\begin{gathered}(E_xP_x \pm E_yP_y)(P_x^2 \pm P_y^2),\\ (E_xP_y + E_yP_x)(P_xP_y + P_yP_x),\\ (E_x^2 \pm E_y^2)(E_xP_x \pm E_yP_y),\\ (E_xE_y + E_yE_x)(E_xP_y + E_yP_x)\end{gathered} \tag{20}$$

линейные по полю и кубические по P_x и P_y и кубические по полю и линейные по P_x и P_y.

Все инварианты (19), (20) являются инвариантами более высокой степени по полю или по компонентам параметра порядка по сравнению с учтенными инвариантами. По ним можно проводить разложения в ряды. Как показывают расчеты, это не приводит к существенному изменению полученных выше результатов.

Автор благодарен В. А. Головко за плодотворные обсуждения работы. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-02-16104).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Incommensurate Phases in Dielectrics 1: Fundamentals*, ed. by R. Blinc and A. P. Levanyuk, North-Holland, Amsterdam (1986).
2. *Incommensurate Phases in Dielectrics 2: Materials*, ed. by R. Blinc and A. P. Levanyuk, North-Holland, Amsterdam (1985).
3. H. Z. Cummins, Phys. Rep. **185**, 211 (1990).
4. И. М. Витебский, ЖЭТФ **82**, 357 (1982).
5. V. Janovec, V. Dvorak, and J. Petzelt, Czech. J. Phys. B **25**, 1362 (1975).
6. V. Kopsky and D. G. Sannikov, J. Phys. C **10**, 4347 (1977).
7. В. А. Головко, ФТТ **23**, 1643 (1981).