

Модель Изинга сегнетоэлектрического фазового перехода в системе взаимодействующих малых частиц

© А.Л. Пирозерский, Е.В. Чарная

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
Санкт-Петербургского государственного университета,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: piroz@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 29 апреля 2009 г.
В окончательной редакции 15 июля 2009 г.)

Предложена модель для описания сегнетоэлектрического фазового перехода в системе взаимодействующих одинаковых малых частиц, основанная на модели Изинга. Получено, что на смещение температуры фазового перехода относительно точки перехода в объемном образце оказывают влияние как размерные эффекты, обусловленные малостью частиц, так и взаимодействие между частицами. Характер зависимости температуры фазового перехода от расстояния между частицами определяется природой межчастичной связи. Проведенный анализ показал, что взаимодействие малых частиц необходимо учитывать при интерпретации сегнетоэлектрических свойств нанокomпозиционных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Министерства образования и науки РФ.

1. Введение

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям наноструктурированных композитов, полученных путем введения различных материалов в пористые матрицы с диаметром пор порядка единиц и десятков нанометров. Такие нанокomпозиты могут проявлять магнитные, сверхпроводящие или сегнетоэлектрические свойства в зависимости от свойств наночастиц в порах. На физические характеристики частиц в ограниченной геометрии оказывают влияние размерные эффекты, обусловленные малостью пор. Вследствие этого нанокomпозиты могут рассматриваться как модельные системы, позволяющие изучать влияние размерных эффектов на параметры материалов. При этом ограниченная геометрия создает определенные преимущества, поскольку частицы в порах менее подвержены разрушающему воздействию окружающей среды. Однако следует предположить, что на свойствах наночастиц в матрице, в отличие от изолированных малых частиц, должно существенно сказываться взаимодействие частиц со стенками пор и друг с другом из-за связности сетки пор и малой толщины разделяющих поры стенок.

Сравнительно недавно были начаты исследования нанокomпозитов, обладающих сегнетоэлектричеством (см. [1–4] и ссылки в них). Они представляли собой нанопористые матрицы (пористые стекла, опалы, пористый оксид алюминия и молекулярные решетки), заполненные сегнетоэлектрическими материалами. Исследования показали, что температуры фазовых переходов в сегнетоэлектрическое состояние для наночастиц в порах, как правило, слабо отличались от температур сегнетоэлектрических фазовых переходов в объемных материалах, несмотря на малые размеры пор, по оценкам близкие к критическому размеру изолированной ма-

лой частицы, соответствующему снижению температуры перехода до абсолютного нуля [5,6]. Отсутствие заметного смещения сегнетоэлектрического фазового перехода наблюдалось также для наноструктурированной плотной керамики из титаната бария [7], хотя для изолированных частиц BaTiO_3 сообщалось о сильном изменении температуры сегнетоэлектрического перехода при уменьшении размеров (см., например, [8,9]). Таким образом, объяснение сегнетоэлектричества в нанокomпозитах на основе заполненных пористых матриц в рамках моделей, развитых для изолированных малых сегнетоэлектрических частиц, вызывало трудности.

Аналогичная ситуация возникла при интерпретации сверхпроводимости в нанокomпозитах, представляющих собой пористые стекла и опалы, заполненные металлами (см., например, [10,11]). Исследования показали, что на нее оказывает влияние связность сетки пор. Сверхпроводящие токи охватывают объем, содержащий несколько частиц в соседних порах, и за счет этого весь образец может вести себя в магнитном поле как сплошной грязный сверхпроводник второго рода.

Поскольку сегнетоэлектрическое состояние связано с дальнедействующими электрическими силами, в работах [12,13] было предположено, что на свойствах наночастиц в пористых матрицах сказывается взаимодействие частиц в соседних порах. В этих работах на основе феноменологической теории Ландау была рассмотрена модель сегнетоэлектрического фазового перехода в сетке наночастиц, связанных дипольными силами. Анализ модели показал, что температура сегнетоэлектрического перехода зависит от расстояния между наночастицами. Ограниченность развитого в [12,13] подхода состояла в чисто качественном рассмотрении эффектов деполяризации и предельного перехода к случаю объемного сплошного сегнетоэлектрика.

С другой стороны, для рассмотрения сегнетоэлектричества в объемных образцах и в изолированных малых частицах используется модель Изинга [14]. В настоящей работе мы применим модель Изинга для анализа фазового перехода типа порядок–беспорядок в системе малых сегнетоэлектрических частиц. Будет показано, что при большом расстоянии между частицами справедлива аддитивная модель сегнетоэлектричества, сводящаяся к фазовому переходу в одной изолированной частице. При уменьшении расстояния между частицами все более существенным становится их электрическое взаимодействие, так что температура фазового перехода и величина спонтанной поляризации стремятся к соответствующим величинам в объеме.

2. Решеточная модель

Рассмотрим ансамбль N одинаковых частиц, расположенных в узлах некоторой решетки Браве. Предположим, что отдельная частица состоит из n ячеек, с каждой из которых связан псевдоспин $\sigma_{i,\mathbf{R}}$ (здесь i — номер ячейки, а \mathbf{R} — радиус-вектор узла, в котором находится частица). Положим, что все псевдоспины ориентированы вдоль оси z и различаются только знаком проекции: $\sigma_{i,\mathbf{R}} = \pm 1$. Энергию взаимодействия ячеек (i, \mathbf{R}) и (j, \mathbf{R}') зададим формулой

$$U_{i,\mathbf{R},j,\mathbf{R}'} = -J_{i,\mathbf{R},j,\mathbf{R}'} \sigma_{i,\mathbf{R}} \sigma_{j,\mathbf{R}'}, \quad (1)$$

где константа связи $J_{i,\mathbf{R},j,\mathbf{R}'}$ симметрична относительно перестановки пар индексов (i, \mathbf{R}) и (j, \mathbf{R}') . При описании сегнетоэлектрических свойств на основе модели Изинга в константу связи включается как короткодействующее, так и дальнедействующее (дипольное) взаимодействие (см., например, [14] и ссылки в этой работе). Ввиду предположения о тождественности частиц и пространственной однородности системы она зависит фактически лишь от разности радиусов-векторов $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$; поэтому далее мы будем использовать обозначение $J_{i,j,\mathbf{R}-\mathbf{R}'} \equiv J_{i,\mathbf{R},j,\mathbf{R}'}$. Тогда потенциальная энергия ансамбля частиц запишется в виде

$$U = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j,\mathbf{R},\mathbf{R}' \\ (i,\mathbf{R}) \neq (j,\mathbf{R}')}} J_{i,j,\mathbf{R}-\mathbf{R}'} \sigma_{i,\mathbf{R}} \sigma_{j,\mathbf{R}'}. \quad (2)$$

Дальнейшее рассмотрение будем проводить в приближении самосогласованного поля. Для этого выделим в $\sigma_{i,\mathbf{R}}$ однородную компоненту σ , т.е. значение псевдоспиновой переменной, усредненной по объему образца: $\sigma_{i,\mathbf{R}} = \sigma + \Delta\sigma_{i,\mathbf{R}}$, и отбросим в эффективном гамильтониане парные произведения флуктуационных составляющих псевдоспинов. После элементарных преобразований получим

$$U_{MF} = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j,\mathbf{R},\mathbf{R}' \\ (i,\mathbf{R}) \neq (j,\mathbf{R}')}} J_{i,j,\mathbf{R}-\mathbf{R}'} (-\sigma^2 + \sigma(\sigma_{i,\mathbf{R}} + \sigma_{j,\mathbf{R}'})). \quad (3)$$

Рассмотрим отдельно вклады, соответствующие усредненному по флуктуациям взаимодействию ячеек внутри одной частицы (U_1) и в разных частицах (U_2)

$$U_1 = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j,\mathbf{R} \\ i \neq j}} J_{i,i,0} (-\sigma^2 + \sigma(\sigma_{i,\mathbf{R}} + \sigma_{j,\mathbf{R}})), \quad (4)$$

$$U_2 = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,\mathbf{R},j,\mathbf{R}' \\ \mathbf{R} \neq \mathbf{R}'}} J_{i,j,\mathbf{R}-\mathbf{R}'} (-\sigma^2 + \sigma(\sigma_{i,\mathbf{R}} + \sigma_{j,\mathbf{R}'})). \quad (5)$$

Обозначив $b_i^{(1)} \equiv \sum_{j \neq i} J_{i,j,0}$ и учитывая, что $J_{i,j,0} = J_{j,i,0}$, преобразуем U_1 следующим образом:

$$U_1 = \frac{N\sigma^2}{2} \sum_i b_i^{(1)} - \sigma \sum_i b_i^{(1)} \sum_{\mathbf{R}} \sigma_{i,\mathbf{R}}. \quad (6)$$

Заметим, что сумма $b_i^{(2)} \equiv \sum_{\substack{\mathbf{R}',j \\ \mathbf{R}' \neq \mathbf{R}}} J_{i,j,\mathbf{R}-\mathbf{R}'}$, представляющая собой взятую с обратным знаком энергию взаимодействия ячейки (i, \mathbf{R}) со всеми ячейками других частиц, не зависит от \mathbf{R} . Следовательно,

$$U_2 = \frac{N\sigma^2}{2} \sum_i b_i^{(2)} - \frac{1}{2} \sigma \sum_{\mathbf{R},i} \sigma_{i,\mathbf{R}} b_i^{(2)} - \frac{1}{2} \sigma \sum_{\mathbf{R}',j} \sigma_{j,\mathbf{R}'} \sum_{\substack{\mathbf{R},i \\ \mathbf{R} \neq \mathbf{R}'}} J_{i,j,\mathbf{R}-\mathbf{R}'}. \quad (7)$$

Легко видеть, что второе и третье слагаемые в (7) равны. Таким образом,

$$U_2 = \frac{N\sigma^2}{2} \sum_i b_i^{(2)} - \sigma \sum_i b_i^{(2)} \sum_{\mathbf{R}} \sigma_{i,\mathbf{R}}. \quad (8)$$

Введя обозначения $b_i = b_i^{(1)} + b_i^{(2)}$, $B = \sum_i b_i$, из формул (6) и (8) получим

$$U = \frac{NB\sigma^2}{2} - \sigma \sum_i b_i \sum_{\mathbf{R}} \sigma_{i,\mathbf{R}}. \quad (9)$$

Вычислим теперь статистическую сумму на основе этого эффективного гамильтониана

$$Z = \sum_{\{\sigma_{i,\mathbf{R}}\}} \exp(-U_{MF}/kT) = 2^{nN} e^{-\frac{NB\sigma^2}{2kT}} \text{ch}^N \left(\frac{\sigma b_1}{kT} \right) \dots \text{ch}^N \left(\frac{\sigma b_n}{kT} \right), \quad (10)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура. Свободная энергия F , приходящаяся на одну частицу, определяется формулой

$$F = \frac{-kT \ln Z}{N} = -nkT \ln 2 + \frac{B\sigma^2}{2} - kT \sum_{i=1}^n \ln \left(\text{ch} \left(\frac{b_i \sigma}{kT} \right) \right), \quad (11)$$

а равновесное значение σ находится из условия минимума свободной энергии $\frac{\partial F}{\partial \sigma} = 0$. Это условие сводится к уравнению

$$\sigma B = \sum_{i=1}^n b_i \operatorname{th} \left(\frac{b_i \sigma}{kT} \right). \quad (12)$$

Найдем далее температуру T_c фазового перехода. Предполагая, что вблизи фазового перехода $\frac{b_i \sigma}{kT} \ll 1$, и раскладывая гиперболический тангенс в ряд с точностью до кубического члена, получим

$$\sigma \left(\left(\frac{1}{kT} \sum_{i=1}^n b_i^2 - B \right) - \frac{\sigma^2}{3(kT)^3} \sum_{i=1}^n b_i^4 \right) = 0. \quad (13)$$

Уравнение (13) имеет ненулевое вещественное решение, если $\frac{1}{kT} \sum_{i=1}^n b_i^2 - B > 0$. Отсюда

$$T_c = \frac{1}{kB} \sum_{i=1}^n b_i^2 = \frac{1}{k} \frac{\sum_{i=1}^n b_i^2}{\sum_{i=1}^n b_i}. \quad (14)$$

Выражения (12)–(14) переходят в соответствующие выражения для стандартной модели Изинга при условии, что все b_i одинаковы, т.е. для однородного объемного сегнетоэлектрика.

3. Численный анализ

Для дальнейшего анализа модели требуется конкретизировать тип взаимодействия между ячейками. Ранее (см., например, [14]) при количественном анализе сегнетоэлектрического фазового перехода в малых частицах на основе модели Изинга „обменные интегралы“, фигурирующие в (1), для упрощения расчетов считались изотропными и описывались степенной зависимостью от расстояния между ячейками. При этом показатель степени варьировался в зависимости от того, какой характер связи (близкодействующий или дальнедействующий) являлся преобладающим. В настоящей работе мы выделяем в отдельное слагаемое вклад диполь-дипольного взаимодействия в рамках приближения точечных диполей. Остальные взаимодействия, дающие вклад в обменный интеграл, предполагаются изотропными и имеющими степенную зависимость от расстояния [15,16]. Таким образом, энергия взаимодействия ячеек $\alpha \equiv (i, \mathbf{R})$ и $\beta \equiv (j, \mathbf{R}')$ есть сумма энергии взаимодействия точечных диполей $U_{\alpha\beta}^{dd}$ и изотропного вклада $U_{\alpha\beta}^{sr}$

$$U_{\alpha\beta}^{dd} = \frac{(\mathbf{p}_\alpha \cdot \mathbf{p}_\beta)}{r_{\alpha\beta}^3} - \frac{3(\mathbf{p}_\alpha \cdot \mathbf{r}_{\alpha\beta})(\mathbf{p}_\beta \cdot \mathbf{r}_{\alpha\beta})}{r_{\alpha\beta}^5},$$

$$U_{\alpha\beta}^{sr} = -\tilde{\gamma} \frac{(\mathbf{p}_\alpha \cdot \mathbf{p}_\beta)}{r_{\alpha\beta}^\nu}, \quad (15)$$

где $\mathbf{p}_\alpha, \mathbf{p}_\beta$ — дипольные моменты ячеек α и β , $r_{\alpha\beta}$ — расстояние между ними, $\tilde{\gamma} \geq 0$, $\nu > 3$ — параметры

короткодействующего потенциала. Будем предполагать, что дипольные моменты всех ячеек одинаковы по величине и направлены вдоль оси z , т.е. $\mathbf{p}_\alpha = \sigma_\alpha p \mathbf{e}_z$, $p = \text{const} > 0$, $\sigma_\alpha = \pm 1$, а также введем характерный масштаб l расстояний между соседними ячейками. Тогда для „обменных интегралов“, фигурирующих в (1), будут справедливы формулы

$$J_{\alpha\beta} = J_{\alpha\beta}^{dd} + J_{\alpha\beta}^{sr}, \quad J_{\alpha\beta}^{dd} = -\frac{p^2}{l^3} \frac{\rho_{\alpha\beta}^2 - 3\rho_{\alpha\beta,z}^2}{\rho_{\alpha\beta}^5},$$

$$J_{\alpha\beta}^{sr} = \frac{p^2}{l^3} \frac{\gamma}{\rho_{\alpha\beta}^\nu}, \quad (16)$$

где $\gamma \equiv \tilde{\gamma} l^{3-\nu}$ и $\rho_{\alpha\beta} \equiv r_{\alpha\beta}/l$ — безразмерные величины.

Для конкретной геометрии решетки частиц и расположения ячеек в частице расчет температуры фазового перехода может быть проведен только численно. Рассмотрим случай, когда частицы и ячейки образуют тетрагональные решетки с постоянными $a = b, c$ и $a' = b', c'$ соответственно. Векторы трансляций обеих решеток предполагаются параллельными друг другу, причем векторы c и c' параллельны оси z системы координат, вдоль которой направлен дипольный момент. Будем рассматривать частицы, состоящие из 27 ячеек ($3 \times 3 \times 3$)

В представленных далее численных расчетах суммирование производилось по монокристаллическим слоям на поверхности расширяющегося прямоугольного параллелепипеда с центром в $\mathbf{R} = 0$, ребра которого параллельны базисным векторам трансляций. При вычислениях учитывалось 50 слоев ($\sim 10^6$ частиц). При этом увеличение размера параллелепипеда, начиная с десяти слоев, вызывало изменение в результате суммирования лишь в четвертом значащем разряде.

Чтобы исключить малоинтересные в данном контексте зависимости от модуля дипольного момента p и масштабного фактора l , нормируем температуру перехода на температуру перехода в бесконечном образце T_∞ , которая рассчитывается как температура, соответствующая $c/a = c'/a'$ и $a/a' = 3$.

На рис. 1 представлена зависимость нормированной температуры сегнетоэлектрического фазового перехода T_c/T_∞ от отношения a/a' при различных значениях параметра ν для случая $c/a = c'/a' = 1$. Как известно, для этого случая, отвечающего кубической симметрии, дипольный вклад обращается в нуль, что подтверждается нашими численными расчетами. Из рис. 1 видно, что с увеличением расстояния между частицами температура фазового перехода уменьшается от значения $T_c/T_\infty = 1$, соответствующего объемному образцу, до значения, характерного для отдельной изолированной частицы. Как и следовало ожидать, чем меньше показатель степени ν , тем больше минимальное расстояние между частицами, на котором они еще могут рассматриваться как не взаимодействующие. При малых расстояниях между частицами температура перехода системы близка к температуре

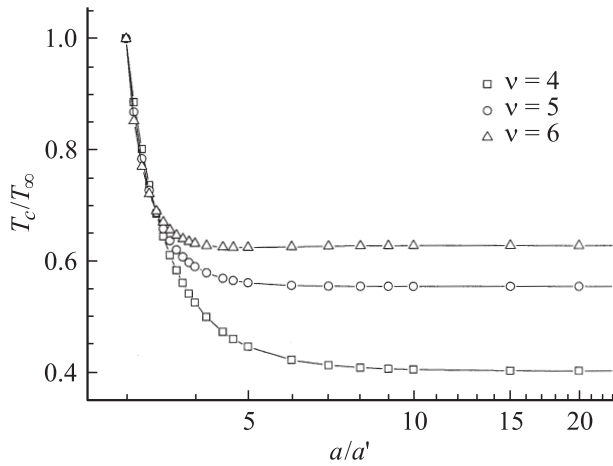


Рис. 1. Зависимость нормированной температуры фазового перехода T_c/T_∞ от отношения a/a' при различных значениях ν для случая $c/a = c'/a' = 1$. Сплошные кривые соединяют расчетные точки.

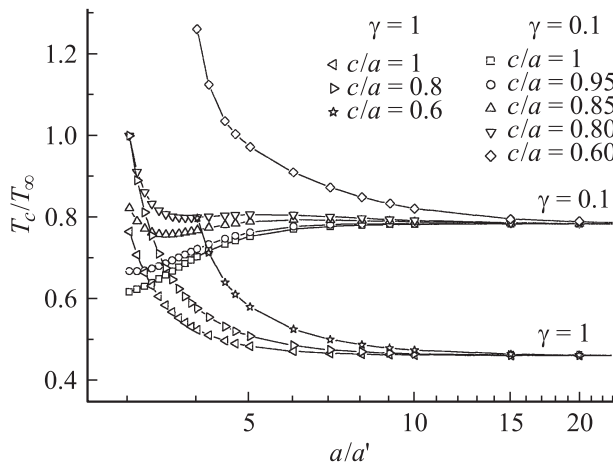


Рис. 2. Зависимость нормированной температуры фазового перехода от отношения a/a' для случая $c'/a' = 0.8$ и $\nu = 4$ при различных значениях параметров c/a и γ . Сплошные кривые соединяют расчетные точки.

фазового перехода в объемном образце. В противоположном пределе температура T_c стремится к температуре фазового перехода в изолированной частице, которая значительно меньше температуры фазового перехода в объеме, в соответствии с результатами работ [5,14]. Как видно из рис. 1, короткодействующее изотропное взаимодействие всегда приводит к увеличению температуры фазового перехода в системе наночастиц по сравнению с температурой перехода для изолированной частицы.

Несколько более сложная зависимость от геометрии системы возникает для некубической решетки частиц. На рис. 2 показаны зависимости температуры фазового перехода для случая $c'/a' = 0.8$, различных видов решеток частиц, характеризуемых отношением c/a , и двух значений отношения диполь-дипольного и короткодей-

ствующего потенциалов, задаваемого коэффициентом γ . Когда геометрия ячеек в одной частице совпадает с геометрией системы частиц ($c/a = 0.8$), зависимости температуры фазового перехода от расстояния между частицами близки по характеру к зависимостям, показанным на рис. 1. Если же $c/a \neq c'/a'$, то даже при минимально возможных значениях c и a между частицами остаются промежутки вдоль оси z или в плоскости, перпендикулярной z , в силу чего T_c отличается от T_∞ . При этом дипольное взаимодействие между частицами может приводить как к уменьшению, так и к увеличению T_c по сравнению с температурой фазового перехода в изолированной частице в зависимости от того, какова геометрия сетки частиц и насколько велик относительный вклад дипольного взаимодействия (рис. 2).

На рис. 3 показана температурная зависимость среднего значения σ , пропорционального поляризации, при нескольких значениях a/a' в геометрии, соответствующей рис. 1. Согласно уравнению (13), вблизи T_c для σ справедлива корневая зависимость от разности $T_c - T$.

Таким образом, анализ сегнетоэлектрических свойств системы малых частиц на основе модели Изинга показал, что межчастичное взаимодействие оказывает значительное влияние на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода. При больших расстояниях между частицами температура перехода близка к температуре фазового перехода в изолированной частице, смещенной за счет размерных эффектов. Для изотропного потенциала взаимодействия частиц температура фазового перехода монотонно стремится к своему значению в объемном сегнетоэлектрике при уменьшении расстояния между частицами. В случае, когда анизотропное диполь-дипольное взаимодействие является доминиру-

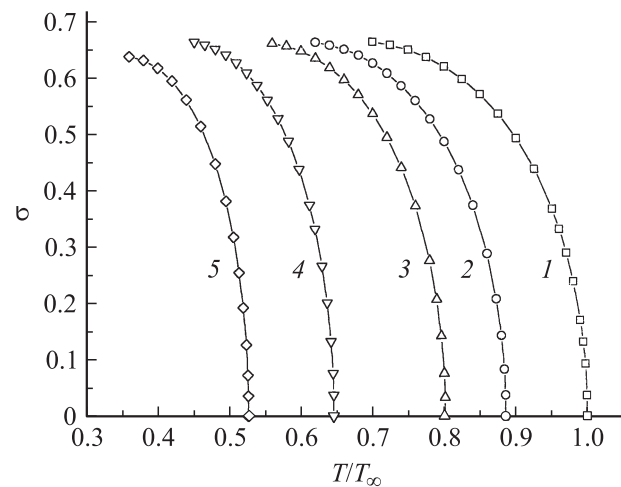


Рис. 3. Зависимость среднего значения псевдоспиновой переменной от температуры, нормированной на температуру объемного образца, для случая $c/a = c'/a' = 1$, $\gamma = 1$, $\nu = 4$ при $a/a' = 3.0$ (объемный образец) (1), 3.1 (2), 3.2 (3), 3.5 (4), 4.0 (5). Сплошные кривые соединяют расчетные точки.

шим, зависимость температуры фазового перехода от межчастичного расстояния и взаимного расположения частиц становится более сложной.

Авторы благодарят А.И. Соколова за обсуждение постановки задачи и полученных результатов.

Список литературы

- [1] S.V. Pankova, V.V. Poborchii, V.G. Solovov. *J. Phys.: Cond. Matter* **8**, L203 (1996).
- [2] A.V. Fokin, Yu.A. Kumzerov, N.M. Okuneva, A.A. Nabe-rezhnov, S.B. Vakhrushev, I.V. Golosovsky, A.I. Kurbakov. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 175 503 (2002).
- [3] C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov, S.Y. Sun, D. Michel, W. Böhlmann. *Phys. Rev. B* **72**, 104 105 (2005).
- [4] C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov, D. Michel, W. Böhlmann. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 215 205 (2008).
- [5] W.L. Zhong, Y.G. Wang, P.L. Zhang, B.D. Qu. *Phys. Rev. B* **50**, 698 (1994).
- [6] B. Jiang, L.A. Bursill. *Phys. Rev. B* **60**, 9978 (1999).
- [7] M.T. Buscaglia, M. Viviani, V. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, P. Nanni, Zh. Zhao, M. Nygren, C. Harnagea, D. Piazza, C. Galassi. *Phys. Rev. B* **73**, 064 114 (2006).
- [8] Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M.T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, P. Nanni. *Phys. Rev. B* **70**, 024 107 (2004).
- [9] Y. Drezner, S. Berger. *J. Appl. Phys.* **94**, 6774 (2003).
- [10] C. Tien, C.S. Wur, K.J. Lin, E.V. Charnaya, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Rev. B* **61**, 14 833 (2000).
- [11] E.V. Charnaya, C. Tien, K.J. Lin, C.S. Wur, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Rev. B* **58**, 467 (1998).
- [12] E.V. Charnaya, A.L. Pirozerskii, C. Tien, M.K. Lee. *Ferroelectrics* **350**, 75 (2007).
- [13] А.Л. Пирозерский, Е.В. Чарная, С. Тien. *ФТТ* **49**, 327 (2007).
- [14] C.L. Wang, Y. Xin, X.S. Wang, W.L. Zhong. *Phys. Rev. B* **62**, 11 423 (2000).
- [15] M.E. Fisher, S.K. Ma, B.G. Nickel. *Phys. Rev. Lett.* **29**, 917 (1972).
- [16] S.A. Cannas. *Phys. Rev. B* **52**, 3034 (1995).