УДК 537.226
©1995

ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ ДЛЯ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В УПРУГОИЗОТРОПНЫХ КРИСТАЛЛАХ

А.А.Лужков

Санкт-Петербургский государственный педагогический университет,
191186, Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 2 декабря 1994 г.)

Показано, что учет упругих степеней свободы влияет на вид граничных условий для параметра порядка, что может изменить род приповерхностного фазового перехода с первого на второй. При этом в точке такого перехода появляется аномальная добавка и в граничные условия для упругих полей, приводящая к излому на температурной зависимости скорости волн Рэлея.

Как известно, упругое взаимодействие в системах типа адсорбированный монослой на подложке, в том числе и при двумерном фазовом переходе (ФП) в этом монослое, может быть проанализировано на основе понятия о тензоре поверхностных натяжений (см., например, [1–3]). Однако этот подход не допускает прямого обобщения в случае исследования взаимного влияния упругих степеней свободы и параметра порядка (ПП) для приповерхностных ФП, при которых новая фаза локализована вблизи границы кристалла в слое конечной толщины. С другой стороны, при изучении возможных аномалий в распространении поверхностных волн Рэлея вблизи точки объемного ФП [4,5] не рассматривалось влияние поверхности на свойства самого ФП, в первую очередь на пространственное распределение ПП. Хорошо известно, что без учета упругих переменных ПП существенно неоднороден по глубине [6], он может быть как локализован вблизи поверхности, так и, наоборот, убывать при приближении к ней и даже исчезать на самой поверхности [7,8]. Таким образом, возникает проблема исследования приповерхностного ФП с учетом связи ПП с упругими переменными, которая и будет рассматриваться в данной работе в частном случае упруго-изотропного кристалла.

Будем предполагать, что сжимаемая решетка заполняет полупространство, причем поверхность проходит через атомную плоскость с максимальным число элементов симметрии. В узлах решетки находится какая-либо двузначная переменная типа изинговского спина, при этом учитывается взаимодействие только с ближайшими соседями. Тогда свободная энергия в приближении среднего поля имеет вид

$$F = H - b\sum_{ij} P_i P_j u_{ij} + E(u), \qquad u_{ij} = \mathbf{R}_{ij}(\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_i),$$

$$H = -\sum_{ij} J_{ij} P_i P_j + \sum_i \Big(P_i^2 + \lambda P_i^4 + \ldots\Big). \tag{1}$$

Здесь P_i — среднее поле ПП на i-м узле, $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i$, где $\mathbf{R}_i$ — радиус-вектор узла, $\mathbf{u}_i$ — смещение узла из равновесного положения, везде суммирование по парам индексов производится только по ближайшим соседям, если это не оговорено особо. Величина J_{ij} для пары узлов, лежащих на поверхности, равна $J(1+D)$, а для всех остальных $J_{ij} = J$. Мы рассматриваем случай, когда при $b = 0$ реализуется приповерхностный ФП, следовательно, D должно превосходить некоторое критическое значение: $D > 1/4$ для кубической решетки. Упругая энергия решетки E определяется так, чтобы в континуальном пределе она соответствовала упругоизотропному телу. В дальнейшем для определенности будем рассматривать простую кубическую решетку и поверхность, перпендикулярную одному из ее основных векторов. Постоянную решетки принимаем за единицу. Выбираем E в виде

$$E = A\sum_{ij}(u_{ij})^2 + B{\sum_{ij}}'(u_{ij})^2 + C\sum_i\sum_{(jk)}(\theta^i_{jk})^2. \tag{2}$$

Сумма со штрихом во втором члене обозначает суммирование по всем парам узлов, для которых $|\mathbf{R}_{ij}|^2 = 2$ (в первой сумме $|\mathbf{R}_{ij}| = 1$). Последний член отвечает изгибным силам ($\theta^i_{jk} = \mathbf{R}_{ij}(\mathbf{u}_k - \mathbf{u}_i) + \mathbf{R}_{ik}(\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_i)$), и внутреннее суммирование производится по всем парам узлов (jk), являющихся ближайшими соседями узла i, причем $|\mathbf{R}_{jk}|^2 = 2$. Величины A, B, C связаны уравнениями $3K - 2\mu = 12B$, $\mu = 4(B + 2C) = A + 2B$, где K — модуль всестороннего сжатия, а μ — модуль сдвига.

Минимизируя F по упругим смещениям, имеем

$$\partial E/\partial u_i^\alpha = -b\sum_j R^\alpha_{ij} P_i P_j, \qquad |\mathbf{R}_{ij}| = 1, \tag{3}$$

где индексы, обозначенные греческими буквами, соответствуют декартовым координатам, при этом координатные оси направлены вдоль ребер кубической элементарной ячейки. Ограничимся случаем, когда применимо континуальное приближение. Заменяя узельные переменные непрерывными функциями и разлагая их относительно узла i, получаем уравнения упругого равновесия

$$\partial_\alpha \sigma_{\alpha\beta} = \partial_\alpha s_{\alpha\beta}, \qquad s_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} b P^2 \tag{4}$$

с граничным условием $\sigma_{\alpha z} = s_{\alpha z}$ при $z = 0$, где ось Z перпендикулярна поверхности, и кристалл занимает полупространство $z \geqslant 0$. Здесь $\sigma_{\alpha\beta}$ — тензор упругих напряжений, ∂_α — дифференцирование по соответствующей координате, суммирование по совпадающим индексам, обозначенным греческими буквами, подразумевается.

Минимум F должен обладать симметрией системы, поэтому в этом случае ПП оказывается зависящим только от z, а решение уравнения (4) имеет вид

$$\partial_z u^z = b\left[K + \frac{4}{3}\mu\right]^{-1} P^2(z), \qquad u^x = u^y = 0. \tag{5}$$

Такой вид решения связан с локализованностью ПП вблизи поверхности. Действительно, отличными от нуля могут быть лишь деформации, понижающие энергию, и ими заведомо не могут быть деформации, медленно спадающие в глубину. В [1,5] аналогичная блокировка дальнодействующих деформаций происходила за счет образования поверхностных периодических сверхструктур.

Подставляя (5) в (1), получаем

$$F = H - \frac{1}{2}b^2\left[K + \frac{4}{3}\mu\right]^{-1} \sum_{ij} P_i^2 P_j^2 |R_{ij}^z|. \tag{6}$$

Свободная энергия типа (6) полностью эквивалентна свободной энергии модельной системы, рассмотренной в [9]. В континуальном приближении экстремум F по ПП определяется уравнением

$$\tau^2 P - \partial_z^2 P + 2\beta P^3 = 0 \tag{7}$$

с граничным условием при $z = 0$

$$\alpha P - \partial_z P + \gamma P^3 = 0. \tag{8}$$

Появление в граничном условии (8) куба ПП целиком обусловлено взаимодействием с упругой подсистемой: $\gamma \sim b^2$. Мы не будем выписывать громоздкий явный вид параметров, входящих в (7), (8), отметим только, что $\gamma > 0$, $\alpha < 0$, а $\tau(T)$ — монотонная функция температуры [9]. Величина β в принципе может иметь любой знак, и если $\beta < 0$, то при некоторой температуре T_B во всем объеме образца происходит ФП первого рода. Однако при определенных ограничениях на β снизу существует температура T_S, $T_S > T_B$, при которой происходит приповерхностный ФП второго рода. Вблизи такого перехода имеем

$$P(z) = P_S \exp(-\tau z), \qquad P_S^2 = -2|\alpha|(\alpha + \tau)/(\beta + 2\gamma\tau). \tag{9}$$

Второе уравнение в (9) как раз и определяет температуру перехода T_S и дает искомое ограничение на β снизу. Очевидно, что если объемный ФП не слишком далек от трикритической точки $\beta = 0$, то $T_S > T_B$.

Таким образом, учет упругости приводит к интересной возможности, когда при понижении температуры сначала реализуется ФП второго рода в приповерхностном слое, а затем при более низкой температуре ФП во всем объеме, но уже первого рода. Кроме того, даже в этом простейшем случае хорошо видно понижение симметрии приповерхностной фазы по сравнению с объемной (см. (5)), что связано с известным свойством поверхности терять определенные объемные элементы симметрии.

Чтобы определить эффективные упругие модули ниже T_S, разложим F в окрестности минимума (5), (9) по флуктуациям ПП и смещений (δP_i и ε_i соответственно) вплоть до членов второго порядка. Минимизируя F по δP_i, при фиксированных ε_i получаем

$$-\sum_j J_{ij}\delta P_j + \delta P_i + 6\lambda P_i^2 \delta P_i - b\sum_j u_{ij}\delta P_j = b\sum_j P_j \varepsilon_{ij}. \qquad (10)$$

В дальнейшем нас будут интересовать аномалии в распространении ультразвуковых акустических волн. Поскольку, как обычно, в реально достижимой области температур длина волны много больше корреляционного радиуса ПП, поперечными производными ПП можно пренебречь, и континуальная версия (10) имеет вид

$$\tau^2\delta P - \partial_z^2 \delta P + (6\beta + 4\gamma)P^2\delta P = 2bP\partial_\alpha \varepsilon^\alpha, \qquad (11)$$

$$\Big[\alpha\delta P - \partial_z \delta P + \gamma P^2 \delta P + bP\partial_z \varepsilon^z\Big]\Big|_{z=0} = 0.$$

Будем искать решение (11) для случая, когда в определенной области температур P_S/τ остается малым параметром. С точностью до членов следующего порядка по $(P_S/\tau)^2$ получаем

$$\delta P = fe^{-\tau z}, \quad f = \frac{\tau b J}{P_S \lambda}\left\{-\partial_z \varepsilon^z\Big|_{z=0} + 2\int\limits_0^\infty dz \partial_\alpha \varepsilon^\alpha e^{-2\tau z}\right\}. \qquad (12)$$

Решеточный аналог (12) легко восстановить, если учесть, что основной вклад в решение вносит квазинулевая мода оператора левой части (10), асимптотически близкая к $\exp(-\tau z)$, а (12) есть просто проекция решения на эту моду, т.е.

$$\delta P_k \simeq \left(\frac{b\tau J}{\lambda P_S}\right)\varphi_k \sum_z \varphi_z\Big(\sum_j \varphi_j \varepsilon_{ji}\Big), \qquad |\mathbf{R}_{ij}| = 1, \qquad (13)$$

где узел i имеет координату (x, y, z), а узел k — (x, y, z_1), т.е. первая сумма в (13) идет только по z-компонентам $\mathbf{R}_i$; $\varphi_i = P_i/P_S$. Нетрудно убедиться, что в континуальном пределе (13) переходит в (12). Используя (13), для аномальной добавки к свободной энергии ниже T_S имеем

$$\Delta F = -b\sum_{ij}\delta P_i P_j \varepsilon_{ij} \simeq -\frac{\tau c}{2}\sum_{x,y}\Big[\sum_z \varphi_z\Big(\sum_j \varphi_j \varepsilon_{ij}\Big)\Big]^2, \qquad (14)$$

где $c = b^2 J/\lambda$ и по-прежнему $\mathbf{R}_i = (x, y, z)$.

Совершенно очевидно, что ΔF не вносит никакого вклада в уравнения для однородных деформаций. Найдем поправку от ΔF к уравнениям движения для упругой волны

$$\rho\partial^2 \varepsilon_i^\alpha / \partial t^2 = -\partial(E + \Delta F)/\partial \varepsilon_i^\alpha, \qquad (15)$$

где ρ — масса атома в узле решетки. При переходе к континуальному пределу уравнение (15) дает объемные уравнения движения, а также граничные условия, которые представляют собой просто равенство нулю суммы линейных по производным членов в правой части (15) для поверхностного слоя. Из (14) имеем

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial \varepsilon_i^\alpha} = 2c\Big[\delta_{\alpha z}\delta_{z,0} + \partial_\alpha\Big]e^{-2\tau z}\langle \operatorname{div}\varepsilon(x,y)\rangle, \tag{16}$$

$$\langle \operatorname{div}\varepsilon(x,y)\rangle = 2\tau \int_0^\infty dz e^{-2\tau z}\partial_\beta \varepsilon^\beta(x,y,z). \tag{17}$$

Первое слагаемое в квадратных скобках в (16) вносит вклад только в граничные условия, принимающие вид

$$\sigma_{\alpha z}(x,y,0) = 2c\delta_{\alpha z}\langle \operatorname{div}\varepsilon(x,y)\rangle, \tag{18}$$

а для объемных уравнений движения получаем

$$\rho\frac{\partial^2 \varepsilon^\alpha(x,y,z)}{\partial t^2} = \partial_\beta\sigma_{\alpha\beta} - 2c\partial_\alpha e^{-2\tau z}\langle \operatorname{div}\varepsilon(x,y)\rangle. \tag{19}$$

Рассмотрим монохроматическую поверхностную волну Рэлея, распространяющуюся вдоль оси X, с волновым вектором k и частотой ω. Поскольку, согласно (18), (19), вклад от ФП пропорционален $\partial_\beta\varepsilon^\beta$, то, как обычно (см.[10]), имеем $\varepsilon^y = 0$. Разделяя вектор деформации волны на поперечную и продольную части $\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_l$, $\operatorname{div}\varepsilon_t = 0$, $\operatorname{rot}\varepsilon_l = 0$, убеждаемся в том, что для ε_t уравнения (18), (19) совпадают с обычными, и, следовательно, [10]

$$\varepsilon_t^x = (-i\varkappa_t/k)\varepsilon_t^z = A_0\varkappa_t \exp(ikx - \varkappa_t z - i\omega t). \tag{20}$$

Для продольной части из (19) получаем

$$\varepsilon_l^x = B_0 k\Big[\exp(-\varkappa_l z) + \Delta\exp(-2\tau z)\Big]e^{-i\omega t + ikx},$$

$$\varepsilon_l^z = (-i/k)\partial_z\varepsilon_l^x, \quad \Delta = -\frac{1}{2}\,\frac{c(k^2 - \varkappa_l^2)}{\tau^2(\rho c_l^2 - c)} + O\left(\frac{k^3}{\tau^3}\right). \tag{21}$$

В выражениях (20), (21) $\varkappa_i^2 = k^2 - \omega^2/c_i^2$ $(i = t, l)$, где c_t^2, c_l^2 — скорости поперечных и продольных волн соответственно.

Подставляя (20), (21) в граничное условие (18), при $\alpha = x$ и z соответственно получаем

$$A_0\Big(k^2 + \varkappa_t^2\Big) + 2B_0 k\varkappa_l\left(1 + \frac{2\tau}{\varkappa_l}\Delta\right) = 0,$$

$$2A_0 k\varkappa_t + B_0(1+\Delta)(k^2 + \varkappa_t^2) = 0, \tag{22}$$

откуда для поправки к скорости распространения рэлеевской волны имеем

$$\Delta U = -0.32c_t(1-\sigma)(1-2\sigma)\left(\frac{\varkappa_l}{\tau}\right)\frac{c}{\rho c_l^2 - c}, \tag{23}$$

где σ — коэффициент Пуассона.

Таким образом, ΔU пропорционально параметру $\varkappa_l/\tau$, который в рассматриваемом случае предполагался малым. Однако, учитывая, что $\tau^2 \sim (T-T_B)$, для производной скорости по температуре получаем $d(\Delta U)/dT \sim (1/\tau^2)(\varkappa_l/\tau)$. Поскольку $\tau \ll 1$, эта производная может принимать конечное, вполне наблюдаемое значение. В этом случае, очевидно, на температурной зависимости скорости рэлеевских волн в точке приповерхностного ФП будет наблюдаться излом. При дальнейшем понижении температуры величина $|\Delta U|$ будет расти до тех пор, пока при $T = T_B$ не достигнет значения, отвечающего обычному скачку упругих модулей при ФП во всем объеме.

Если не интересоваться малой поправкой к амплитуде волны в узком приповерхностном слое, то влияние данного ФП вблизи T_S на распространение рэлеевских волн можно учесть, ограничившись лишь введением эффективных граничных условий. С учетом симметрии задачи, а также того, что из них должны непосредственно следовать соотношения (22), для этих услвоий получаем

$$\sigma_{xz} = g\partial_x(\partial_\beta \varepsilon^\beta), \qquad \sigma_{yz} = g\partial_y(\partial_\beta \varepsilon^\beta), \qquad \sigma_{zz} = 0, \tag{24}$$

где $g = \Theta(T_S-T)(\frac{1}{\tau})\frac{2\mu c}{\rho c_l^2 - c}$ и отброшены члены третьего порядка по производным.

Таким образом, влияние приповерхностного ФП на распространение волн Рэлея, фактически, свелось к капиллярным эффектам, различные аспекты которых анализировались в целом ряде работ [2–5,11]. При этом обычно рассматриваемые в литературе капиллярные эффекты не зависят от близости к точке ФП, а температурно-зависящими считались, например, объемные упругие модули [5]. В данном же случае появление капиллярных эффектов целиком обусловлено самим приповерхностным ФП.

Отметим в заключение, что необходимое условие осуществления рассмотренных здесь приповерхностных ФП ($D > 1/4$) можно ослабить, прикладывая к телу внешнюю нагрузку σ_{ik}. В этом случае вместо старого условия получим

$$D\left[1 + \frac{b}{JE_*}\Big(\sigma_{zz} - \sigma(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})\Big)\right]^{-1} > 1/4, \tag{25}$$

где E_* — модуль Юнга. Очевидно, при любом знаке b можно добиться увеличения левой части (25), прикладывая, например, одноосное сжатие либо по оси Z, либо по оси X или Y.

Поддержано Российским фондом фундаментальных исследований (проект 93-02-14156).

Список литературы

[1] Марченко В.И. Письма в ЖЭТФ **33**, *8*, 397 (1981).
[2] Андреев А.Ф., Косевич Ю.А. ЖЭТФ **81**, *4*, 1435 (1981).
[3] Kosevich Yu.A., Syrkin E.S. Phys. Lett. A. **135**, *4,5*, 298 (1989).
[4] Косевич Ю.А., Сыркин Е.С. ЖЭТФ **89**, *6*, 2221 (1985).
[5] Косевич Ю.А., Сыркин Е.С. ФТТ **29**, *10*, 3174 (1987).
[6] Pandit R., Wortis M. Phys. Rev. **B25**, *5*, 3226 (1982).
[7] Lipowsky R. Ferroelectrics **73**, *1/2*, 69 (1987).
[8] Pluis B., Frenkel D., van der Veen J.F. Surf. Sci. **239**, *3*, 282 (1990).
[9] Лужков А.А. ФТТ **35**, *5*, 1378 (1993).
[10] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М. (1987). С. 135.
[11] Ковалев А.С., Сыркин Е.С. ЖЭТФ **102**, *8*, 522 (1992).