

Кладенок Лариса Александровна

Kladenok Larissa Aleksandrovna

ФГ ФГБОУ ВПО «Ростовский государственный строительный университет»

г. Ростов-на-Дону

Rostov State University of Civil Engineering, cathedra of high mathematics

доцент кафедр высшей математики

associate professor of the cathedra of high mathematics

E-Mail: kladenokla@mail.ru

Теории фазовых диаграмм при фазовых переходах, описываемых двумя однокомпонентными параметрами порядка (обзор)

Theories of phase charts upon the phase transitions described by two unicomponent parameters of an order (review)

Аннотация: фазовые переходы в сложных многокомпонентных составах играют ключевую роль в достижении аномально больших восприимчивостей к одним внешним воздействиям в сочетании с обычными или даже ослабленными восприимчивостями к другим типам полей и напряжений. Для создания материалов обладающих заданным набором характеристик необходимо знание фазовой диаграммы как самих чистых веществ, так растворов и сплавов на их основе. В настоящее время существуют только эмпирические методы построения (установления) фазовых диаграмм, требующих огромных материальных и временных затрат.

The Abstract: Phase transitions in difficult multicomponent structures play a key role in achievement of abnormally big susceptibilities to one external influences in a combination with usual or even the weakened susceptibilities to other types of fields and tension. For creation of materials of characteristics possessing the set set the knowledge of the phase chart as pure substances, so solutions and alloys on their basis is necessary. Now there are only empirical methods of construction (establishment) of the phase charts demanding huge material and temporary inputs.

Ключевые слова: фазовый переход, параметр порядка, группа симметрии, фазовая диаграмма, потенциал Ландау.

Keywords: Phase transition, order parameter, group of symmetry, phase chart, Landau's potential.

Материалы, используемые в микроэлектронике обычно представляют собой многокомпонентные растворы сложных соединений. При этом основной интерес представляют стабильные и аномально большие электрические и магнитные восприимчивости, аномально большие значения, пьезокоэффициентов, упругие податливости т.п. Такие характеристики достигаются обычно на так называемых, морфотропных границах, которые представляют из себя слабо зависящие от температуры и других внешних условий, линий на Т-с диаграммах растворов.

Современная микроэлектроника предъявляет довольно жесткие требования к свойствам элементной базы и как следствие к активным материалам, используемым при создании новых и качественном улучшении свойств известных веществ. Возникла потребность в мате-

риалах, обладающих свойствами, которые совсем недавно казались несовместимыми в одном веществе: высокая диэлектрическая проницаемость и слабая электромеханическая связь, стабильность свойств при изменении внешних условий и аномально большие значения поляризации, восприимчивости, электромеханических характеристик и т.п. Сочетание свойств, кажущихся несовместимыми, привело к использованию в качестве активных материалов многокомпонентных растворов, каждая из компонент которого тоже представляет из себя сложное химическое соединение. В таких системах сложно сохранить стабильность свойств при изменении внешних условий. Обойти эту трудность позволяет использование составов близких к морфотропной границе, (лежащих в морфотропной области). По определению [1] морфотропная граница, в простейшем случае, квазибинарного раствора это линия на Т-с диаграмме по разным сторонам которой вещества близкого состава имеют разную симметрию. По сути морфотропная граница – это граница фазового перехода, который происходит с изменением концентрации вещества, т.е. линии концентрационного фазового перехода между сложными веществами. Фиксируя концентрацию, удается достичь воспроизводимости свойств.

Вообще, фазовые переходы в сложных многокомпонентных составах играют ключевую роль в достижении аномально больших восприимчивостей к одним внешним воздействиям в сочетании с обычными или даже ослабленными восприимчивостями к другим типам полей и напряжений. Для создания материалов обладающих заданным набором характеристик необходимо знание фазовой диаграммы как самих чистых веществ, так растворов и сплавов на их основе [2, 3]. В настоящее время существуют только эмпирические методы построения (установления) фазовых диаграмм, требующих огромных материальных и временных затрат.

Аналитические методы построения фазовых диаграмм многообразны, но обычно имеют принципиальные изъяны. Методы сплайнов или аппроксимации свойств неизвестных составов по свойствам близких известных составов изначально неточны из-за возникающих вычислительных ошибок, не позволяют выявить аномальные характеристики некоторых выделенных составов. Теоретические предсказания, основанные на статистических (или молекулярно-кинетических) моделях могут оперировать только с очень упрощенными моделями: эффективно-парные потенциалы взаимодействий, конфигурационная энтропия и т.п.

Компромиссный вариант теории, частично опирающейся на эксперимент, и вместе с тем, обладающей значительной предсказательной силой предоставляет феноменологическая теория фазовых диаграмм, в основе которых лежит обобщение феноменологической теории Ландау переходов второго рода. Изначально построенная Ландау теория переходов второго рода включала в себя несущественные упрощения, которые были важны только для более полного выяснения принципиальных вопросов. В частности теория Ландау предполагала, что параметр порядка, описывающий различия между фазами, области стабильности которых расположены на фазовой диаграмме по разные стороны мало линии (поверхности) фазового перехода вблизи этой линии.

Первым теоретическую фазовую диаграмму для двух однокомпонентных параметров порядка построил Е. Лифшиц [4]. Работа [4] была выполнена в связи с необходимостью понять возможную структуру фазовых диаграмм при фазовых переходах в пленках. Свою теорию Е.Лифшиц основывал на ортодоксальном положении феноменологической теории Ландау о том, что зависимость неравновесного потенциала от компонент параметра порядка или параметров порядка выражается полиномом четвертой степени. В случае двух однокомпонентных параметров порядка наиболее общий вид такого неравновесного потенциала можно записать полином Ландау

$$\Phi = P_4(\eta, \xi) = a_1\eta^2 + a_2\eta^4 + b_1\xi^2 + b_2\xi^4 + d_{12}\eta^2\xi^2 \quad (1)$$

В (1) η и ξ - параметры порядка Ландау. Согласно общему требованию глобальной минимальности потенциала Ландау, на феноменологические параметры теории, т.е. на коэффициенты потенциала (1) a_2, b_2, d_{12} накладываются условия

$$a_2 > 0, b_2 > 0, d_{12} > -2(a_2 b_2)^{1/2} \quad (2)$$

При выполнении условий (2) потенциал (1) может приводить только к переходам второго рода между высокосимметричной фазой (пусть симметрия высокосимметричной фазы описывается группой G_0 , в которой $\eta=0, \xi=0$) и одной из двух низкосимметричных фаз, характеризующихся следующими геометрическими условиями на величину параметров порядка:

$$I) \quad \eta \neq 0, \xi = 0, \eta^2 = -\frac{a_1}{2a_2} \eta = \quad (3)$$

$$II) \quad 0, \xi \neq 0, \xi^2 = -\frac{b_1}{2b_2}$$

Обозначим группы симметрии фаз I и II из (3) G_1 и G_2 соответственно. Естественно, что между группами G_1 и G_2 нет соотношений группа-подгруппа.

Кроме переходов второго рода между фазами с симметрией G_0 и G_1, G_0 и G_2 при $d_{12} > 0$ и $d_{12}^2 < 4a_2 b_2$ на фазовой диаграмме должна проявляться фаза III самой низкой симметрии $G_3: G_3 \subset G_1, G_3 \subset G_2$, в которой $\eta \neq 0, \xi \neq 0$ и определяются системой уравнений:

$$a_1 + 2a_2 \eta^2 + d_{12} \xi^2 = 0 \quad (4)$$

$$b_1 + 2b_2 \xi^2 + d_{12} \eta^2 = 0$$

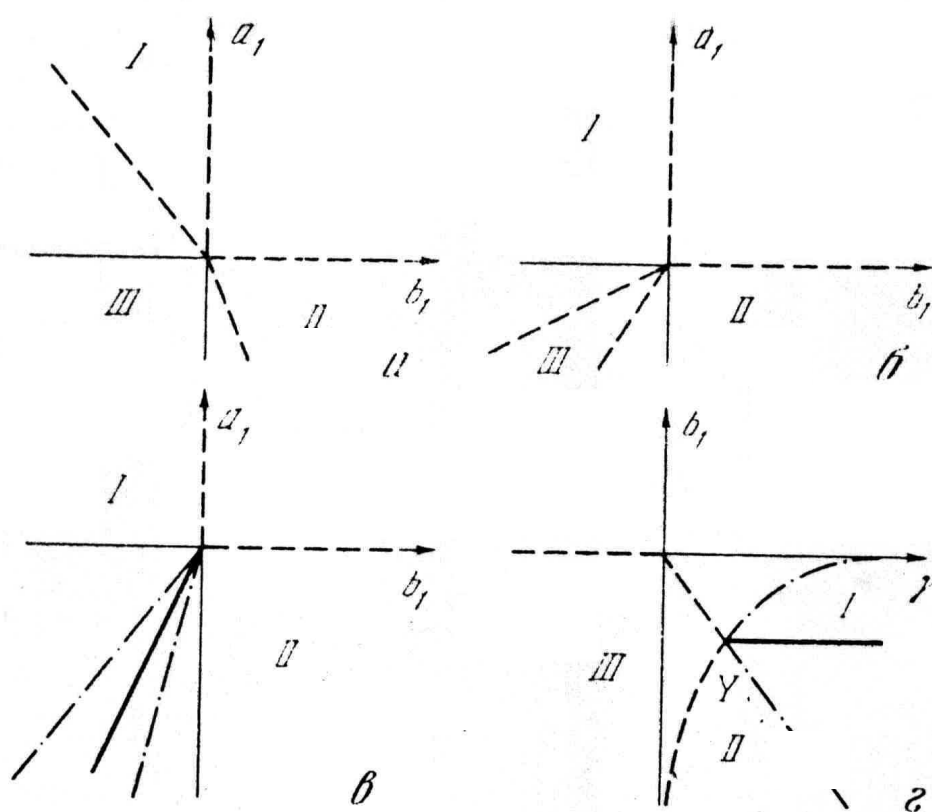
$$\xi^2 = \frac{a_1 d_{12} - 2a_2 b_1}{4a_2 b_2 - d_{12}^2} \quad \text{и} \quad \eta^2 = \frac{b_1 d_{12} - 2a_2 b_2}{4a_2 b_2 - d_{12}^2}$$

Если же $d_{12} > 0$ и $d_{12} > 4a_2 b_2$, то на фазовой диаграмме проявится переход первого рода между фазами с симметрией G_1 и G_2 . Приведенные результаты хорошо иллюстрирует рисунок, на котором представлены разные сечения фазовой диаграммы, соответствующие потенциалу (1).

Теория Е. Лифшица была достаточно полной, чтобы ответить на вопрос о последовательности чередования фаз вдоль определенного термодинамического пути на фазовой диаграмме. Она подтверждала общее положение теории Ландау [5-6], что при однокомпонентном параметре порядка определяющим подгрупповую связь G_0 с G_1, G_0 с G_2, G_1 с G_3 и G_2 с G_3 возможна линия переходов второго рода между фазами. Она впервые предсказывала то, что при переходах второго рода на фазовых диаграммах могут возникать особые точки, к которым сходятся области стабильности четырех фаз. Эти особые точки существуют на пересечении двух линий переходов второго рода. В определенном смысле этот факт выглядел как противоречащий геометрически точному правилу фаз Гиббса, которое разрешает сосуществование в одной нонинвариантной точке не более трех фаз. Однако в случае переходов второго рода в нонинвариантной точке существует только одна, самая высокосимметричная фаза, остальные фазы стабильны только в близкой окрестности этой точки и не имеют перекрывающихся областей стабильности.

При этом в теории Лифшица выявились и недостатки, связанные с принятыми в ней гипотезами. Во-первых, она не позволяла описать переходы первого рода между высоко-

симметричной фазой симметрии G_0 и фазами промежуточной симметрии (G_1 и G_2). В то же время на фазовых диаграммах зачастую проявлялись (возможно потому, что их легче обнаружить по тепловым и гистерезисным эффектам) именно переходы первого рода. Во-вторых, теория не предсказывала и не могла объяснить очевидно возможную, с точки зрения теории фазовых переходов Гиббса, ситуацию, при которой линия переходов первого рода между фазами с симметрией G_1 и G_2 сходится в трехфазной точке с линиями переходов первого рода между фазами с симметрией G_2 и G_3 , и G_1 и G_3 . В-третьих, теория основанная на потенциале четвертой степени ничего не говорила о том, могут ли быть пересечения линии переходов второго и первого рода и не позволяла вычислить особенности термодинамических величин в этих точках.



Разные сечения фазовых диаграмм, соответствующих потенциалу

- | | |
|------------------------|-------------------------------|
| Сплошная линия | Линия переходов первого рода |
| Штриховая линия | Линия переходов второго рода |
| Штрих-пунктирная линия | Линия потери устойчивости фаз |

Отмеченные недостатки теории были связаны с принципиальными математическими трудностями теории фазовых диаграмм. Чтобы преодолеть их и ограничивались в не-

равновесном потенциале четвертой степени по компонентами параметра порядка, что уравнения состояния теории Ландау основанной на потенциале (1) оказываются линейными по η^2 и ξ^2 .

Они легко решаются даже в случае самой низкосимметричной фазы III зводяют в явном виде записать условия стабильности каждой из фаз.

В [6] было показано, что для описания переходов первого рода потенциал Ландау для двух однокомпонентных параметров порядка должен быть взят, как минимум в виде полинома шестой степени:

$$\Phi = a_1\eta^2 + a_2\eta^4 + a_3\eta^6 + b_1\xi^2 + b_2\xi^4 + b_3\xi^6 + d_{12}\eta^2\xi^2 + d_{112}\eta^4\xi^2 + d_{122}\eta^2\xi^4 \quad (5)$$

В случае потенциала (5) даже выявление условий глобальной минимальности представляет серьезные математические трудности, а аналитическое решение системы биквадратных уравнений состояния:

$$2\eta[a_1+2a_2\eta^2+3a_3\eta^4+d_{12}\xi^2+2d_{112}\eta^2\xi^2+d_{122}\xi^4]=0$$

$$2\eta[b_1+2b_2\eta^2+3b_3\eta^4+d_{12}\eta^2+2d_{122}\eta^2\xi^2+d_{112}\xi^4]=0$$

возможно только в фазах G_1 и G_2 . Еще большие трудности представляет выявление условий стабильности фаз.

Эти трудности были преодолены в серии работ 1978-79 годов Ю.М. Гуфана с сотрудниками [7, 8] путем применения нового математического аппарата (теория инноворов [8-12]). При этом выявились следующие возможности типа фазовых диаграмм.

В 90-х годах В.И Снежков. с коллегам продолжили развитие теории Ландау. Проведенный им анализ фазовых превращений в ОЦК и ГЦК твердых электролитов на основе теории реконструктивных фазовых переходов позволяет определить пути стабилизации супер-ионного состояния в определенных супер-ионных проводниках [13]. И.Н. Мощенко провел исследования анализа полноты статистических моделей с использованием критериев, разработанных в феноменологической теории, впервые исследовал роль собственной симметрии физических механизмов фазовых переходов в феноменологической теории [12,13].

Вообще говоря, именно при переходах второго рода достигаются максимально высокие (теоретически-бесконечные) значения восприимчивостей. В этом плане теория Ландау представляется исключительно актуальной и в настоящее время. В связи с этим, переходы второго рода подробнейшим образом исследовались на различных микроскопический моделях [8,9,10]. Однако в природе все переходы, которые первоначально представлялись переходами второго рода при более подробном изучении оказывались переходами первого рода. Это оказалось принципиальным законом природы. Все модели фазовых переходов второго рода, приводили к выводу, что любое усложнение модели, например, учетом взаимодействия с не критическими степенями свободы, немедленно приводит к тому, что описываемый переход становился переходом первого рода [11, 13]. Более того, выяснилось, что при всех фазовых переходах в сложных веществах, описываемых многокомпонентным параметром порядка всегда существуют определенные дополнительные не критические степени свободы, которые оказываются вовлеченными в фазовые переход и имеют отличное от нуля, спонтанно возникающее, равновесное среднее значение в упорядоченной фазе (фазе более низкой симметрии). Это симметричный, т.е., согласно принципу Кюри [7, 8] обязательный к исполнению, результат. Спонтанно возникшие дополнительные искажения вещества (кристалла) получили название

несобственных параметров порядка [12,13]. Вблизи перехода второго рода, несобственные параметры порядка малы, и в большинстве теорий их существованием пренебрегают, так как они не имеют симметрии упорядоченной фазы. Однако при достаточно сильной связи критических индуцирующих данный переход степеней свободы структуры (т.е. компонент собственного параметра порядка) с индуцируемыми им дополнительными (несобственными) искажениями, последние принципиально усложняют фазовую диаграмму и меняют предсказываемые теорией свойства, возникающие в результате перехода в упорядоченное состояние. Влияние на фазовую диаграмму несобственных параметров порядка, так же и другие эффекты обусловленные взаимодействием разных параметров порядка и являются предметом данной диссертации.

Итак, как сказано выше, теория структурных фазовых переходов ограничивается рассмотрением ситуации, в которой симметрия низкосимметричной фазы описывается одним параметром порядка, т.е. компоненты параметра порядка преобразуются по неприводимому представлению группы симметрии высокосимметричной фазы. В таких случаях число необходимых параметров теории минимально, и описание удастся провести наиболее полно. Однако имеет большое число практически важных примеров, когда искажения высокосимметричной фазы могут быть описаны только параметром порядка, преобразующимся по приводимому представлению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фесенко Е.Г., Филиппев В.С., Куприянов М.Ф. Однородный параметр, характеризующий деформацию перовскитной ячейки // Физика твердого тела. 1969. т.11. №2. с.466-471
2. Дробашева Т.И., Снежков В.И., Расторопов С.Б. Ионные расплавы поливольфрамов, - молибдатов щелочных металлов и их применение для выращивания кристаллов целевого назначения // Современные наукоёмкие технологии, 2011, №5, С.69-70
3. Дробашева Т.И., Спицын В.И. Вольфрамовые и молибденовые бронзы с двумя щелочными элементами // Оксидные бронзы: Сб. – М.: Наука, 1982. – С. 40–75.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.:Наука. 1987. с.20
5. Гуфан Ю.М., Ларин Е.С., Садков А.Н. Особенности распространения звука при симметрично-обусловленных изоструктурного фазовых переходах в сегнетоэластиках // Физика твердого тела. 2000. т.42. №2. с.329-336
6. Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. М.:Наука. 1982. 304с.
7. Джури Э. Инноры и устойчивость динамических систем. М.:Наука. 1979. 415с.
8. Гуфан Ю.М., Дмитриев В.П., Рошаль С.Б., Снежков В.И. Фазы Ландау в плотноупакованных структурах. Ростов-на-Дону. : Издательство РГУ. 1990. 253с.
9. Гуфан Ю.М., Ларин Е.С., Стрюков Б.Н. Теория фазовых диаграмм одноосных несобственных сегнетоэластиков // Известия РАН. Серия физическая. - 2001.- Т.65. - №8. – С.1102-1109
10. Гуфан Ю.М., Торгашев В.И. К теории длиннопериодических структур: Фазы Диммока // Физика твердого тела. 1981. т.23. с.1129-1135
11. Гуфан Ю.М., Ларин Е.С. Особые точки на фазовых диаграммах сегнетоэластиков // Известия АН СССР Серия физическая. 1979. т.43. с.1567-1685
12. Мощенко И.Н., Гуфан Ю.М., Снежков В.И. Теория реконструктивных фазовых переходов в суперионных проводниках AgI и CuBr // ФТТ, 1993.-Т.35.- N 8.-С.2086
13. Снежков В.И., Корабельников Г.Я., Богданов А.Е. Самоорганизация магнитных доменов // Международный журнал экспериментального образования, 2011, №7, С.26-27