

СДВОЕННЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД

Д.Г.Санников

Рассматривается фазовый переход, являющийся результатом слияния двух переходов второго и первого рода в области пересечения их линий на фазовой диаграмме. Аномалии физических величин при таком переходе существенно отличаются от аномалий при обычном фазовом переходе первого рода.

Два фазовых перехода в области их близости на фазовой диаграмме температура – давление могут объединиться в один переход. Такое объединение, или слияние переходов происходит обязательно, если хотя бы один из них является переходом первого рода (близким ко второму).

Слияние обусловлено ангармоническим взаимодействием нормальных координат, которые являются параметрами порядка этих переходов (для определенности будем говорить о структурных фазовых переходах типа смещения). Иными словами, возникающие при переходе первого рода спонтанные значения нормальных координат одной моды перенормируют благодаря наличию взаимодействия упругую постоянную другой моды. В результате одновременно происходит потеря устойчивости кристалла относительно координат обеих мод. Линия такого сдвоенного перехода тем длиннее на фазовой диаграмме, чем сильнее взаимодействие нормальных координат. Естественно поэтому, рассмотреть ангармоническое взаимодействие наименьшего третьего порядка, которое реализуется проще всего для нормальных координат, преобразующихся по одномерному (P) и двумерному (η, ξ) представлениям группы симметрии исходной фазы кристалла. Если одномерное представление содержится в векторном представлении, то под P можно понимать компоненту вектора поляризации. Используя для η, ξ удобную полярную систему координат $\eta = \rho \cos \phi$, $\xi = \rho \sin \phi$, запишем термодина-

мический потенциал в виде

$$\Phi = \alpha P^2 + \beta P^4 + \gamma P^6 + A \rho^2 + B \rho^4 + B' \rho^4 \cos 4\phi + a P \rho^2 \sin 2\phi - PE. \quad (1)$$

Пусть $\beta < 0$, $\gamma > 0$, $B' > 0$, $B - B' > 0$, и для определенности также $a > 0$. Заметим, что использование вместо члена взаимодействия $2\eta \xi P = P \rho^2 \sin 2\phi$ члена $(\eta^2 - \xi^2) P = P \rho^2 \cos 2\phi$ приводит к тем же результатам, при условии замены знака коэффициента B' .

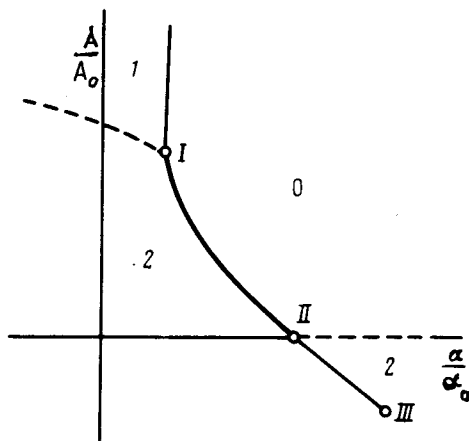


Рис.1

Отвечающая потенциалу (1) фазовая диаграмма в переменных α/α_0 , A/A_0 , где $\alpha_0 = \beta^2/\gamma$, $A_0 = (-\beta/\gamma)^{1/2} a$, представлена на рис.1. Вид диаграммы меняется в зависимости от единственного безразмерного параметра $b = (B - B')/B_0$, где $B_0 = a^2 \gamma/\beta^2$, (на рис.1 $b = 1/2$). Три фазы устойчивы при условии $B' > 0$. Фазе 0, исходной, отвечает решение $P = 0$, $\rho = 0$; фазе 1, полярной, — решение $P \neq 0$, $\rho = 0$; фазе 2 — решение $P \neq 0$, $\rho \neq 0$, $\cos 2\phi = 0$. Линия между точками I и II с координатами I $(1/4, 1/\sqrt{2})$, II $(1/4\beta + 1/4, 0)$ является линией сдвоенного перехода между фазами 0 и 2. В тройных точках I и II эта линия распадается на две линии фазовых переходов. Из точки I расходятся линии сегнетоэлектрического перехода первого рода $0 - 1$ ($\beta < 0$) и перехода второго рода $1 = 2$ (при условии $b \geq 1/4$). Из точки II расходятся линии несобственного сегнетоэлектрического перехода второго рода $0 = 2$ ($b > 0$) и изоструктурного фазового перехода первого рода $2 - 2$, оканчивающаяся в точке III $(1/4\beta + 3/5, -32\beta/25\sqrt{5})$.

Аномалии физических величин при сдвоенном переходе существенно отличаются от аномалий при обычном переходе первого рода. Рассмотрим диэлектрическую восприимчивость $\chi = dP/dE$. Предположим, что изменяется только коэффициент $\alpha = \alpha_T(T - \theta)$, а коэффициент A фиксирован. Отличие сдвоенного перехода $0 - 2$ от обычного $0 - 1$ должно быть тем значительнее, чем больше он удален от тройной точки I, в которой эти переходы граничат. Возьмем поэтому предельное значение $A = 0$. На рис.2 представлена аномалия χ/χ_0 , где $\chi_0 = \gamma/\beta^2$ при $A = 0$ для трех различных значений $b = 1, 1/3, 1/5$. Чем меньше

значение b , тем сильнее аномалия χ отличается от обычной. При значениях $b < 1/3$ χ испытывает при переходе скачок не вниз, а вверх. Отметим, что скачок поляризации при переходе не зависит от b : $P^2 / (-\beta/\gamma) = 1/2$ (при $A = 0$).

Сдвоенные фазовые переходы наблюдаются, как свидетельствуют экспериментальные данные, во многих кристаллах. В борацитах при фазовом переходе из кубической в ромбическую фазу диэлектрическая восприимчивость испытывает скачок как вниз (см. например, [1]), так и вверх [2]. Кривые рис.2 по форме хорошо соответствуют наблюдаемым кривым. Существенно подчеркнуть, что сдвоенный переход может

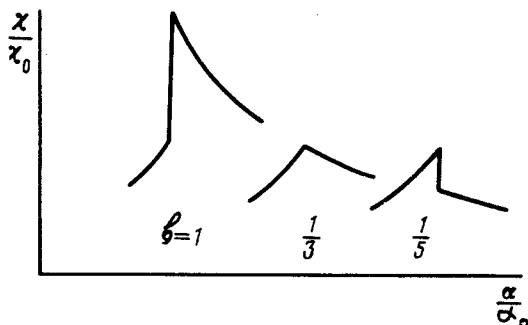


Рис.2

осуществляться при изменении не коэффициента α , а коэффициента A , или их обоих. В этом смысле применительно к сдвоенному переходу нельзя рассматривать в качестве параметра порядка только переменную P или только переменные η, ξ . Изменение обоих коэффициентов α и A открывает более широкие возможности для объяснения аномалий при сдвоенных переходах в конкретных случаях. Применительно к кристаллам борацитов идея сдвоенного перехода позволяет понять то большое разнообразие аномалий, которое наблюдается при фазовом переходе кубическая-ромбическая фаза и, которое до сих пор не находило объяснения.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
1 февраля 1980 г.

Литература

- [1] J.Albers, R.W.Sailar, H.E.Muser. Phys. Stat. Sol., a36, 189, 1976.
[2] H.Schmid, L.A.Petermann. Phys. Stat. Sol., a41, k147, 1977.