

Последовательность структурных фазовых переходов в системах с четырехминимумным потенциалом

© Е.А. Шадчин

Институт физики Академии наук Украины,
252650 Киев, Украина

(Поступила в Редакцию 11 июня 1997 г.)

Рассматривается теория структурных фазовых переходов типа порядок–беспорядок в системах с четырехминимумным потенциалом. Показано, что рассматриваемая модель допускает обобщение известной модели Изинга в поперечном поле. Установлено также, что с понижением температуры могут реализоваться две либо три кристаллические фазы.

Наиболее изученными фазовыми переходами (ФП) типа порядок–беспорядок являются переходы, связанные с упорядочением c -иона (терминология взята из [1]) в двухъямном потенциале. При этом способ описания движения критического иона сводится к спиновому формализму с $q = 2$ (q — число эквивалентных положений c -иона). Однако, как показывает опыт, упорядочение c -иона может происходить в системах с $q > 2$, так что картина фазового перехода становится значительно сложнее. В частности, представляет особый интерес построение теории ФП типа порядок–беспорядок с $q = 4$. Теория данных переходов развита значительно меньше, чем теория для случаев когда $q = 2$, и представлена несколькими подходами.

Простейшими обобщениями модели Изинга на случай многоминимумных ФП являются модель локальных минимумов, развитая в [2] и примененная к сегнетоэлектрическому кристаллу BaTiO₉, а также модель решеточного газа [3] для двухкомпонентного спина $S_{x,y} = \pm 1$. Отметим, что как будет показано далее, эти модели представляют частный случай предлагаемой в данной работе теории.

В работах [4,5] на основе полуфеноменологического гамильтониана для кристалла в виде многокомпонентного твердого раствора замещения [6] рассматриваются сегнетоэлектрические ФП, обусловленные упорядочением тяжелых ионов в четырехминимумном потенциале. Это позволило получить последовательность нескольких ФП, соответствующих частичному упорядочению тяжелых ионов. Адекватность данной модели с точки зрения применимости ее для сегнетоэлектрических ФП в системах с многоминимумными потенциалами отнюдь не очевидна.

Одна из наиболее строго обоснованных моделей в теории структурных ФП представлена моделью Изинга в поперечном поле в сегнетоэлектрических водородсодержащих кристаллах [7] ($q = 2$). Отметим, что модель Изинга представляется предельной в случае, если частота туннелирования $\Omega \rightarrow 0$. Интересными представляются обобщение модели Изинга в поперечном поле на случай систем с четырехминимумными потенциалами и предельная теория для $\Omega \rightarrow 0$, которая, очевидно, и будет обобщением модели Изинга для рассматриваемой системы.

Это и составляет цель данной работы. Приложение этой модели не ограничено лишь сегнетоэлектрическими структурными фазовыми переходами.

Возможными объектами данных исследований могут стать кристаллы семейства Me^IMe^{II}BX₄. Например, для кристалла (NH₄)₂SO₄(NH₄)₂BeF₄ наблюдаемая совокупность ФП обусловлена частичным упорядочением тяжелых групп BX₄, движущихся в четырехминимумном потенциале, отвечающем высокосимметричной фазе кристалла. В качестве объектов исследований также могут рассматриваться кристаллы или металлы, на поверхности которых адсорбируются атомы газов или металлов (например, водород на поверхности вольфрама).

1. Гамильтониан модели

Структура модели такова: имеется набор плоскостей, в каждой из которых вполне упорядоченным образом расположены группы (узлы) из четырех одноямных потенциалов, природа которых для данной задачи не важна. В каждой из этих групп потенциалов расположен упорядочивающийся элемент (c -ион), который может двигаться в этом узле потенциалов, взаимодействуя с соседними элементами. Гамильтониан данной системы, очевидно, имеет вид

$$H = \sum_n H_n(\dot{r}_n, r_n) + \frac{1}{2} \sum_{n,m} W(R_n - R_m + r_n - r_m). \quad (1)$$

Здесь R_n — координата центра n -го узла потенциалов, r_n — координата c -иона, отсчитываемая от центра n -го узла, H_n — гамильтониан n -го узла, W_{nm} — взаимодействие соседних (n, m) c -ионов. Поскольку на один узел приходится один c -ион, результаты не зависят от статистики частиц.

Введем ортонормированное состояние c -иона $|k_n\rangle$ n -го узла k_n -й ямы, которому соответствует волновая функция $\langle r_n | k_n \rangle = \varphi(r_n - r_{kn})$, описывающая локализованное в k_n -й яме основное состояние c -иона. Нормальные собственные состояния гамильтониана H_n являются линейными комбинациями состояний $|k_n\rangle$

$$|\alpha_n\rangle = \frac{1}{2} \sum_{k_n=1}^4 \exp(i\pi\alpha_n k_n/2) |k_n\rangle, \quad \alpha_n = 0, 1, 2, 3. \quad (2)$$

Полнота системы $|\alpha_n\rangle$ следует из условия полноты для базисных состояний $|k_n\rangle$ и определения (2)

$$\sum_{k_n=1}^4 |k_n\rangle\langle k_n| = 1 \rightarrow \sum_{\alpha_n=0}^3 |\alpha_n\rangle\langle \alpha_n| = 1, \quad (3)$$

которое является приближенным, поскольку не учитывает возбужденных состояний n -го узла. Это возможно, если указанные состояния лежат значительно выше основного состояния. Поэтому рассматриваемые далее ФП следует отнести к низкотемпературным. Собственное состояние гамильтониана $H_0 = \sum_n H_n$ в этом случае определяется произведением соответствующих состояний

$$|0\rangle = \prod_{n=1}^N |\alpha_n\rangle,$$

где N — полное число узлов в системе. Переходя в (1) к операторной форме, опуская несложные, но громоздкие вычисления в приближении молекулярного поля и пренебрегая частотой туннелирования, окончательно получим

$$H = -ap_{\text{I}}Z_{\text{I}} - bp_{\text{II}}Z_{\text{II}}. \quad (4)$$

Здесь

$$a = \sum_n a_{nm}, \quad b = \sum_n b_{nm},$$

где

$$a_{nm} = \sum_{k_n k_m} W_{k_n k_m}^{k_n k_m} (R_n - R_m), \quad b_{nm} = \sum_{k_n k_m} W_{k_n k_m}^{k_n k_m \pm 1} (R_n - R_m),$$

$$p_{\text{I,II}} = \text{Sp} \{ \rho Z_{\text{I,II}} \} - \quad (5)$$

параметры порядка, характеризующие систему

$$Z_{\text{I}} = \begin{pmatrix} \sigma_z & 0 \\ 0 & \sigma_z \end{pmatrix}, \quad Z_{\text{II}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \hat{1} + \sigma_z & 0 \\ 0 & -\hat{1} - \sigma_z \end{pmatrix},$$

σ_z — двухрядная матрица Паули. Можно показать, что $|a| \gg |b|$ (данное обстоятельство является важным для анализа последовательности ФП).

Из условия минимизации свободной энергии $\partial F / \partial p_{\text{I,II}} = 0$ можно получить систему уравнений для параметров порядка

$$p_{\text{I}} = \frac{\text{ch}(bp_{\text{II}}/T) - \exp(-2ap_{\text{I}}/T)}{\text{ch}(bp_{\text{II}}/T) + \exp(-2ap_{\text{I}}/T)}, \quad (6)$$

$$p_{\text{II}} = \frac{\text{sh}(bp_{\text{II}}/T)}{\text{ch}(bp_{\text{II}}/T) + \exp(-2ap_{\text{I}}/T)}. \quad (7)$$

Здесь уместно привести наиболее близкую к рассматриваемой задаче модель локальных минимумов, предложенную в [3]. Согласно этой модели, минимумы потенциалов попарно расположены на осях симметрии, характеризуемых индексом j . Эта модель была применена к сегнетоэлектрическому переходу в кристалле

BaTiO_9 , в котором ион Ti^{4+} может смещаться в результате упорядочения вдоль осей j . Система уравнений для параметров порядка η_j имеет вид [8]

$$\eta_j = \text{sh} a_j \eta_j / \sum_{j=1}^3 \text{ch} a_j \eta_j$$

и является частным случаем рассматриваемой здесь модели в том случае, когда $b = 0$. Учитывая, что четырехрядная матрица Z_{I} в этом случае представима в виде прямой суммы матриц $Z_{\text{I}} = \sigma_2 \oplus \sigma_2$, можно показать, что уравнение (5) при $b = 0$ распадается на систему уравнений для η_j (в нашем случае $j = 1, 2$), причем $p_{\text{I}} = \eta_1 + \eta_2$. Таким образом, представленная здесь модель даже в случае пренебрежения процессами туннелирования является обобщением модели локальных минимумов.

Рассмотрим подробно систему уравнений (6); (7). Прежде всего видно, что имеется решение $p_{\text{I}} = p_{\text{II}} = 0$. Это соответствует случаю полностью разупорядоченного состояния (парафазе α). Кроме того, видно, что при $T \rightarrow 0$ параметры порядка $p_{\text{I,II}} \rightarrow 1$. Далее из (5) следует, что если $p_{\text{II}} = 0$, то обязательно и $p_{\text{I}} = 0$. Таким образом, вначале с понижением температуры обязательно реализуется фаза с частичным упорядочением $p_{\text{II}} = 0$, $p_{\text{I}} \neq 0$ (β -фаза). Полагая в (6) $p_{\text{II}} = 0$, получим известную корневую температурную зависимость параметра порядка вблизи температуры первого ФП $T_{c1} = a$

$$p_{\text{I}} = \text{th} \frac{ap_{\text{I}}}{T}. \quad (8)$$

Температура второго ФП определяется из уравнения (6) при условии, что $p_{\text{II}} \sim 0$ (начало новой γ -фазы), следующим образом:

$$T_{c\text{II}} = \frac{b}{1 + \exp[-2ap_{\text{I}}(b)/b]}, \quad a \gg b.$$

Температурная зависимость параметра порядка p_{II} также имеет корневую температурную зависимость, но более плавную по сравнению с (7). Температурная зависимость энтропии $S(T)$ системы определяется следующим образом:

$$S(T) = \ln \left\{ 2 \left[\exp(ap_{\text{I}}/T) \text{ch}(bp_{\text{II}}/T) + \exp(-ap_{\text{I}}/T) \right] \right\} - ap_{\text{I}}^2/T - bp_{\text{II}}^2/T.$$

Легко показать, что скачок энтропии ΔS_2 , соответствующий второму ФП, больше, чем скачок энтропии, соответствующий первому ФП. Это означает, что при понижении температуры до $T_{c\text{II}}$ степень разупорядоченности остается выше $\ln 2$. Полученный результат согласуется с экспериментальными данными работ [5,8]. Температурная зависимость теплоемкости c имеет обычную сингулярность $c \sim |T - T_{c1}|^{-1/2}$ при температурах ФП.

2. Температурная зависимость чисел заполнения

Для получения более детальной картины ФП рассмотрим температурную зависимость чисел заполнения каждой из k ям. Для этого предположим, что взаимодействие не меняет общего числа состояний (2), а изменяется лишь степень их заполнения. Таким образом, (2) обобщается на случай, когда состояние $|\alpha\rangle$ представляет собой собственное состояние полного гамильтониана (индекс n опущен, поскольку в рамках приближения молекулярного поля задача сведена к одночастичной)

$$|\alpha\rangle = \sum_{k=1}^4 a_k(\alpha)|k\rangle, \quad \alpha = 0, 1, 2, 3.$$

Говоря иначе, $|\alpha\rangle$ теперь представляет собой совокупность состояний одного узла. Причем здесь в общем случае $|a_k(\alpha)|^2 \neq 1/4$ и по определению

$$n_k = \text{Sp} \{ \rho n_k \} = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha\alpha} |a_k(\alpha)|^2.$$

Найдем значение p_I , которое выражено через число заполнения n_k . Используя условия полноты системы $|k\rangle$ (3) и определение параметра порядка (5), получим

$$\begin{aligned} p_I &= \sum_{\alpha, k} \rho_{\alpha\alpha} \langle \alpha | k \rangle \langle k | Z_I | k \rangle \langle k | \alpha \rangle \\ &= \sum_{\alpha, k} \rho_{\alpha\alpha} (|a_1(\alpha)|^2 - |a_2(\alpha)|^2 + |a_3(\alpha)|^2 - |a_4(\alpha)|^2) \\ &= n_1 - n_2 + n_3 - n_4. \end{aligned}$$

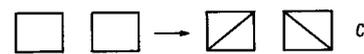
Аналогично получим $p_{II} = n_1 - n_9$.

Из данной системы, а также учитывая условие нормировки, получим

$$n_1 = \frac{1}{4} + p_I/4 + p_{II}/4, \quad n_3 = \frac{1}{4} + p_I/4 - p_{II}/4, \quad (9)$$

$$n_2 = n_4 = \frac{1}{4} - p_I/4. \quad (10)$$

Видно, что в случае, когда константы a и b гамильтониана (4) положительны, с понижением температуры может реализоваться последовательность ФП, схема которых приведена на рисунке, *a*. Согласно (9), (10), в β -фазе $n_1 = n_9 = (1/4)(1+p_I)$, $n_2 = n_4 = (1/4)(1-p_I)$, что соответствует корневым зависимостям для роста чисел заполнения $n_{1,9}$ и $n_{2,4}$. Ниже $T_{\text{СП}}$ реализуется γ -фаза, в которой $n_{2,9,4} \rightarrow 0$, а $n_1 \rightarrow 1$. В случае когда $a > 0$, $b < 0$, второй ФП происходит с удвоением постоянной решетки (см. рисунок, *b*). Для $a < 0$ существует единственная возможность, при которой $b = 0$, поскольку только в этом случае может реализовываться "антиупорядоченная" фаза (рисунок, *c*). Линейная зависимость чисел заполнения (8), (9) как функции параметра порядка



a) Схема ФП с понижением температуры от фазы α к β - и γ -фазе для $a, b > 0$. *b*) Схема ФП от фазы α к β - и γ -фазе для $a > 0$, $b < 0$. В γ -фазе происходит удвоение постоянной решетки. *c*) Схема ФП для $a < 0$, $b = 0$. β — "антиупорядоченная" фаза.

совпадает с соответствующей зависимостью, показанной [5], хотя полученные нами температурные зависимости чисел заполнения несколько ниже по сравнению с приведенными в [5], так как система уравнений (6) и (7) для параметров порядка отличается от соответствующей системы в [5].

Для детального численного анализа необходимо иметь экспериментальные данные для соответствующей системы. Причем, поскольку в теории имеются две константы, необходимо знать две температуры ФП. Однако даже для такой простой системы, как сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, о которой известно, что она испытывает два ФП (имеются три фазы), из эксперимента следует, что существует одна (более низкая) температура ФП. Известна также работа [9], в которой для кристалла NH_4HSO_4 определены две температуры ФП. Однако здесь отсутствуют данные о механизме упорядочения критического иона и структуре потенциала.

В заключение отметим, что рассмотренный в работе метод описания системы взаимодействующих частиц в четырехминимумном потенциале позволяет также использовать данный подход в случаях $q = 3$, $q > 4$.

Список литературы

- [1] В.Г. Вакс. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектричества. Наука, М. (1973).
- [2] W.P. Mason, B.T. Matthias. Phys. Rev. **74**, 1662 (1948).
- [3] A.A. Chumak, A.A. Tarasenko. Surface Sci. **91**, 2, 694 (1980).
- [4] Д.Х. Блат, В.И. Зиненко. ФТТ **21**, 4, 1009 (1979).
- [5] В.И. Зиненко, Д.Х. Блат. ФТТ **22**, 1, 184 (1980).
- [6] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974).
- [7] Смоленский Г.А., Боков В.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Л. (1971).
- [8] Ф. Иона, Д. Ширане. Сегнетоэлектрические кристаллы. Мир, М. (1965).
- [9] А.И. Баранов, Е.Г. Понятовский, В.В. Свиницын, Р.М. Федосюк, Л.А. Шувалов. Кристаллография **30**, 6, 1121 (1985).