

ПОВЕРХНОСТНОЕ КВАЗИПЛАВЛЕНИЕ И ПОДАВЛЕНИЕ ПЕРЕГРЕВА ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ПЕРВОГО РОДА

© В.Е.Зильберварг, Э.Л.Нагаев

Институт физики высоких давлений Российской академии наук,
142092 Троицк, Московская обл., Россия
(Поступила в Редакцию 29 августа 1995 г.
В окончательной редакции 13 декабря 1995 г.)

Предложена микроскопическая модель, в рамках которой показано, что уменьшение параметра порядка на поверхности (квазиплавление), предшествующее объемному плавлению, может быть как скачкообразным, так и непрерывным. Тенденция к поверхностному плавлению существенно изменяет уравнение состояния. Так, перегрев кристалла (в отличие от переохлаждения жидкости) оказывается возможным только в чрезвычайно узкой области температур.

В модели обобщенного изинговского ферромагнетка исследована специфика фазовых переходов первого рода (ФП) в образцах, ограниченных поверхностью. Основное внимание уделено характеру поверхностного разупорядочения и подавлению возможности перегрева при ФП.

Поверхностное плавление наблюдалось экспериментально во многих материалах (см., например, обзор [1]). При теоретических расчетах преимущественно применяется феноменологический подход [2,3] с использованием функционала Гинзбурга-Ландау для свободной энергии тонких пленок. Такое рассмотрение заведомо предполагает, что поведение системы близко к фазовому переходу второго рода. Кроме того, в [2,3] использованы граничные условия, адекватность которых не доказана. Непрерывное поверхностное плавление, происходящее до объемного, получено также теоретически методами молекулярной динамики [4,5] и в рамках теории решеточного газа [6], при этом, согласно [4-6], поверхность плавится лишь частично.

Наше рассмотрение подтверждает часть результатов [4-6], в частности неполное исчезновение параметра порядка на поверхности ниже точки объемного плавления. Однако нами получены и результаты, существенно новые по сравнению с [4-6]. Нами установлено, что поверхностное квазиплавление при определенных параметрах происходит скачкообразно, а вслед за ним происходит плавление кристалла в целом. Таким образом, в системе возможны два последовательных ФП.

Далее нами установлено, что учет поверхностных эффектов коренным образом меняет уравнение состояния вблизи температуры плавления T_m , в том числе и в макроскопически больших образцах. Поскольку поверхностные атомы связаны между собой слабее, чем объемные, наличие поверхности благоприятствует существованию разупорядоченной фазы. Как следствие температурная область существования метастабильной упорядоченной фазы выше T_m (перегретый кристалл) оказывается чрезвычайно узкой по сравнению с областью, где может существовать переохлажденная жидкость. Хотя это явление известно очень давно, его общепринятое объяснение до сих пор отсутствует.

Простейшим гамильтонианом, описывающим ФП, является обобщенный гамильтониан Изинга для ферромагнетика со спинами $1/2$, в котором помимо билинейных членов учтены также и четырехспиновые [7]

$$H = -(I/2) \sum S_g S_f - (K/4) \sum S_f S_g S_j S_k, \quad (1)$$

где S_f — спин атома с номером f , индексы f, g, j, k не совпадают друг с другом, $I, K > 0$. Учитываются только билинейный обмен между ближайшими соседями и четырехспиновый обмен между атомами, находящимися в одной и той же плоскости и принадлежащими одной и той же элементарной ячейке. Считается, что решетка кристалла простая кубическая. Он имеет форму тонкой пленки, ограниченной плоскостями (100) и состоящей из $2(N+1)$ слоев, нумеруемых от $-N-1$ до N . В приближении молекулярного поля средний спин σ_f атома f зависит только от номера слоя i , которому атом принадлежит ($\sigma_f \equiv \sigma_i$), и определяется величиной молекулярного поля h_i в этом слое ($h_f \equiv h_i$). Согласно (1), для объемных слоев ($-N \leq i < N$)

$$h_i = I(4\sigma_i + \sigma_{i+1} + \sigma_{i-1}) + 4K(\sigma_i^3 + \sigma_i\sigma_{i+1}^2 + \sigma_i\sigma_{i-1}^2). \quad (2)$$

Для поверхностных слоев

$$h_N = I(4\sigma_N + \sigma_{N-1}) + 4K(\sigma_N^3 + \sigma_N\sigma_{N-1}^2),$$

$$h_{-N-1} = I(4\sigma_{-N-1} + \sigma_{-N}) + 4K(\sigma_{-N-1}^3 + \sigma_{-N-1}\sigma_{-N}^2). \quad (3)$$

В (3) влияние поверхности сведено к обрыву связей на ней.

Уравнение самосогласования имеет обычный вид

$$\sigma_i = (1/2) \operatorname{th}(h_i/2T). \quad (4)$$

Уравнения (2)–(4) могут быть получены минимизацией по σ функционала свободной энергии Боголюбова–Тябликова

$$F = -T \ln \{ \operatorname{Sp} \exp(-H_0/T) \} + \operatorname{Sp} \{ H_1 \exp(-H_0/T) \} / \operatorname{Sp} \exp(-H_0/T),$$

$$H_0 = - \sum S_f h_f, \quad H_1 = H - H_0. \quad (5)$$

Анализ (2)–(5) показывает, что с ростом температуры в однородно намагниченном образце (с циклическими граничными условиями

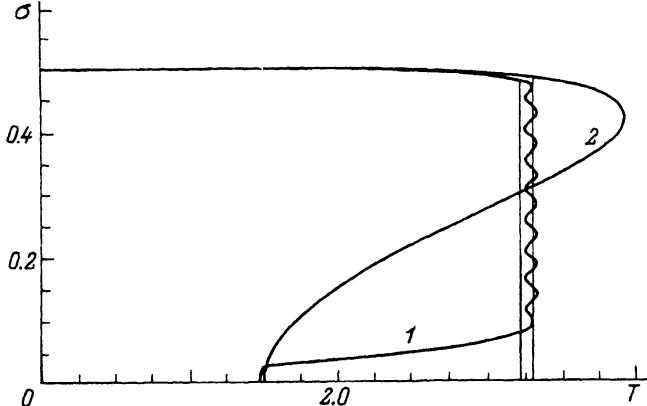


Рис. 1. Зависимость от температуры (в единицах I) среднего параметра порядка 20-слойной пленки (1) и «однородное» решение (2) при $K = 8I$.

вместо (3)) при $K/I > 2/3$ происходит ФП из упорядоченного ферромагнитного состояния в разупорядоченное парамагнитное. Критическая температура T_{cr} (аналог температуры плавления T_m) определяется из равенства свободных энергий (5) ферромагнитной и парамагнитной фаз. При температурах, превышающих T_{cr} , но меньших T_{max} (T_{max} — температура, при которой $d\sigma/dT \rightarrow \infty$), упорядоченное состояние может существовать как метастабильное (перегретый кристалл), поскольку оно соответствует относительному минимуму свободной энергии (5). Ниже T_{cr} также возможно существование метастабильного разупорядоченного состояния (переохлажденной жидкости) при температурах, превышающих θ . В приближении молекулярного поля θ совпадает с парамагнитной температурой Кюри, которая в свою очередь в приближении ближайших соседей равна температуре Кюри изинговского магнетика с тем же I и соответственно не зависит от K .

В тонких пленках с граничными условиями (3) размерная зависимость θ и T_{cr} достаточно слабая: их уменьшение оказывается порядка 1% при $N = 10$. Но обрыв связей на поверхности самым существенным образом изменяет решение уравнений молекулярного поля вблизи T_{cr} , а значит, и уравнение состояния системы. Соответствующая зависимость среднего (по образцу) параметра порядка от температуры при $K = 8I$ приведена на рис. 1 для пленки из 20 монослоев (кривая 1). Для сравнения здесь же приведена зависимость $\sigma(T)$ в однородно намагниченном кристалле (кривая 2), т. е. для случая циклических граничных условий. Равновесные фазовые переходы отмечены прямыми линиями.

Подчеркнем, что в то время как кривая $\sigma(T)$ для однородного случая S-образна, в пленке с граничными условиями (3) происходит практически срыв решения в районе T_{cr} . Это приводит к гигантскому сужению области возможного перегрева кристалла по сравнению с однородным случаем (до $\sim 1\%$ от T_{cr} вместо 25%). Вообще говоря, столь малый перегрев может быть в пределах точности эксперимента, а потому ненаблюдаемым.

В более толстых пленках (при переходе к массивным образцам) результаты перестают зависеть от толщины пленки. Вместе с тем в них

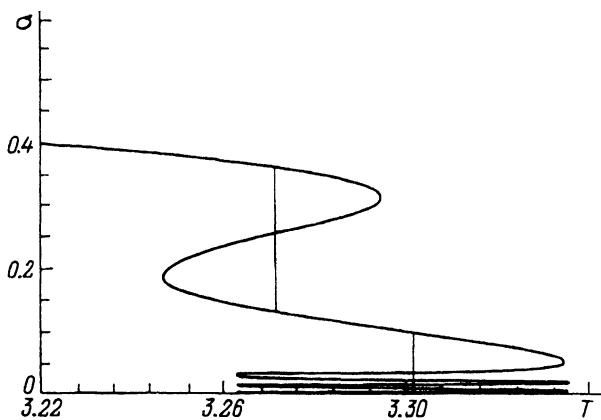


Рис. 2. Параметр порядка в поверхностном слое при $K = 8I$ (массивный образец) в зависимости от приведенной температуры T/I .

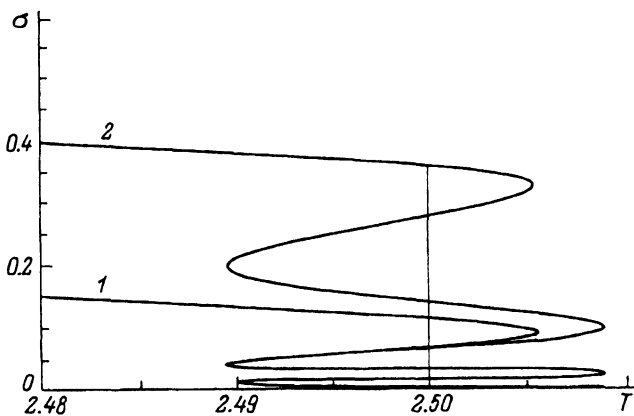


Рис. 3. Параметр порядка в поверхностном слое (1) и в первом внутреннем слое (2) массивного образца при $K = 5I$ в зависимости от приведенной температуры T/I .

появляются новые свойства (рис. 2): при том же значении K/I в системе происходят два последовательных ФП. При $T_{c1} = 3.2735I$ поверхность квазиплавится, а затем при $T_{c2} = 3.3053I$ плавится кристалл в целом. Хотя при квазиплавлении σ не обращается в нуль, уменьшение σ весьма значительно (как видно из рис. 2, σ_N ниже T_{c1} в 3 раза больше, чем выше T_{c1}). Скачки параметра порядка в объеме существенно меньше. Так, уменьшение σ_{N-1} в T_{c1} составляет только $\sim 5\%$, а изменения σ_i более глубоких слоев пренебрежимо малы.

В системах с меньшими K вместо скачкообразного квазиплавления происходит непрерывное. Такая ситуация отражена на рис. 3 для массивного образца при $K = 5I$. Как видно из рис. 3, в ферромагнитной окрестности T_{c2} σ_N составляет только $\sim 20\%$ от своего максимального значения. Однако параметр порядка первого внутреннего слоя уже не слишком отличается от значения насыщения. И по-прежнему поверхностное квазиплавление (непрерывное и скачкообразное) препятствует перегреву упорядоченного состояния.

Если величина K не слишком велика и неравенство $K/I > 2/3$, обеспечивающее возможность объемного ФП, почти превращается в равенство, тогда в достаточно тонких пленках поверхностное квазиплавление из скачкообразного может превратиться в непрерывное. Это соответствует результатам теоретических исследований, цитированным выше, и экспериментальным данным [8].

Авторы признательны В.М. Матвееву за обсуждение результатов.

Работа частично поддержана грантами N MUB000 и MUB300 Международного научного фонда, грантом 94-02-03332-а Российского фонда фундаментальных исследований, а также грантом 1-054/2 Министерства науки и техники России.

Список литературы

- [1] Nagaev E.L. Phys. Rep. **222**, 4&5, 199 (1992).
- [2] Lipowsky R., Compper G. Phys. Rev. **B29**, 9, 5213 (1984).
- [3] Sornette D. Phys. Rev. **B31**, 7, 4672 (1985).
- [4] Ercolessi F., Andreoni W., Tosatti E. Phys. Rev. Lett. **66**, 7, 911 (1991).
- [5] Garnevali P., Ercolessi F., Tosatti E. Phys. Rev. **B36**, 12, 6701 (1987).
- [6] Trayanov A., Tosatti E. Phys. Rev. Lett. **59**, 19, 2207 (1987).
- [7] Нараев Э.Л. Магнетики со сложными обменными взаимодействиями. М (1987).
- [8] Devand G., Willens K. Phys. Rev. Lett **57**, 21, 2683 (1986).