

УДК 537.226

НЕКОТОРЫЕ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПОЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

А.Ю. СТРУКАЧЁВ

*Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П.О. Сухого»,
Республика Беларусь*

Введение

Конфигурационное состояние структурных единиц идеального кристалла можно охарактеризовать функцией плотности распределения заряда $\rho(x, y, z)$, рассматривая термодинамический потенциал кристалла как функционал [1]:

$$\tilde{\Phi}[\rho(x, y, z)] = \Phi_0[\rho_0] + \Phi[\rho_0, \Delta\rho].$$

Здесь $\Phi_0[\rho_0]$ – равновесное значение термодинамического потенциала; $\Delta\rho(x, y, z) = \rho(x, y, z) - \rho_0(x, y, z)$ – всевозможные отклонения величины ρ от ее равновесного значения $\rho_0(x, y, z)$, инвариантного относительно набора операций, составляющих группу Γ_0 симметрии кристалла. Скаляр $\tilde{\Phi}$ также инвариантен относительно всех операций Γ_0 , в то время как зависимость $\Phi[\rho]$ изменяется при варьировании внешних условий (хотя бы за счет изменения ρ_0). Вследствие этого при определенных условиях функционал $\Phi[\Delta\rho]$ может иметь минимум при некотором $\Delta\rho \neq 0$. Если состояние, соответствующее $\Delta\rho \neq 0$, энергетически более выгодно, чем состояние с $\Delta\rho = 0$, происходит фазовый переход (ФП). При этом все кристаллические модификации одного соединения могут быть описаны одним потенциалом $\tilde{\Phi}$, если он является инвариантом прототипной (наиболее высокосимметричной) фазы соединения.

Вещества, испытывающие структурные ФП (т. е. ФП без изменения агрегатного состояния) обнаруживают непротиворечивое сочетание свойств однокомпонентных систем с некоторыми свойствами бинарных систем [1]. Возможность структурного превращения тождественна возможности перехода из состояния полной реализации конфигурационных степеней свободы в состояние, соответствующее их частичной реализации. В свою очередь, это означает наличие двух альтернативных способов упорядочения структурных единиц, обуславливающее существование двух структурных фаз – упорядоченной и неупорядоченной. Количественное различие между этими фазами можно охарактеризовать одним или несколькими вспомогательными параметрами перехода ξ_i , приняв, что в неупорядоченной фазе $\xi_i \equiv 0$ [1]. Физико-химический смысл ξ_i определяется структурными особенностями упорядоченной фазы. Например, при эвтектоидных и перитектоидных равновесиях в роли ξ_i выступают концентрационные характеристики изоструктурных фаз [2], структурную перестройку ближнего порядка в жидкостях может характеризовать доля ассоциированных молекул [3].

Предметом настоящего исследования являются фазовые переходы в полярных кристаллах. При полиморфных превращениях полярных кристаллов параметром перехода может служить удельный дипольный момент [4]. Дополнительные обобщенные координаты, возникающие в результате искажения кристаллической решетки соединения при его полиморфном превращении, кристаллографически эквивалентны и в равной степени адекватно характеризуют структурную перестройку, претерпеваемую химическим соединением в точке ФП. В связи с этим возникают две проблемы: 1) набор каких обобщенных координат наиболее полно характеризует смену состояния вещества при ФП; 2) каких обобщенных координат из упомянутого набора достаточно для исчерпывающего количественного описания процесса фазового превращения.

Теоретический анализ

Термодинамический потенциал произвольной термодинамической системы определяется ее «недоинтегрированной» статистической суммой Z [5]. Рассмотрим термодинамический потенциал общего вида

$$\Phi^{(n)}(\xi_1, \dots, \xi_n) = \sum_{i=1}^n a_{ii} \xi_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=i+1}^n a_{ik} \xi_i \xi_k, \quad (1)$$

зависящий от n параметров перехода. Условие устойчивости решений уравнений состояния, соответствующих этому потенциалу, есть $\det \|a_{ik}\| \geq 0$. Выделим среди n параметров перехода один (благодаря кристаллографической эквивалентности этих параметров для большей наглядности удобно выбрать параметр ξ_n) и проинтегрируем статсумму:

$$Z^{(n-1)}(\xi_1, \dots, \xi_{n-1}) = \int_0^\infty \exp[-\Phi^{(n)}/T] d\xi_n = \sqrt{\frac{\pi T}{4a_{nn}}} \exp\left[-\left(R' - \frac{(R'')^2}{4a_{nn}}\right)/T\right],$$

где $R' = 2 \sum_{i=1}^{n-1} a_{in} \xi_i$, $R'' = \sum_{i=1}^{n-1} a_{ii} \xi_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{k=i+1}^{n-1} a_{ik} \xi_i \xi_k$. Получим потенциал, зависящий от $(n-1)$ -ой варьируемой переменной:

$$\Phi^{(n-1)}(\xi_1, \dots, \xi_{n-1}) = \sum_{i=1}^{n-1} a_{ii} \xi_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{k=i+1}^{n-1} a_{ik} \xi_i \xi_k - \frac{\left(\sum_{i=1}^{n-1} a_{in} \xi_i\right)^2}{a_{nn}^2}. \quad (2)$$

Потенциал (2) устойчив при $\det_{n-1} \left\| a_{ik} - \frac{a_{in} a_{kn}}{a_{nn}} \right\| \geq 0$.

Однако $a_{nn} \det_{n-1} \left\| a_{ik} - \frac{a_{in} a_{kn}}{a_{nn}} \right\| = \det_n \|a_{ik}\|$,

следовательно, условия устойчивости потенциалов (1) и (2) совпадают с точностью до не зависящего от внешних условий множителя. Аналогичные рассуждения можно повторить, выполняя последовательно редукцию переменных $n-1$ к $n-2$ и т. д.

Дальнейшее рассмотрение проведем, полагая, что смена фазового состояния системы характеризуется единственным параметром перехода ξ .

Потенциал Гиббса G можно выразить суммой четырех составляющих [6]:

$$G = G_0 + G(Y) + G(\xi) + G(\xi, Y), \quad (3)$$

где G_0 – регулярная составляющая потенциала, нечувствительная к внутренней структурной перестройке и к внешним возмущениям;

$G(\xi)$ – аномальная составляющая потенциала, обусловленная перестройкой кристаллической структуры, приводящей к возникновению дополнительной координаты ξ ;

$G(Y)$ – поправка, вносимая внешним воздействием Y (в роли Y выступают температура T , компоненты вектора напряженности электрического поля E_i либо компоненты тензора механических напряжений X_μ);

$G(\xi, Y)$ – дополнительная составляющая, возникающая за счет «наложения» внешних возмущений на внутреннюю реструктуризацию.

Зависимость регулярной составляющей G_0 от Y и от T можно не детализировать, подразумевая ее известной: на промежуточные и итоговые выводы нашего рассмотрения эта зависимость не влияет.

Функцию $G(Y)$ выразим, применяя традиционную термодинамическую схему описания внешних воздействий с учетом анизотропии кристаллической структуры соединения [6]:

$$G(Y) = -S_{\mu\nu} X_\mu X_\nu - d_{i\mu} E_i X_\mu - \kappa_{ij} E_i E_j, \quad (4)$$

где $S_{\mu\nu}$ – компоненты тензора упругой податливости;

$d_{i\mu}$ – компоненты пьезоэлектрического тензора;

κ_{ij} – компоненты тензора диэлектрической поляризации.

Величина $G(\xi)$ – количественная характеристика возмущения конфигурации, возникающего при упорядочении структуры. Мерой этого возмущения, в соответствии со сказанным выше, служит величина ξ , поэтому, рассматривая $G(\xi)$ как вносимую упорядочением поправку к G_0 , можно записать:

$$G(\xi) = a^* \xi + A \xi^2 / 2 + b^* \xi^3 + B \xi^4 / 4 + \dots \quad (5)$$

Процесс упорядочения в точке ФП происходит спонтанно, поэтому ориентационные состояния доменов упорядоченных ионов, соответствующие значениям $+\xi$ и $-\xi$, термодинамически эквивалентны, т. е. равновероятны. Следовательно, функция $G(\xi)$ инвариантна относительно замены $\xi \rightarrow -\xi$. В свою очередь, это означает, что если ограничиться в (5) выписанными членами разложения, то при подстановке этого выражения в (3) следует принять

$$a^* \equiv 0, \quad b^* \equiv 0. \quad (6)$$

Слагаемое $G(\xi, Y)$ является функцией набора переменных ξ , X_μ , E_m ($\mu = 1, 2 \dots 6$, $m = 1, 2, 3$). Для выявления вида зависимости этого слагаемого от управляющих параметров X и E необходим детальный учет всех кристаллографически допустимых сочетаний внутреннего (спонтанное упорядочение) и внешнего (электрическая и (или) механическая деформация) структурного искажения. В наиболее распространенном случае полиморфное превращение полярных кристаллов

носит характер сегнетоэлектрического перехода (в разупорядоченной фазе кристалл неполярен и, как правило, centrosymmetric). Однако здесь мы не будем ограничиваться сегнетоэлектрическими полиморфными превращениями и рассмотрим наиболее общий случай, допуская, что разупорядоченная модификация может быть ацентричной и даже полярной. Руководствуясь общими теоретико-групповыми принципами и ограничиваясь слагаемыми, которые по порядку величины соответствуют слагаемым, удержанным в (4) и (5), получим:

$$G(\xi, Y) = \alpha_m \xi E_m + \beta_{ij} \xi E_i E_j + \gamma_i E_i \xi^2 / 2 + K_\mu \xi X_\mu + M_\mu \xi^2 X_\mu / 2 + V_{i\mu} \xi E_i X_\mu. \quad (7)$$

Коэффициенты α_m , β_{ij} , γ_i , K_μ , M_μ и $V_{i\mu}$ при соответствующих кристаллографических инвариантах считаются постоянными, где $\beta_{ij} \neq 0$, $K_\mu \neq 0$, $M_\mu \neq 0$, $V_{i\mu} \neq 0$ только для кристаллических соединений с ацентричной разупорядоченной фазой, $\gamma = 0$ только для соединений с полярной разупорядоченной фазой.

Явная зависимость G от температуры должна быть заключена в той составляющей термодинамического потенциала, которая характеризует процесс структурной перестройки, т. е. в слагаемом $G(\xi)$. Чтобы детализировать зависимость последнего от температуры, следует учесть, что состояние, реализующееся при заданных условиях опыта, должно соответствовать устойчивому минимуму термодинамического потенциала. Другими словами, состояние, характеризуемое некоторым значением $\xi(T, Y)$, должно удовлетворять требованию

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, Y} = 0. \quad (8)$$

Кроме того, температура ФП является точкой перехода между состояниями, характеризующимися значениями $\xi = 0$ и $\xi \neq 0$, поэтому $T = T_c$ – точка перегиба потенциала G . Исходя из этого, в выражении (5), в дополнение к ограничениям (6), следует принять

$$A = a(T - T_c), \quad B > 0, \quad (9)$$

где a – положительная константа.

Результаты и их обсуждение

Из (3)-(5) следует: упругая податливость и пьезоэлектрические коэффициенты вследствие упорядочения приобретают дополнительные составляющие, выражаемые аддитивными поправками к основным (регулярным) составляющим. Эти аномальные составляющие выражаются в виде:

$$\{ S_{\mu\nu} \} = \left(\frac{\partial x_\mu}{\partial \xi} \right)_Y \left(\frac{\partial \xi}{\partial X_\nu} \right)_T, \quad (10)$$

$$\{ d_{i\mu} \} = \left(\frac{\partial \xi}{\partial E_i} \right)_T \left(\frac{\partial x_\mu}{\partial \xi} \right)_Y, \quad (11)$$

где x_μ – деформация, сопряженная механическому напряжению X_μ . Преобразуя (3)-(5), (7) с помощью стандартных приемов (см., например, [6]), с учетом (6), (8), (9), находим:

$$\frac{\partial \xi}{\partial X_\mu} = \frac{K_\mu + N_\mu \xi_0 + V_{\mu i} E_i}{\alpha(T - T_c) + 3B\xi_0^2 - M_\mu X_\mu - \gamma_i E_i}, \quad (12)$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial E_i} = \frac{\alpha_i + \beta_{ij} E_j + \gamma_i \xi_0 + V_{\mu i} X_\mu}{a(T - T_c) + 3B\xi_0^2}, \quad (13)$$

$$\text{где } T'_c = T_c + (M_\mu X_\mu + \gamma_i E_i) / \alpha. \quad (14)$$

В свою очередь, соотношения (10)-(13) дают:

при $T > T'_c$

$$\{d_{i\mu}\} = \alpha_i \frac{K_\mu}{a(T - T'_c)}, \quad (15)$$

$$\{S_{\mu\nu}\} = \frac{K_\mu K_\nu}{\alpha(T - T'_c)}; \quad (16)$$

при $T < T'_c$

$$\{d_{i\mu}\} = \alpha_i \frac{K_\mu}{2a(T_c - T)}, \quad (17)$$

$$\{S_{\mu\nu}\} = 2M_\mu M_\nu \left(\frac{\alpha(T_c - T)}{B} \right)^{1/2} + \frac{K_\mu K_\nu}{\alpha(T_c - T)}. \quad (18)$$

Формулы (12)-(18) выведены для «статического» случая (электрическое либо механическое воздействия при варьировании температуры поддерживаются постоянными). Вместе с тем, значительный практический интерес представляет также динамический случай, когда кристаллический материал подвергается внешнему воздействию, периодически изменяющемуся во времени с частотой ω . Для «динамической» постановки опыта проведенные выше рассуждения остаются в силе при условии учета релаксации параметра перехода в поле волнового воздействия (например, с помощью подхода, развитого в [7]). Опуская промежуточные рассуждения, перечислим установленные с помощью [7] характерные черты «динамического» случая.

1. При $\omega \neq 0$ параметр q – комплексная величина:

$$\text{Im } q = \omega \tau_r.$$

2. В отличие от статического воздействия [см. (14)], динамическое воздействие не вызывает сдвига точки ФП.

3. Время релаксации τ_r определяется конфигурационной восприимчивостью χ :

$$\frac{\tau_r}{\chi} = \text{const}.$$

4. Частотная дисперсия вещественных частей вторых производных термодинамического потенциала определяется безразмерным множителем $(1 + \omega^2 \tau_r^2)^{-1}$. Частотная дисперсия мнимых частей вторых производных термодинамического потенциала определяется безразмерным множителем $\frac{\omega \tau_r}{1 + \omega^2 \tau_r^2}$.

Как уже отмечалось выше, параметр ξ количественно характеризует одно из тех специфических физико-химических свойств вещества, которые спонтанно появляются (исчезают) либо резко изменяются при ФП. Для полярных кристаллов важнейшим из таких свойств является спонтанная поляризация P , которая в большинстве случаев направлена вдоль полярной оси кристалла ($P = P_z$). Вместе с тем, встречаются многоосные сегнетоэлектрики (например, $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $KNb_{1-x}Ta_{1-x}O_3$ [8]), при описании полиморфных превращений которых необходимо учитывать соотношение между различными компонентами поляризации, одновременно появляющимися в точке превращения. Другими словами, такой ФП следует описывать многокомпонентным параметром перехода. С учетом сказанного, для анализа закономерностей ФП в многоосных полярных кристаллах термодинамический потенциал выразим в виде

$$G = a_1 P_z^2 + a_2 P_z^4 + a_3 P_z^6 + a_4 P_z^8 + b_1 P_x^2 + c_1 P_y^2 + d_1 P_x^2 P_z^2 + d_2 P_y^2 P_z^2, \quad (19)$$

где P_x , P_y , P_z – компоненты электрической поляризации. Слагаемые четвертой степени по P_x и P_y , с учетом полярности кристалла, отброшены, поскольку решающее значение имеет составляющая поляризации вдоль оси Z .

Устойчивость потенциала (19) достигается при постоянстве знака выпуклости G в стабильной и метастабильной областях. Следовательно, феноменологические коэффициенты a_4 , b_1 , c_1 , d_1 и d_2 должны быть положительны во всем интервале изменения внешних условий. Уравнения состояния модели (19) аналогичны (8):

$$\left. \begin{aligned} 2P_x(b_1 + d_1 P_z^2) &= 0, \\ 2P_y(c_1 + d_2 P_z^2) &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

$$2P_z(a_1 + 2a_2 P_z^2 + 3a_3 P_z^4 + 4a_4 P_z^6 + d_1 P_x^2 + d_2 P_y^2) = 0. \quad (21)$$

Высокосимметричная фаза устойчива во всей полуплоскости $a_1 \geq 0$. В низкосимметричной фазе уравнения состояния (20) являются тождествами, а (21) превращается в

$$a_1 + 2a_2 P_z^2 + 3a_3 P_z^4 + 4a_4 P_z^6 = 0. \quad (22)$$

Условие устойчивости сегнетоэлектрической фазы выражается неравенством

$$a_2 + 3a_3 P_z^2 + 6a_4 P_z^4 \geq 0. \quad (23)$$

При малом отклонении системы от положения равновесия $\Delta P_i = \tilde{P}_i - P_i$, в термодинамическом потенциале возникает добавка:

$$\Delta \Phi = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \tilde{P}_i \partial \tilde{P}_j} \Big|_{\tilde{P}_i = P_i} \Delta P_i \Delta P_j \equiv \alpha_{ij} \Delta P_i \Delta P_j. \quad (24)$$

Как известно из неравновесной термодинамики, между скоростями изменения параметров системы и термодинамическими силами, возникающими вследствие появления добавки (24) и стремящимися вернуть систему в состояние равновесия, существуют линейные соотношения типа

$$\Delta \dot{P}_i = -K_{ij} \frac{\partial \Phi}{\partial \Delta P_j}. \quad (25)$$

Введем в рассмотрение малое электрическое поле \vec{e} , дополнив потенциал (19) слагаемым $-\vec{e}\vec{P}$. Тогда уравнение (25) преобразуется к виду:

$$\Delta \dot{P}_i = -K_{ij} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \Delta P_j} - \vec{e} \right). \quad (26)$$

Принцип симметрии кинетических коэффициентов Онзагера требует, чтобы $K_{ij} = K_{ji}$. Кроме того, без ограничения общности можно полагать, что матрица коэффициентов Онзагера диагональна: $K_{ik} = K_i \delta_{ik}$, где δ_{ik} – тензор Кронекера. Поскольку матрица α_{ij} также диагональна,

$$\Delta \dot{P}_i = -K_i (2\alpha_i \Delta P_i - e_i).$$

Следовательно,

$$\varepsilon_j(\omega) = 1 + \frac{2\pi/\alpha_j}{1 + i\omega/\omega_j^{rel}}; \quad \varepsilon'_j(\omega) = \frac{8\pi\alpha_j}{4\alpha_j^2 + \omega^2/K_j^2} + 1; \quad \varepsilon''_j(\omega) = \frac{4\pi\omega/K_j}{4\alpha_j^2 + \omega^2/K_j^2} \quad (27)$$

(где ε' и ε'' – действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости ε), а релаксационные частоты

$$\omega_j^{rel} = 2K_j\alpha_j. \quad (28)$$

В параэлектрической фазе $\alpha_1 = b_1$, $\alpha_2 = c_1$, $\alpha_3 = a_1 = a_T(T - T_c)$. Отсюда с помощью (28) заключаем, что частоты ω_x^{rel} , ω_y^{rel} и соответствующие им ε_x и ε_y не зависят от температуры, а $\varepsilon'_z(T)$ возрастает при удалении от точки перехода T_c .

В низкосимметричной (сегнетоэлектрической) фазе уравнение состояния (21) – уравнение третьей степени относительно P_z^2 , поэтому исследуемые величины можно выразить только в параметрическом виде:

$$\begin{cases} T = T_c - \frac{1}{A} (2a_2 t + 3a_3 t^2 + 4a_4 t^3), \\ a_1 = b_1 + d_1 t, \\ a_2 = c_1 + d_2 t, \\ a_3 = 4t (a_2 + 3a_3 t + 6a_4 t^2), \end{cases}$$

где t – положительный параметр. При этом ω_i^{rel} и ε_i по-прежнему определяются формулами (27), (28).

Выводы

Доказана возможность редукции набора кристаллографически эквивалентных параметров перехода при полиморфных превращениях кристаллических соединений. Выявлены аналитические закономерности температурного поведения упругих и пьезоэлектрических свойств полиморфных одноосных полярных кристаллов как при статическом, так и при динамическом воздействии. Найдены аналитические выра-

жения для температурной и частотной зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости многоосных полиморфных полярных кристаллов.

Настоящая работа выполнена под руководством Я.О. Шабловского при финансовой поддержке отделения химических наук БелФФИ (проект № Х99М–070).

Литература

1. Шабловский Я.О. //Журн. физ. химии. – 2001. – Т. 75. – № 70. – С. 1217–1220.
2. Захаров А.М. //Журн. физ. химии. – 1990. – Т. 64. – № 12. – С. 3224.
3. Горбачев М.Ю. //Журн. общей химии. – 1988. – Т. 58. – № 10. – С. 2185.
4. Стефанович С.Ю., Калинин В.Б., Герман К.Э., Эль-Ваер С.М. //Журн. неорганич. химии. – 1991. – Т. 36. – № 9. – С. 2200.
5. Куни Ф.М. Статистическая физика и термодинамика. – М.: Наука, 1981. – 352 с.
6. Струков Б.А. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1995. – 240 с.
7. Шабловский Я.О. //Труды Ин-та математики НАН Украины. – Киев, 1998. – С. 261–265.
8. Фесенко Е.Г., Гавриляченко В.Г., Семенчев А.Ф. Доменная структура многоосных сегнетоэлектрических кристаллов. – Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1990. – 186 с.

Получено 27.02.2002 г.