УДК 537.226

ВЛИЯНИЕ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ НА РОД ПОВЕРХНОСТНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

А.А.Лужков

Рассмотрено влияние нелинейной добавки в граничные условия хдля параметра порядка на род поверхностного фазового перехода в случае, когда в безграничном объеме реализовался бы переход первого рода.

При рассмотрении фазовых переходов (ФП) в ограниченных системах типа пленок или полупространств исходят из свободной энергии на единицу площади следующего вида [1–6]:

$$F = F_B(P) + F_S(P). \tag{1}$$

Здесь F_B — универсальная объемная часть, определяемая симметрией параметра порядка P без учета границ и являющаяся функционалом от P_z, где z — координата в направлении, перпендикулярном поверхности. F_S зависит только от граничного значения P, причем вид F_S задается симметрией поверхности. Во многих случаях она такова, что F_S начинается с членов, квадратичных по параметру порядка [7], это и будет предполагаться в дальнейшем.

Мы будем рассматривать простую модель, в которой F_B имеет вид

$$F_B = \int dz \left\{ (dP/dz)^2 + F_0(P) \right\},$$

$$F_0 = A_2 P^2 + A_4 P^4 + A_6 P^6 + \ldots, \tag{2}$$

где интеграл берется от $-L$ до L для пленки, и от 0 до $+\infty$ для полупространства. При написании F_S, как правило, ограничиваются низшим квадратичным по параметру порядка членом не только для ФП второго рода, но и для ФП первого рода (см., например, [1–3]). Некоторые аспекты влияния высших членов в разложении для F_S на мультикритическое поведение анализировались в работе [4] в основном для поверхностей, индуцирующих неупорядоченную фазу в упорядоченный объем при повышении температуры. В настоящей работе мы изучим альтернативный случай, когда поверхность способствует образованию упорядоченной фазы, а F_B отвечает ФП первого рода. Рассмотрим F_S следующего вида:

$$F_S = \sum_{z \in S} \left[\alpha_2 P^2 + \alpha_4 P^4 + \ldots \right], \qquad \alpha_4 > 0, \tag{3}$$

где суммирование идет по граничным значениям z, т. е. $z = \pm L$ для пленки и $z = 0$ для полупространства. Мы покажем, что в зависимости от величины α_4 возможен поверхностный переход второго рода при температуре выше температуры ФП первого рода в объеме образца.

В принципе A_n, α_n являются произвольными феноменологическими параметрами, причем, как обычно, будем считать, что от температуры (или давления, или другой переменной) зависит только параметр $A_2(T)$, который предполагается монотонновозрастающей функцией температуры. Применимость градиентного приближения при описании поверхностных ФП подробно обсуждалась в [1], где показано, что оно является оправданным по крайней мере вблизи трикритической точки. Аналогично может быть обосновано и разложение (3).

В рамках той или иной микроскопической модели можно установить связь между параметрами A_n и α_n. Рассмотрим, например, простейшее обобщение классической ограниченной системы, которую традиционно используют при описании ФП в пленках. Пусть модель Изинга на кубической решетке с постоянной a ограничена поперек оси Z плоскостями $z = \pm L$ так, что на толщине пленки укладывается $N = (2L/a) + 1$ атомных плоскостей. Учтем также сжимаемость пленки вдоль оси Z, считая, что продольные константы связи зависят от смещения узлов u_z по оси Z, и пренебрежем сжимаемостью в поперечном направлении. В пределе бесконечно протяженной пленки возможны только смещения атомных плоскостей как целого вдоль оси Z параллельно самим себе. На основании вышесказанного гамильтониан модели запишем в виде

$$H/(kT) = -\sum_{\mathbf{x},\mathbf{y}} \mu(\mathbf{x}) K(\mathbf{x};\mathbf{y}) \mu(\mathbf{y}) + S\left(\frac{c}{2}\right) \sum_{z,z'} u_{zz'}^2, \tag{4}$$

где $\mu = \pm 1$, $\mathbf{x} = (\boldsymbol{\rho}, z)$, $K(\mathbf{x};\mathbf{y})$ отлично от нуля только для ближайших соседей, для которых

$$2K(\boldsymbol{\rho}, z;\ \boldsymbol{\rho}', z) = K\left[1 + D(\delta_{Lz} + \delta_{-Lz})\right],$$

$$2K(\boldsymbol{\rho}, z;\ \boldsymbol{\rho}, z') = K + q u_{zz'}, \quad u_{zz'} = \frac{u_z - u_{z'}}{z - z'}, \quad |z - z'| = a, \tag{5}$$

где величина D — поверхностная добавка к константе связи, S — площадь поверхности пленки, остальные обозначения стандартны. Сумма по z, z' в (4) идет по всем $N-1$ независимым связям вдоль оси Z. При вычислении любой термодинамической величины усреднение по упругим переменным сводится к вычислению $N-1$ независимых гауссовых интегралов и может быть проделано явно. Интегрируя по $u_{zz'}$ и используя (4), (5), получаем эффективный гамильтониан, зависящий только от μ.

Обозначая через m термодинамическое среднее от μ и, учитывая трансляционную инвариантность в пределе $S \to \infty$, имеем для m уравнение среднего поля

$$m_i = \operatorname{th}\left\{\sum_j K_{ij} m_j + \nu m_i \left[m_{i+1}^2 (1 - \delta_{iN}) + m_{i-1}^2 (1 - \delta_{i1})\right]\right\}, \tag{6}$$

где индекс i нумерует атомные плоскости ($z = a(i-1) - L$), $1 \leqslant i, j \leqslant N$, $\nu = q^2/c$. Обменная константа K_{ij} принимает следующие значения:

$$K_{ij} = K, \ |i-j| = 1; \qquad K_{ii} = 4K\left[1 + D(\delta_{i1} + \delta_{iN})\right], \tag{7}$$

причем $K_{ij} = 0$, если $|k-j| > 1$, а также $j < 0$ или $j > N$.

Разлагая (6) в ряд по m_i, получаем систему уравнений, которая в континуальном приближении эквивалентна уравнениям, определяющим минимум функционала (1). При этом граничные условия, как обычно, получают, добавляя в систему фиктивные нулевой и $N+1$ слои. Параметр порядка m_0 на нулевом слое (и аналогично для m_{N+1}) определяется так, чтобы аргумент th в уравнении для m_1 имел бы тот же вид, что и фигурная скобка в (6) для внутренних слоев, но при этом тождественно совпадал с исходным. Вытекающая отсюда связь m_0 и m_1 в континуальном приближении дает искомые граничные условия, определяющие (3).

Окончательно для модели (4), (5) получаем следующий вид параметров α_n, A_n с точностью до общего множителя, нормирующего коэффициент перед квадратом производной в (2):

$$A_2 = 1 - 6K, \quad A_4 = 36K^3 - \nu, \quad A_6 = 24K^2\left[\nu - (2/5)36K^3\right],$$

$$\alpha_2 = (1-4D)Ka, \quad 2\alpha_4 = a\nu \quad (\alpha_n = 0, \ n > 4). \tag{8}$$

Для рассматриваемого нами случая ФП первого рода $A_4 < 0$ при этом автоматически $A_6 > 0$, $\alpha_4 > 0$. Переход начинается с поверхности, если $\alpha_2 < 0$, т. е. $D > 1/4$.

Из (2), (3) получаем уравнения, определяющие нетривиальный экстремум F:

$$(dP/dz)^2 = F_0(P) + G, \tag{9}$$

причем для пленки

$$\left[F_S'(P) \pm 2(dP/dz)\right]_{z=\pm L} = 0, \tag{10}$$

а для полупространства

$$P(z \to \infty) = P_0; \quad F_S'(P) = 2dP/dz, \quad z = 0, \tag{11}$$

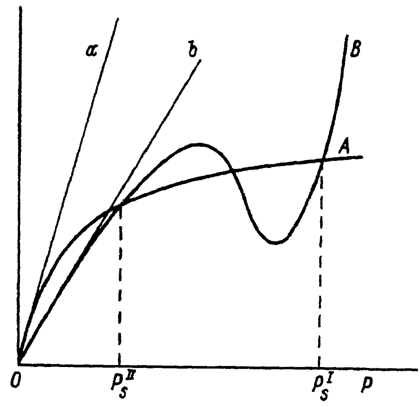
где константа G определяется граничными условиями (10), (11); P_0 — абсолютный минимум F_0. Здесь и в дальнейшем штрихом обозначается производная по P.

Рассмотрим сначала более простой случай полупространства. Тогда при температурах выше температуры T_B^{I} ФП первого рода в объеме образца, очевидно, $P_0 = 0$, откуда для экстремума (1) непосредственно следует

$$2\left[F_0(P_S)\right]^{1/2} + F_S'(P_S) = 0, \quad z = \int\limits_P^{P_S} d\tilde{P} \Big/ \left[F_0(\tilde{P})\right]^{1/2}, \tag{12}$$

Поверхностные ФП в полупространстве.

Кривая A есть $F_S'(P)$, кривая B — $2[F_0(P)]^{1/2}$. Точки пересечения кривых A и B отвечают допустимым значениям параметра порядка на поверхности; P_S^{II} соответствует ФП второго рода, а P_S^{I} — первого рода. Площадь под кривой B минус площадь под кривой A, взятые до какой-либо точки пересечения, дают изменение свободной энергии при соответствующем ФП. Уравнение касательной a есть $2|\alpha_2|P$, а касательной b — $2[A_2(T)]^{1/2}P$.



где $P_S \equiv P\ (z=0)$. Подставляя (12) в (1)–(3), имеем

$$F = \int_0^{P_S} dP \left\{ 2\left[F_0(P)\right]^{1/2} + F_S'(P) \right\}. \tag{13}$$

Качественный анализ влияния нелинейных членов в F_S удобно провести графическим способом. На рисунке изображено графическое решение первого уравнения (12). Точки пересечения кривых $2F_0^{1/2}$ и $-F_S'$ дают корни этого уравнения. Температурам фазовых переходов отвечают такие значения P_S, для которых $F<0$. Из (13) очевидно, что такое неравенство имеет место, если разность площадей под кривыми B и A, взятых до выбранного значения P_S, отрицательна. При $T \gg T_B^{\mathrm{I}}$ кривая B обычно не имеет нетривиальных минимумов, причем касательная b к кривой B лежит выше касательной a к кривой A. Если нелинейный ход кривой A (как это будет предполагаться в дальнейшем) определяется в области физических значений P знаком α_4, то кривая A лежит ниже своей касательной и ненулевых точек пересечения A и B нет. При понижении температуры касательная b опускается и наконец окажется ниже прямой a. В этом случае в силу нелинейного характера A обязательно появится точка пересечения P_S^{II}, причем $P_S^{\mathrm{II}}=0$, когда прямые a и b совпадают, и $F<0$ при $P_S^{\mathrm{II}} \neq 0$, т. е. P_S^{II} соответствует ФП второго рода. При достаточной близости к трикритической точке такой переход обязательно будет иметь место при некоторой температуре T_S^{II}, причем $T_S^{\mathrm{II}} > T_B^{\mathrm{I}}$. Дальнейшее понижение температуры может сопровождаться поверхностным ФП первого рода, отвечающим точке P_S^{I}, если нелинейность A невелика. Температура этого перехода T_S^{I} определяется из условия равенства разности площадей под кривыми B и A до точек P_S^{II} и P_S^{I}, т. е. $F(P_S^{\mathrm{II}}) = F(P_S^{\mathrm{I}}) < 0$, причем $T_S^{\mathrm{II}} > T_S^{\mathrm{I}} > T_B^{\mathrm{I}}$. Для сильной нелинейности в F_S это условие может не реализоваться вплоть до T_B^{I}. В обоих случаях при $T = T_B^{\mathrm{I}}$ (когда нетривиальный минимум B опускается до нуля) произойдет экстраординарный ФП первого рода, характеризующийся тем, что вблизи него $P(z) \sim \exp[-z/l(T)]$, где $l \sim \ln(T - T_B^{\mathrm{I}})$ для $T > T_B^{\mathrm{I}}$ [5].

В рамках разложения (2), (3) при $T \simeq T_S^{\mathrm{II}}$ из (12) получаем

$$P \simeq P_S \exp(-\varkappa z), \quad P_S^2 = 2\left(|\alpha_2| - \varkappa\right) \Big/ \left[4\alpha_4 + (A_4/\varkappa)\right], \tag{14}$$

где $\varkappa = [A_2(T)]^{1/2}$. Таким образом, температура поверхностного ФП второго рода определяется уравнением $\varkappa(T_S^{\mathrm{II}}) = -\alpha_2$ при необходимом условии $4\alpha_4|\alpha_2| > |A_4|$.

Аналогичные формулы могут быть получены и для пленки. Ограничиваясь случаем пленки с эквивалентными поверхностями, имеем

$$P \simeq P_S \operatorname{ch}(-\varkappa z), \qquad P_S^2 = 2\left(|\alpha_2| - \varkappa \operatorname{th}\right) \Big/ R(L),$$

$$R = 4\alpha_4 + (A_4/\varkappa)\operatorname{ch}^{-4}\left[\operatorname{ch}^3 \cdot \operatorname{sh} + (3/2)\operatorname{ch}\cdot\operatorname{sh} + 3\varkappa L\right], \tag{15}$$

где аргументы всех гиперболических функций в уравнении для P_S^2, R равны $\varkappa L$. Необходимым условием ФП второго рода является $R > 0$, причем для $L \to \infty$ оно переходит в соответствующее условие для полупространства, а при $L \to 0$ $R = 4\alpha_4 > 0$. Температура ФП T_S^{II} определяется уравнением

$$\varkappa \operatorname{th}(\varkappa L) = -\alpha_2, \tag{16}$$

которое совпадает с уравнением на температуру поверхностного перехода в случае, когда в объеме реализуется ФП второго рода ($\alpha_4 = 0$, $A_4 > 0$) [6].

Для достаточно толстых пленок, удовлетворяющих условию $\varkappa L \gg 1$ (т. е. когда имеет смысл разделять поверхностные и объемные ФП), качественная картина фазовых переходов остается такой же, как и в полупространстве. Температура объемного ФП первого рода $T_B^{\mathrm{II}}(L^{-1})$ для больших L определяется формулой

$$A_2(T_B^{\mathrm{I}}) = A_4^2 \Big/ (4A_6) + \left(A_6 \Big/ |A_4|\right)(1/L)\left[F_{\mathrm{II}} - F_{\mathrm{I}}\right], \tag{17}$$

где $F_{\mathrm{II}} < 0$ — свободная энергия для поверхностного ФП второго рода в полупространстве при $T = T_B^{\mathrm{I}}(0)$ (формула (13)), а F_{I} — свободная энергия (1)–(3) для решения (11) при $P_0 \neq 0$, $F_0(P_0) = 0$, т.е. F_{I} соответствует поверхностному вкладу в свободную энергию для ФП первого рода в полупространстве при $T = T_B^{\mathrm{I}}(0)$. Для тонких пленок ($\varkappa L \sim 1$) понятие поверхностного перехода теряет смысл, и в этом случае при понижении температуры сначала произойдет ФП второго, а потом первого рода во всей пленке.

Переходы первого рода во многих твердых телах происходят вблизи трикритической точки, поэтому необходимое условие поверхностного ФП второго рода может быть выполнено, так же как и неравенство $\alpha_2^2 > A_4^2/(4A_6)$, равносильное $T_S^{\mathrm{II}}(0) > T_B^{\mathrm{I}}(0)$. Отметим, что этот факт еще раз подтверждает важность учета высших нелинейностей различного типа именно вблизи ФП близкого к трикритической точке (см., например, [8]).

Существует целый ряд причин, по которым образование поверхностной фазы является термодинамически выгодным, т. е. $\alpha_2 < 0$. Во-первых, отрицательность α_2 может быть обусловлена самой микроскопической природой данного параметра порядка, взаимодействующего с поверхностью. Во-вторых, к этому может приводить внешнее воздействие на поверхность — легирование примесями, влияние подложки и т. д. Отметим, что вытекающее из формулы (16) характерное увеличение T_S^{II} с уменьшением толщины пленки экспериментально наблюдалось, например, в работе [9].

Полученный в работе результат о возможности поверхностного ФП второго рода при температурах выше точки объемного перехода первого рода может быть распространен и на более общие модели, например с произвольным числом компонент параметра порядка, причем влияние упругих эффектов не является принципиальным. Для этого необходимы, во-первых, первородность объемного ФП, а во-вторых, отрицательность поверхностной части свободной энергии при сколь угодно малом параметре порядка и ее ограниченность снизу.

Рассмотренные поверхностные ФП могут быть одной из причин, порождающих так называемые предпереходные явления, экспериментально наблюдаемые во многих твердых телах в окрестности точек фазовых превращений. При этом характерные свойства поверхностного ФП второго рода должны проявлять себя в температурной зависимости интенсивности отраженной волны в направлении, близком к направлению зеркального отражения [10] (аналог малоуглового рассеяния в объеме).

Необходимо отметить отличие критического отражения в данном случае от обсуждавшегося в работе [5] квазикритического отражения от приповерхностной межфазной границы в случае $\alpha_2 > 0$ при $T \simeq T_B^{I}$, дающего, например, вклад в интенсивность вблизи брэгговских пиков. В [5] корреляционный радиус вдоль такой границы в пленке обрезается ее толщиной даже для бесконечного поперечного размера, в то время как в нашем случае он формально ничем не ограничен.

Автор выражает свою благодарность А.Л.Корженевскому за полезные обсуждения рассмотренных в статье вопросов.

Список литературы

[1] Иванов Н.Б., Каганов М.И. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 11. С. 3319–3324.
[2] Чижик С.П., Григорьева Л.К., Куклин Р.Н., Кузьмин В.Н. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 4. С. 1132–1137.
[3] Pluis B., Frenkel D., van der Veen J. F. // Surface Science. 1990. V. 239. N 3. P. 282–300.
[4] Kroll D.M., Lipowsky R. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. N 11. P. 6435–6442.
[5] Lipowsky R. // Ferroelectrics. 1987. V. 73. N 1/2. P. 69–81.
[6] Tilley D.R., Žekš B. // Solid State Commun. 1984. V. 49. N 8. P. 823–827.
[7] Сахненко В.П. // Автореф. докт. дис. Донецк, 1989.
[8] Корженевский А.Л., Лужков А.А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 7. С. 2109–2115.
[9] Scott J.F., Zhang M., Godfrey R.B., Araujo C., McMillan L. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 8. P. 4044–4051.
[10] Басс Ф.Г., Фукс И.М. Рассеяние волн на статистически неровной поверхности. М., 1972. 424 с.

Санкт-Петербургский государственный
электротехнический университет

Поступило в Редакцию
27 ноября 1992 г.
В окончательной редакции
18 января 1993 г.