Физика низких температур, 1997, т. 23, № 8, с. 880–883

Исследование явлений на поверхности при ферроэластическом фазовом переходе в полуограниченном кристалле

Н. М. Лавриненко

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины, Украина, 340114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72
E-mail: lavr@host.dipt.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 19 декабря 1996 г., после переработки 30 января 1997 г.

Изучаются поверхностные явления при ферроэластическом фазовом переходе в полуограниченном кристалле тетрагональной симметрии. Показано, что стрикционная связь параметра порядка с деформацией решетки приводит к появлению в точке поверхностного фазового перехода пространственно-модулированной структуры с конечным значением волнового вектора. Поверхностный фазовый переход происходит всегда раньше, чем ферроэластический фазовый переход в объеме.

Вивчаються поверхневі явища при фероеластичному фазовому переході в напівобмеженому кристалі тетрагональної симетрії. Виявлено, що стрикційний зв'язок параметра порядку з деформацією гратки приводить до появи в точці поверхневого фазового переходу просторово-модульованої структури з кінцевим значенням хвильового вектора. Поверхневий фазовий перехід відбувається завжди раніше за фероеластичний фазовий перехід в об'ємі.

PACS: **75.30.-m**, 05.70.Fh, **75.80.+q**

В последние годы внимание исследователей все чаще привлекает изучение роли поверхности при фазовых переходах в магнитных материалах. Впервые возможность существования поверхностной магнитной анизотропии показана в работе [1]. В 1970 г. теоретически предсказано, что при определенных условиях поверхность магнитных кристаллов может иметь намагниченность при температурах выше температуры Кюри (см. [2]). При этом происходящий в объеме магнитного кристалла ориентационный фазовый переход сопровождается переориентацией магнитных моментов на поверхности. Отличие поверхностных сил от объемных приводит к неоднородности параметра порядка и влияет на температуру фазового перехода. Впервые существование поверхностного «переходного» слоя со свойствами, отличающимися от свойств объема, нашло свое экспериментальное подтверждение в [3]. Такая сравнительно простая картина фазового перехода оправдана лишь в случае, когда намагниченность и на поверхности и в глубине образца параллельна поверхности, что исключает из рассмотрения влияние дальнодействующих диполь–дипольных сил, т.е. полей размагничивания. В противном случае поверхность приводит к установлению полосовой доменной структуры [4,5]. Аналогичная картина возникает также и при учете дальнодействующих упругих сил [6,7], т.е. стрикционная связь параметра порядка с деформацией решетки приводит к появлению в точке ферроэластичного фазового перехода пространственно-модулированной в плоскости структуры. В [7] рассмотрена плоскопараллельная пластина, в которой происходит ферроэластический фазовый переход, а поверхность учитывается с помощью граничных условий — свободные упругие граничные условия и параметр порядка не закреплен. При определенных условиях стрикционная связь параметра порядка с деформацией решетки приводит вместо однородной фазы в точке перехода к появлению пространственно-модулированной структуры, волновой вектор которой зависит как от толщины пластины, так и от константы взаимодействия параметра порядка с упругой деформацией. Возможность поверхностного фазового перехода в [7] не рассмотрена. С физической точки зрения интересна ситуация, когда как в объеме кристалла, так и на поверхности возможен ферроэластический фазовый переход. Возникает ли при этом конкуренция объемных и поверхностных феноменологических констант (взаимодействий), какова температура поверхностного фазового перехода, происходит ли разбиение системы на домены — изучению этих вопросов и посвящена настоящая работа.

Собственным ферроэластическим называется такой фазовый переход, параметр порядка которого линейно связан с неизоморфной стрикцией, т.е. с макроскопическими деформациями кристаллической решетки. Эта связь в значительной мере определяет особенности критического поведения системы в самом широком смысле [8–11] и не зависит от микроскопической реализации параметра порядка. Поскольку в точке фазового перехода возрастают лишь длинноволновые флуктуации характерного параметра, свободную энергию можно записать в приближении сплошной среды. Для определенности будем рассматривать полуограниченный кристалл тетрагональной симметрии, занимающий область $z \le 0$, для которого существует линейная связь параметра порядка η с упругой деформацией $(u_{xx} - u_{yy})$.

В отсутствие внешних полей разложение для свободной энергии по степеням параметра порядка η и тензора деформаций $u_{ik} = (u_{i,k} + u_{k,i})/2$ при ферроэластическом фазовом переходе имеет структуру

$$F_v = \int d^3x \left[A\eta^2 + B\eta^4 + \alpha(\nabla\eta)^2 + \lambda_v\eta(u_{xx} - u_{yy}) + f_y\right], \tag{1}$$

где плотность упругой энергии f_y имеет вид

$$f_y = \frac{1}{2} C_{11}\left(u_{xx}^2 + u_{yy}^2\right) + \frac{1}{2} C_{33}u_{zz}^2 + C_{13}u_{zz}\left(u_{xx} + u_{yy}\right) + C_{12}u_{xx}u_{yy} + 2C_{66}u_{xy}^2 + 2C_{44}\left(u_{xz}^2 + u_{yz}^2\right). \tag{2}$$

Полная свободная энергия системы наряду с объемной частью F_v (1) содержит также поверхностную свободную энергию $F = F_v + F_s$, где

$$F_s = \sum_{z\in s}\left[a\eta^2 + g(\nabla\eta)^2 + \lambda_s\eta(u_{xx} - u_{yy})\right]. \tag{3}$$

В глубине кристалла ($z \to -\infty$) роль градиента не существенна, и решение уравнений равновесия для параметра порядка и упругих деформаций имеет такой же вид, как и в безграничной среде:

$$\overset{0}{u}_{xx} - \overset{0}{u}_{yy} = -\lambda_v\overset{0}{\eta}/C\ , \quad \overset{0}{\eta}{}^2 = -A^*/2B\ ,$$
$$C = (C_{11} - C_{22})/2\ , \quad A^* = A - \lambda_v^2/2C < 0\ . \tag{4}$$

Точка ферроэластического фазового перехода в объеме определяется соотношением

$$A_c = A'\tau_c = \lambda_v^2/2C\ , \quad \tau = (T - T_{c0})/T_{c0} \tag{5}$$

(T_{c0} — температура перехода в не взаимодействующей с деформациями решетки системе: $u_{xx} - u_{yy} = 0$).

Вычислим среднеквадратичную флуктуацию параметра порядка на поверхности кристалла, что позволит установить особенности поверхностного фазового перехода, а также его температуру. При вычислении вероятности флуктуации рассмотрим наиболее полное равновесие, т.е. найдем наименьшее значение термодинамического потенциала. Очевидно, что это условие выполняется, если флуктуации параметра порядка и векторов смещений в объеме равновесны. Используя условия равновесия в объеме

$$2A\eta + 4B\eta^3 + \lambda_v\,(u_{xx} - u_{yy}) - 2\alpha\Delta\eta = 0\ ,$$
$$\frac{\partial\sigma_{ik}}{\partial x_k} = 0 \quad (i,\ k = x,\ y,\ z) \tag{6}$$

($\sigma_{ik} = \partial F_v/\partial u_{ik}$ — объемный тензор напряжений), преобразуем (1)–(3) к виду

$$F_s = \sum_{z\in s}\left[a\eta^2 + g(\nabla\eta)^2 + \lambda_s\eta(u_{xx} - u_{yy}) + \frac{1}{2}\,\sigma_{iz}u_i + 2\eta\eta'\alpha\right], \tag{7}$$

где штрихом здесь и далее обозначается дифференцирование по координате нормальной к поверхности. Необходимо подчеркнуть, что объемные уравнения равновесия (6) должны быть справедливы всюду в объеме вплоть до поверхности, в противном случае флуктуации физических величин не будут равновесными.

Если флуктуирующие величины соответствуют плоским синусоидальным волнам в плоскости XY

$$u_i(x, y, z) = \exp\,(i(k_1x + k_2y))\; u_i(k_1\,,\, k_2\,,\, z)\;,$$

$$\eta(x, y, z) = \exp\,(i(k_1x + k_2y))\; \eta(k_1\,,\, k_2\,,\, z)\;,$$

$$k_1^2 + k_2^2 = k^2\;,\quad i = x, y, z\;,$$

то уравнения (6) принимают вид

$$C_{44}u_x'' + ik_1C_{44}^*u_z' = -ik_1\lambda_v\eta + (C_{11}k_1^2 + C_{66}k_2^2)\,u_x + {}$$
$$+ k_1k_2(C_{66} + C_{12})\,u_y\;;$$

$$C_{44}u_y'' + ik_2C_{44}^*u_z' = ik_2\lambda_v\eta + k_1k_2(C_{66} + C_{12})\,u_x + {}$$
$$+ (C_{11}k_2^2 + C_{66}k_1^2)\,u_y\;; \tag{8}$$

$$C_{33}u_z'' + C_{44}^*(ik_1u_x' + ik_2u_y') = C_{44}k^2u_z\;;$$

$$\eta'' = \frac{A_k}{\alpha}\,\eta + \frac{\lambda_v}{2\alpha}\,(ik_1u_x - ik_2u_y)\;,$$

где $C_{44}^* = C_{44} + C_{13}$; $A_k = A + 6B\overset{0}{\eta}{}^2 + \alpha k^2$. Решая объемные уравнения равновесия (8), можно найти входящие в (7) неизвестные производные η', u_i' $(i = x, y, z)$ при $z = 0$ через параметр порядка η и смещения u_i $(i = x, y, z)$ при $z = 0$:

$$u_x' = a_{11}u_x + a_{12}u_y + ik_1Du_z - ik_1E\eta\;;$$

$$u_y' = a_{12}u_x + a_{22}u_y + ik_2Du_z + ik_2E\eta\;;$$

$$u_z' = \left(\frac{C_{11}}{C_{33}}\right)^{1/2} D(ik_1u_x + ik_2u_y) + a_{33}u_z + a_{34}\eta\;; \tag{9}$$

$$\eta' = E\,\frac{C_{44}}{2\alpha}\,(ik_1u_x - ik_2u_y) + a_{34}\,\frac{C_{33}}{2\alpha}\,u_z + a_{44}\eta\;,$$

где

$$a_{11} = \frac{b_1k_2^2}{k^2} + \frac{b_2k_1^2}{k^2}\;;\quad a_{22} = \frac{b_1k_1^2}{k^2} + \frac{b_2k_2^2}{k^2}\;;$$

$$a_{12} = \frac{k_1k_2(b_2 - b_1)}{k^2}\;;\quad b_2 = k\left(\frac{C_{11}}{C_{44}}\,(1 - D^2)\right)^{1/2}\;; \tag{10}$$

$$b_1 = k\left(\frac{C_{66}}{C_{44}}\right)^{1/2}\;;\quad a_{33} = k\left(\frac{C_{44}}{C_{33}}\,(1 - D^2)\right)^{1/2}\;;$$

$$a_{34} = \frac{k_2^2 - k_1^2}{k^2}\,\frac{C_{44}E}{D(C_{11}C_{33})^{1/2}}\,(b_2 - b_1)\;;$$

$$a_{44} = (A_k/\alpha)^{1/2}\;;\quad D = -\,\frac{C_{44}^*}{C_{44} + (C_{11}C_{33})^{1/2}}\;;$$

$$E = \frac{\lambda_v}{C_{44}}\left[(A_k/\alpha)^{1/2} + k(C_{66}/C_{44})^{1/2}\right]^{-1}.$$

Здесь важно отметить, что поверхностная энергия является функцией одних лишь η, u_i $(i = x, y, z)$ только при условии выполнения объемных уравнений равновесия (8). В противном случае прилегающий к поверхности объем кристалла и, следовательно, сама поверхность не являются равновесными.

Минимизируя поверхностную энергию (7) по векторам смещений $u_i(k)$ при заданных значениях $\eta(k)$, получаем

$$F_s = \int d^2k\left(a + gk^2 + 2\alpha a_{44} + \nabla f/2\right)|\eta(k)|^2\;, \tag{11}$$

где отрицательная по величине и линейная по волновому вектору добавка ∇f в (11) имеет вид

$$\nabla f = -C_{33}a_{33}\left(\frac{3a_{34}}{2a_{33}}\right)^2 -$$
$$-\,\frac{k_1^2\lambda_+^2A_{22} + k_2^2\lambda_-^2A_{11} + 2k_1k_2\lambda_+\lambda_-A_{12}}{A_{11}A_{22} - A_{12}^2}\,. \tag{12}$$

Величины $A_{\alpha\beta}$ $(\alpha, \beta = 1, 2)$ определяются соотношением

$$A_{\alpha\beta} = C_{44}a_{\alpha\beta} - \frac{k_\alpha k_\beta C_{44}^2(1 + D)^2}{C_{33}a_{33}}\;, \tag{13}$$

а $\lambda_\pm$ представляют собой линейную комбинацию поверхностного и объемного коэффициентов «магнитострикции»:

$$\lambda_\pm = \lambda_s + \frac{3C_{44}E}{2} \pm \frac{C_{44}(1 + D)3a_{34}}{2a_{33}}\;, \tag{14}$$

зависящую как от направления волнового вектора (через a_{34}), так и от температуры (через E). Наличие добавки ∇f в (11) полностью обусловлено действием дальнодействующих упругих сил. Причем ∇f отлична от нуля также и в двух предельных случаях:

1) в объеме кристалла происходит ферроэластический фазовый переход $\lambda_v \neq 0$, а на поверхности — фазовый переход порядок–беспорядок $\lambda_s = 0$;

2) в объеме кристалла происходит обычный переход типа порядок–беспорядок $\lambda_v = 0$, а на

поверхности — ферроэластический фазовый переход $\lambda_s \neq 0$.

Следовательно, учет стрикционных эффектов приводит к тому, что в точке поверхностного фазового перехода всегда возникает фаза с пространственно-модулированным параметром порядка, характеризуемая конечным значением волнового вектора.

Легко заметить, что ∇f отлична от нуля при любых направлениях волнового вектора, а минимальное значение принимает при $k_1^2 = k_2^2$:

$$\nabla f = -k\left(\lambda_s + \frac{3}{2}\lambda_v (\alpha/A)^{1/2}\right)^2/(C_{66}C_{44})^{1/2} .$$

Таким образом, в отличие от безграничного кристалла в рассматриваемой системе нет направлений волновых векторов, для которых существуют аномальные флуктуации параметра порядка, а следовательно, нет и соответствующих им смягчающихся мод [12]. Теория Ландау вполне адекватно описывает такой фазовый переход.

Температура поверхностного фазового перехода определяется из условия

$$a + 2\alpha a_{44} = 0 . \qquad (15)$$

Соотношение (15) выполняется лишь в случае, когда коэффициент a в поверхностной энергии отрицателен, т.е. поверхность способствует образованию упорядоченной фазы. Температуру поверхностного фазового перехода можно найти из формулы $a^2 = 4\alpha A_s = 4\alpha A'\tau_s$. Учитывая (4), (10), при $A^* > 0$ из (15) получаем

$$\frac{a^2}{4\alpha} - \frac{\lambda_v^2}{2C} = A_s^* = A' \frac{T_s - T_c}{T_{c0}} > 0 , \qquad (16)$$

т.е. поверхностный фазовый переход происходит всегда раньше, чем фазовый переход в объеме. При $a^2/4\alpha = \lambda_v^2/2C$ температуры поверхностного и объемного фазовых переходов совпадают и по терминологии [2,13] происходит «специальный» фазовый переход.

В отличие от фазового перехода типа порядок–беспорядок, когда «специальный» фазовый переход характеризуется соотношением $a = 0$ [2], при ферроэластическом фазовом переходе происходит сдвиг точки «специального» фазового перехода. Интересно заметить, что этот сдвиг $\lambda_v^2/2C$ полностью определяется объемными константами и совпадает с щелью в спектре колебаний параметра порядка безграничного образца.

Таким образом, в полуограниченном кристалле, в котором возможен ферроэластический фазовый переход, как в объеме кристалла, так и на поверхности из-за стрикционной связи параметра порядка с деформацией решетки при температуре выше температуры фазового перехода в объеме всегда в начале происходит поверхностный фазовый переход, приводящий к возникновению пространственно-модулированной структуры, характеризуемой конечным значением волнового вектора k_0 . Величина k_0 определяется линейной комбинацией констант взаимодействия параметра порядка с деформациями решетки на поверхности и в объеме кристалла. Феноменологический подход к задаче о фазовом переходе в данном случае справедлив во всей области температур, так как в системе нет направлений волновых векторов, для которых существуют аномальные (критические) флуктуации параметра порядка.

1. L. J. Neel, *Phys. Radium* **15**, 225 (1954).
2. М. И. Каганов, А. В. Чубуков, *Магнитные переходы на поверхности* в сб.: *Магнитные свойства кристаллических и аморфных сред*, Наука, Новосибирск (1989).
3. Г. С. Кринчак, В. Е. Зубов, *ЖЭТФ* **69**, 707 (1975).
4. Ю. И. Беспятных, И. Е. Дикштейн, В. В. Тарасенко, *ФТТ* **22**, 3335 (1980).
5. А. В. Чубуков, *ФТТ* **24**, 2465 (1982).
6. А. Ф. Андреев, *Письма в ЖЭТФ* **32**, 654 (1980).
7. Н. М. Лавриненко, *ФНТ* **22**, 1132 (1996).
8. R. Folk, H. Iro, and F. Shwable, *Phys. Lett.* **A57**, 112 (1976).
9. F. Shwable, *J. Stat. Phys.* **39**, 719 (1985).
10. А. П. Леванюк, А. А. Собянин, *Письма в ЖЭТФ* **11**, 540 (1970).
11. И. М. Витебский, А. С. Зельцер, Н. М. Лавриненко, *УФЖ* **33**, 892 (1988).
12. V. G. Bar'yakhtar, I. M. Vitebskii, N. M. Lavrinenko, and V. L. Sobolev, *J. Phys: Cond. Matt.* **2**, 2579 (1990).
13. A. J. Bray and M. A. Moore, *J. Phys.* **A10**, 1927 (1977).

Studies of surface phenomena during ferroelastic phase transition in half-bounded crystal

N. M. Lavrinenko

The surface phenomena observed at the ferroelastic phase transition in a half-bounded tetragonal crystal are discussed. It is shown that the striction coupling between the order parameter and the lattice deformation induces a spatially modulated structure with a finite wave vector at the point of the surface phase transition. The surface phase transition always occurs earlier than the ferroelastic phase transition in the bulk crystal.