

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Феноменологическая модель фазовых переходов в лавсоните

С. В. Павлов

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра общей физики и физики конденсированного состояния.
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2. E-mail: swcusps@mail.ru

Статья поступила 10.10.2012, подписана в печать 23.11.2012.

Рассмотрена феноменологическая модель, описывающая последовательность фазовых переходов в минерале лавсоните. Построена фазовая диаграмма модели и рассчитаны теоретические температурные зависимости параметров порядка и обратной диэлектрической проницаемости в низкосимметричных фазах. Сопоставление теоретических кривых с экспериментальными результатами показало удовлетворительное качественное соответствие.

Ключевые слова: фазовые переходы, лавсонит, сегнетоэлектричество, теория катастроф.
УДК: 537.9. PACS: 77.80.B-

Введение

Минерал лавсонит $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ испытывает два структурных фазовых перехода: несегнетоэлектрический при температуре $T_1 = 273$ К из высокосимметричной фазы с группой симметрии C_{6v} в фазу P_{63c} , и сегнетоэлектрический при температуре $T_2 = 120$ К. Группа симметрии низкосимметричной фазы P_{21c} [1].

В последние годы опубликовано много работ по исследованию структурных [1, 2], термодинамических [3], диэлектрических [4–7], упругих [4, 8–10] и оптических [1, 2, 4, 11] свойств лавсонита вблизи температур фазовых переходов.

Некоторые работы [4–6] затрагивают вопрос о феноменологическом описании аномалий физических свойств. При этом предполагается, что фазовый переход в низкосимметричную фазу является несобственным сегнетоэлектрическим фазовым переходом [6]. Однако экспериментальные данные [2] указывают на то, что одним из параметров порядка является спонтанная поляризация и при температуре 120 К происходит собственный сегнетоэлектрический переход. Таким образом, до сих пор в литературе не рассмотрена феноменологическая модель, адекватно описывающая температурные зависимости аномалий физических свойств лавсонита вблизи обеих точек фазовых переходов. Целью настоящей работы является построение и исследование структурно устойчивой модели на основе методов теории групп и теории особенностей дифференцируемых отображений (теории катастроф).

1. Построение феноменологической модели и фазовой диаграммы

Теоретико-групповой анализ показывает [4], что фазовый переход из высокосимметричной фазы C_{6v} в фазу P_{63c} происходит по одномерному неприводимому представлению τ_3 группы C_{6v} со звездой волнового вектора $\mathbf{k}_{15} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2$, (здесь и далее обозначения по Ковалеву [12]). Фазовый переход в полярную фазу с группой симметрии P_{21c} индуцируется

неприводимым одномерным представлением τ_4 Γ -точки зоны Бриллюэна со звездой $\mathbf{k}_{19} = 0$, т. е. является собственным сегнетоэлектрическим фазовым переходом.

Следовательно, оба параметра порядка одномерные и не сопряжены по симметрии. Несегнетоэлектрический параметр порядка Q описывает фазовый переход, обусловленный вращением гидроксильных групп и молекул воды [1]. Параметром порядка низкотемпературного фазового перехода является спонтанная поляризация P . Таким образом, целый рациональный базис инвариантов содержит два инварианта: $I_1 = Q^2$, $I_2 = P^2$.

Для построения структурно-устойчивой феноменологической модели необходимо принять во внимание следующие экспериментальные данные [4]: несегнетоэлектрический переход является фазовым переходом первого рода, близким к трикритической точке, а сегнетоэлектрический - фазовым переходом второго рода. Тогда росток функции [13, 14], т. е. члены высших степеней термодинамического потенциала можно представить как

$$f_0 = c_1 I_1^3 + c_2 I_2^2, \quad (1)$$

где c_1 и c_2 — некоторые феноменологические коэффициенты.

Структурно устойчивый термодинамический потенциал определялся методами теории катастроф [14]. Для ростка (1), рассчитанный с применением техники диаграмм Ньютона [13, 14], имеет вид

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{aQ^2}{2} + \frac{bP^2}{2} + \frac{cP^4}{4} + \frac{dQ^4}{4} + \frac{kQ^2P^2}{2} + \frac{\kappa Q^4P^2}{2} + \frac{fQ^6}{6} - EP. \quad (2)$$

Здесь Φ_0 — часть термодинамического потенциала, не зависящая от параметров порядка, $a = a'(T - T_1)$, $b = b'(T - T_2)$, $c > 0$, $d < 0$, $f > 0$, $k > 0$ — феноменологические коэффициенты, $T_1 = 273$ К, $T_2 = 120$ К — температуры фазовых переходов, E — внешнее электрическое поле. Коэффициент κ может быть как положительным, так и отрицательным. Будем полагать, что $\kappa > 0$, а также $E = 0$.

Модель (2) описывает четыре устойчивые фазы: 1) $Q = 0$, $P = 0$; 2) $Q \neq 0$, $P = 0$; 3) $Q = 0$, $P \neq 0$;

4) $Q \neq 0$, $P \neq 0$. Сегнетоэлектрическая фаза 3 в лавсоните не реализуется. Двумерное сечение фазовой диаграммы модели (2) в координатах a - b изображено на рис. 1. Фазовые границы определяются из условий

$$\begin{cases} \frac{\partial \Phi}{\partial P} = 0, & \frac{\partial \Phi}{\partial Q} = 0, \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} = 0, & \frac{\partial^2 \Phi}{\partial Q^2} = 0, \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial Q^2} - \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P \partial Q} \right)^2 = 0. \end{cases}$$

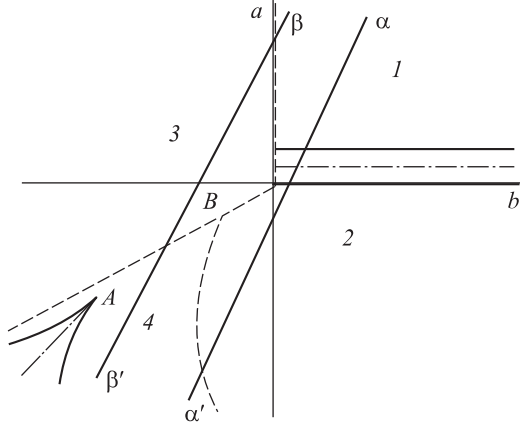


Рис. 1. Двумерное сечение фазовой диаграммы модели (2) в координатах a - b . Штриховые линии — границы фазовых переходов второго рода, штрихпунктирные — границы фазовых переходов первого рода, сплошные — границы равновесия фаз, $\alpha\alpha'$ и $\beta\beta'$ — термодинамические пути

Область высокосимметричной фазы 1 ($Q = 0$, $P = 0$) отделена от фазы 2 ($Q \neq 0$, $P = 0$) границей фазовых переходов первого рода $a = d^2/4f$ с метастабильной областью между прямыми $a = 0$ и $a = d^2/2f$. Фазы 2 и 4 разделены линиями фазовых переходов второго рода $a = kb/c$ выше точки B , а также параболой $(fb - ka)^2 + bd(\kappa d - kf) + a(k^2 - \kappa kd) = 0$ ниже точки B . Координаты точки B : $b = (kfd - \kappa d^2 - k^3f/c + k^2\kappa d/c)/(f - \kappa k/c)^2$, $a = k(kfd - \kappa d^2 - k^3f/c + k^2\kappa d/c)/(c(f - \kappa k/c)^2)$. Заметим, что в фазе 4 существует область изоморфных фазовых переходов, ограниченная полукубической параболой $108\kappa^4 a^2 + 36\kappa^2 \Delta \delta a_1 - 8\Delta^3 \kappa^2 + 4\delta^3 a_1 - (\Delta \delta)^2 = 0$, где $\Delta = cd - 2\kappa b - k^2$, $\delta = cf - 3\kappa k$, $a_1 = ac - kb$. Точка возврата A параболы является критической точкой типа жидкость-газ и координаты этой точки определяются из уравнений $\Delta + \delta^2/(6\kappa^2) = 0$ и $a_1 - \delta^3/(108\kappa^4) = 0$.

Закритическое поведение физических свойств, характерное для изоморфных фазовых переходов, в лавсоните не наблюдалось. Это обусловлено, по-видимому, тем, что термодинамический путь $\alpha\alpha'$ (рис. 1), определяемый параметрическим заданием коэффициентов $a = a'(T - T_1)$ и $b = b'(T - T_2)$ ($a' > 0$, $b' > 0$), проходит вдали от критической точки A и не пересекает границы фазы 3 ($Q = 0$, $P \neq 0$).

2. Теоретические температурные зависимости параметров порядка и восприимчивости

Равновесные значения параметров порядка определяются из уравнений $\partial \Phi / \partial P = 0$ и $\partial \Phi / \partial Q = 0$ при усло-

вии положительности вторых производных и гессiana потенциала (2). В фазе 1 $P = 0$, $Q = 0$, при этом $a > 0$, $b > 0$.

В фазе 2 $P = 0$,

$$Q = \left(-\frac{d}{2f} + \sqrt{\frac{d^2}{4f^2} - \frac{a}{f}} \right)^{1/2}. \quad (3)$$

Фаза 3 ($P = \sqrt{-b/c}$, $Q = 0$) в лавсоните экспериментально не наблюдается.

Наконец, в низкосимметричной фазе 4 параметр порядка Q определяется как действительный корень уравнения

$$2\kappa Q^6 - \delta Q^4 - \Delta Q^2 - a_1 = 0, \quad (4)$$

а спонтанная поляризация P равна

$$P = \left(-\frac{\kappa Q^4 + kQ^2 + b}{c} \right)^{1/2},$$

где Q — равновесное значение несегнетоэлектрического параметра порядка, определяемое из уравнения (4).

Обратная диэлектрическая восприимчивость $\chi^{-1} = \partial E / \partial P = \partial^2 \Phi / \partial P^2$ в фазе 2 равна

$$\chi^{-1} = b + kQ^2 + \kappa Q^4, \quad (5)$$

где Q определяется по формуле (3). В фазе 4

$$\chi^{-1} = 2cP^2 = -2b - 2kQ^2 - 2\kappa Q^4. \quad (6)$$

Здесь Q — решение уравнения (4).

Легко видеть, что в фазе 1 $\chi^{-1} = b$, а в фазе 3 $\chi^{-1} = -2b$. Следовательно, при фазовом переходе из фазы 1 непосредственно в фазу 3 соблюдается закон «двойки» (рис. 2, кривая 1). Как уже отмечено выше, этот фазовый переход экспериментально в лавсоните не наблюдается. Для фазового перехода из фазы 2 в фазу 4 анализ формул (5) и (6) показывает, что отклонение от закона Кюри-Вейсса обусловлено взаимодействием параметров порядка и при сильной связи может быть существенным, что и наблюдалось в эксперименте [4]. В самом деле, величина χ^{-1} в фазе 2 больше b , тогда как в фазе 4 $\chi^{-1} < 2b$. Таким образом, если χ^{-1} (фаза 2) $> b$, то χ^{-1} (фаза 4)/ χ^{-1} (фаза 2) < 2 . В точке фазового перехода из фазы 2 в фазу 4 величина χ^{-1} не равна нулю. Это также обусловлено взаимодействием параметров порядка (рис. 2, кривая 2).

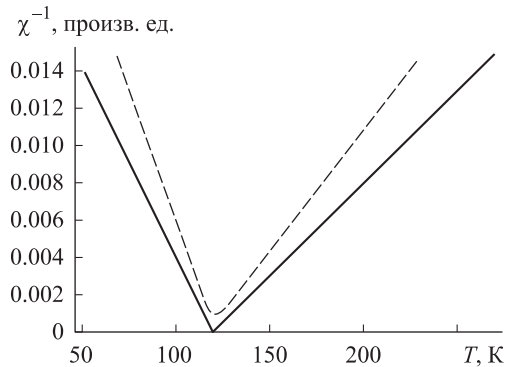


Рис. 2. Теоретические температурные зависимости обратной диэлектрической восприимчивости при фазовом переходе из фазы 1 в фазу 3 (сплошные линии) и из фазы 2 в фазу 4 (штриховые линии). Рассчитано по модели (2)

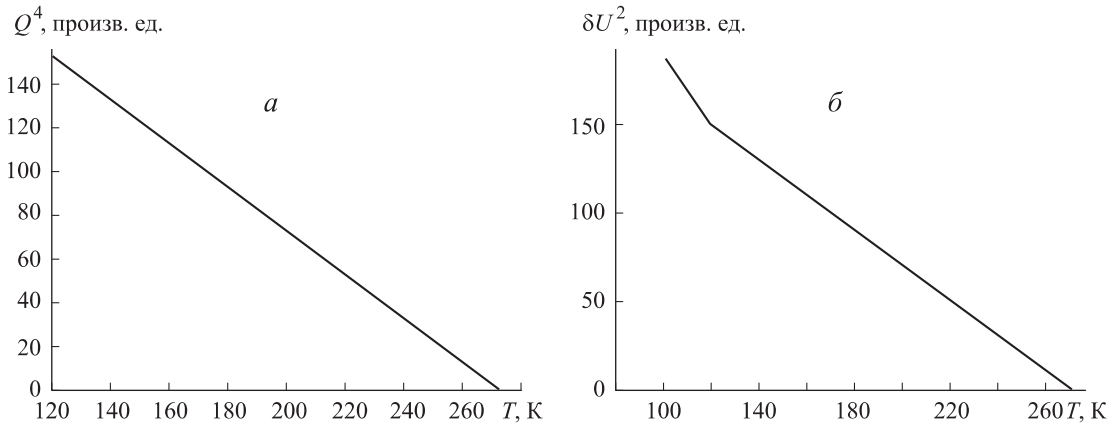


Рис. 3. Теоретические температурные зависимости Q^4 (а) и δU^2 (б), рассчитанные по модели (2)

Теоретические температурные зависимости параметров порядка, рассчитанные по модели (2), приведены на рис. 3, 4. На рис. 3, б для сравнения с данными работы [4] показана зависимость величины квадрата спонтанной деформации $\delta U^2 \sim (u_1 Q^2 + u_2 P^2)^2$, где u_1 и u_2 — некоторые коэффициенты, которая хорошо согласуется экспериментом. Отметим, что при определенном соотношении феноменологических коэффициентов величина Q в фазе 4 может монотонно убывать. Тогда на температурной кривой $Q^4(T)$ в точке перехода в фазу 4 наблюдается излом.

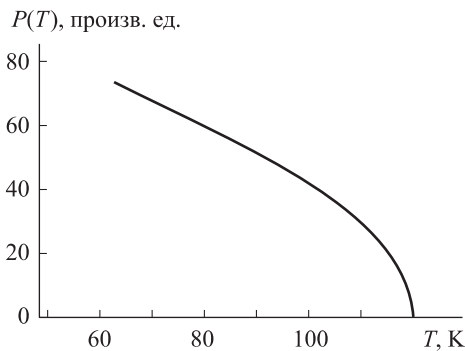


Рис. 4. Теоретическая температурная зависимость спонтанной поляризации $P(T)$, рассчитанная по модели (2)

Теоретическая кривая спонтанной поляризации $P(T)$ (рис. 4) имеет вид, характерный для фазового перехода второго рода. Экспериментальные точки на кривой поляризации в работе [6] имеют достаточно широкий разброс, поэтому температурную зависимость спонтанной поляризации можно трактовать и как линейную и как пропорциональную \sqrt{T} . Такие погрешности эксперимента, возможно, связаны с тем, что в работе [6] измерение спонтанной поляризации проводилось по величине остаточной поляризации на петлях гистерезиса. Этот метод имеет меньшую точность по сравнению, например, с пирозлектрическим методом. Во всяком случае, этот вопрос требует дополнительных как экспериментальных, так и теоретических исследований.

Таким образом, феноменологическая модель (2) не только адекватно описывает экспериментальные температурные зависимости параметров порядка и диэлектрической восприимчивости в лавсоните, но и объяс-

няет отклонение от закона Кюри–Вейсса для обратной диэлектрической восприимчивости, обусловленной влиянием несегнетоэлектрического параметра порядка на механизм формирования спонтанной поляризации.

При наличии внешних воздействий (механических напряжений, гидростатического давления, облучения, наличия дефектов и примесей) в термодинамический потенциал (2) следует добавить слагаемые, квадратичные по параметрам порядка, например $\mu_1 Q^2$ и $\mu_2 P^2$ (μ_i — хипотенциалы примеси). Формально это приводит к перенормировке феноменологических коэффициентов $a \rightarrow a + \mu_1$ и $b \rightarrow b + \mu_2$ и смещению термодинамического пути на фазовой диаграмме, например от $\alpha\alpha'$ к $\beta\beta'$ (рис. 1). Это означает принципиальную возможность наблюдения в эксперименте изоморфных фазовых переходов и/или чистой сегнетоэлектрической фазы 3.

Заключение

Методами теории групп и теории катастроф построена структурно устойчивая феноменологическая модель (2) последовательности фазовых переходов в лавсоните. Полученные теоретические температурные зависимости параметров порядка и диэлектрической восприимчивости удовлетворительно описывают экспериментальные данные. В рамках модели (2) показано, что отклонение от закона Кюри–Вейсса на температурной зависимости обратной диэлектрической восприимчивости обусловлено взаимодействием параметров порядка. Анализ фазовой диаграммы показал, что в лавсоните при определенных условиях возможно появление чистой сегнетоэлектрической фазы и/или изоморфного фазового перехода.

Список литературы

1. Libowitzky E., Armbruster T. // American Mineralogist. 1995. **80**, N 11–12. P. 1277.
2. Sondergeld P., Schranz W., Carpenter M.A. et al. // Phase Transitions. 2000. **71**, N 3. P. 189.
3. Salje E.K.H., Carpenter M.A. // J. Phys.: Condens. Matter. 2011. **23**, N 11. P. 112208.
4. Sondergeld P., Schranz W., Tröster A. et al. // Phys. Rev. B. 2001. **62**, N 10. P. 6143.
5. Sondergeld P., Schranz W., Tröster A. et al. // Phys. Rev. B. 2002. **64**, N 2. P. 024105.
6. Salje E.K.H., Crossley S., Kar-Narayanet S. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2011. **23**, N 22. P. 222202.

7. *Salje E.K.H., Carpenter M.A.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2011. **23**, N 46. P. 462202.
8. *Sondergeld P., Schranz W., Tröster A.* et al. // American Mineralogist. 2005. **90**, N 2–3. P. 448.
9. *McKnight. R.E.A., Carpenter M.A., Darling T.W.* et al. // American Mineralogist. 2007. **92**, N 10. P. 1665.
10. *Schilling F.R., Sinogeikin S.V., Bass J. D.* // Physics of the Earth and Planetary Interiors. 2003. **136**, N 1–2. P. 107.
11. *Лихачева А.Ю., Горяйнов С.В., Мадюков И.А.* и др. // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. 2008.04.02. С. 1.
12. *Ковалев О.В.* Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М., 1986.
13. *Павлов С.В.* Методы теории катастроф в исследованиях фазовых переходов. М., 1993.
14. *Кутьин Е.И., Лорман В.Л., Павлов С.В.* // УФН. 1991. **161**, № 6. С. 109.

Phenomenological model of phase transitions in lawsonite

S. V. Pavlov

Department of General Physics and Condensed Matter Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: swcusp@mail.ru.

The phenomenological model describing the sequence of phase transitions in the mineral lawsonite is considered. The phase diagram of the model is constructed and the theoretical temperature dependences of the order parameter and the inverse permittivity in low-symmetry phases are calculated. Comparison of theoretical curves with the experimental results showed satisfactory qualitative agreement.

Keywords: phase transitions, lawsonite, ferroelectricity, catastrophe theory.

PACS: 77.80.B–.

Received 10 October 2012.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 2(2013).

Сведения об авторе

Павлов Сергей Васильевич — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-11-28, e-mail: swcusp@mail.ru.