

ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-22-04U

О.В. Величко

РОЛЬ ЕЛЕКТРОН-ФОНОННОЇ ВЗАЄМОДІЇ  
У МОДЕЛІ ТИПУ БЛЮМА-ЕМЕРІ-ГРІФФІТСА

УДК: 53.072; 538.91

PACS: 75.10.Dg, 64.60.De, 77.84.-s, 77.80.B-, 77.80.bn

**Роль електрон-фононої взаємодії у моделі типу Блюма-Емері-Гріффітса**

О.В. Величко

**Анотація.** Розглянено деякі аспекти термодинаміки квантово-граткової моделі з локальним ангармонічним потенціалом. Досліджено ефекти, які мають місце під впливом зовнішнього тиску, в рамках моделі Блюма-Емері-Гріффітса, яка відповідає локальному потенціалу з трьома мінімумами. З цією метою запропоновано деформовану модель БЕГ. Грунтуючись на цій моделі, розраховано залежності об'ємної відносної деформації  $u = \Delta V/V$  від тиску на прикладі кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Виявлено наявність аномалій функції  $u(p)$  в області сегнетоелектричних фазових переходів, а також трикритичної точки; проаналізовано поведінку об'ємної стисливості у цих випадках.

**The role of electron-phonon interaction in the model of the Blume-Emery-Griffiths type**

O.V. Velychko

**Abstract.** Some aspects of thermodynamics of the quantum lattice model with the local anharmonic potentials are considered for the case of deformed lattice. The effects, taking place under external pressure, are investigated in the framework of the Blume-Emery-Griffiths model corresponding to the local potential with three minima. The deformable BEG model is proposed for this purpose. Based on this model, the pressure dependences of the  $u = \Delta V/V$  volume deformation are calculated on an example of the  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  crystal. The presence of anomalies of  $u(p)$  function in the regions of ferroelectric phase transitions as well as the tricritical point is established; the behaviour of the volume compressibility in these cases is investigated.

Подається в Condensed Matter Physics

Submitted to Condensed Matter Physics

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Олег Володимирович Величко

Роль електрон-фононої взаємодії у моделі типу  
Блюма–Емері–Гріффітса

Роботу отримано 15 грудня 2022 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом квантової статистики

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

## 1. Вступ

Ґраткові моделі відіграють важливу роль інструмента статистичної фізики для дослідження нових об'єктів і явищ, особливо у царині фізики твердого тіла. Прості (на перший погляд) квантові ґраткові моделі часто демонструють багатство фазових станів і складні фазові діаграми. Як добре відомий приклад, можна згадати опис термодинаміки й вивчення фазових переходів типу лад-безлад у кристалах з локально ангармонічними структурними елементами за допомогою квантових ґраткових моделей. Локальні ангармонічні потенціали з багатоямною формою є досить поширеними. Різні локалізації частинок (конфігурації структурних елементів) у них відображаються відповідними квантовими станами. Для систем з двоєними локальними потенціалами (наприклад, кристали з водневими зв'язками) такий підхід веде до поперечної моделі Ізінга (відомої в теорії сегнетоелектриків як модель де Жена [1]). У випадку триямного симетричного потенціалу таку систему описує ґраткова модель Блюма–Емері–Гріффітса (БЕГ) [2]. Цю модель можна застосувати для вивчення кристалів сімейства  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (з можливим частковим заміщенням  $\text{Sn} \rightarrow \text{Pb}$  і  $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ , див. [3]), що є гарним прикладом систем з ангармонічними локальними потенціалами.

Модель БЕГ у своєму первинному (псевдоспіновому) представленні є узагальненням моделі Ізінга з  $S = 1$ . Поряд з білінійною ( $J$ ) і бікватратною ( $K$ ) парними взаємодіями, модель враховує одноіонну анізотропію ( $\Delta$ ), яка відповідає енергетичній щільності між станами з  $\tilde{S}_i^z = \pm 1$  і  $\tilde{S}_i^z = 0$ . Її застосовують для широкого кола задач: від опису фазових переходів у суміші  $^3\text{He}$ – $^4\text{He}$  [2] до моделювання флюїдів, бінарних сплавів, магнітних матеріалів [4, 5]. У рамках моделі може існувати фазова діаграма з переключенням роду фазового переходу з другого на перший (перехід між фазами з  $\langle \tilde{S}^z \rangle = 0$  і  $\langle \tilde{S}^z \rangle \neq 0$ ) і появою відповідної трикритичної точки (залежно від співвідношень параметрів моделі  $J/\Delta$  і  $V/J$ ).

Таким чином, застосування моделі БЕГ до кристалів сімейства  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  виглядає цілком виправданим. Зокрема, проведені *ab initio* розрахунки [6] показали, що іонні групи  $\text{P}_2\text{S}_6$  можуть перебувати у трьох конфігураціях (визначаються своєю формою та розподілом електронного заряду), які в параелектричній фазі можна описати симетричним триямним потенціалом в енергетичному просторі. За відсутності зовнішнього впливу кристал  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  демонструє фазовий перехід другого роду до сегнетоелектричної фази при  $T_c = 337$  К завдяки дипольному впорядкуванню вищезгаданих структурних еле-

ментів [7].

Слід також згадати, що термодинамічні властивості кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  чутливі до зовнішнього гідростатичного тиску й до часткових заміщень  $\text{Sn} \rightarrow \text{Pb}$  і  $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ . Наприклад, при зростанні тиску температура фазового переходу другого роду  $T_c$  знижується, при  $T_{\text{ТСР}} = 220$  К досягається критична точка і, зрештою, сегнетоелектричний стан повністю пригнічується при  $p = p^* = 1.5$  ГПа [3]. Це явище можна пояснити впливом тиску на величину параметра  $\Delta$  [8, 9].

Насправді причини можуть бути складнішими. З мікроскопічної точки зору, безпосереднім чинником впливу тиску є наведена деформація ґратки, яка веде до перебудови локальних ангармонічних потенціалів для відповідних структурних елементів (групи  $\text{P}_2\text{S}_6$ ), що в свою чергу впливає на енергетичну рівновагу між різними конфігураціями. Такий механізм можна відтворити в рамках більш повного опису деформаційних явищ у кристалі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , що і є нашою метою.

Ми відштовхуємось від моделі БЕГ, доповнюючи її вищезгаданою взаємодією з деформацією ґратки (викликаною як зовнішнім тиском, так і самоузгодженими змінами заселеностей локальних конфігураційних станів). В рамках такого узагальнення, ми вивчатимемо деформаційні ефекти, що виникають за наявності фазових переходів першого і другого роду, а також поблизу трикритичної точки. Зокрема, проаналізуємо поведінку об'ємної стисливості в області згаданих фазових переходів.

## 2. Модель

Запишемо гамільтоніан  $\hat{H}$  для ґраткової моделі, де на кожному вузлі можливі три стани  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$ , і  $|3\rangle$  (з відповідними енергіями  $E_1$ ,  $E_2$  and  $E_3$ ). В представленні операторів Хаббарда ( $X_i^{\alpha\beta} = |i, \alpha\rangle\langle i, \beta|$ ) маємо

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i + \hat{H}', \quad (1)$$

де одноузлова частина рівна

$$\hat{H}_i = \sum_{\alpha=1}^3 E_\alpha X_i^{\alpha\alpha}. \quad (2)$$

Оператори  $X_i^{\alpha\alpha}$  проектують у стани  $|i, \alpha\rangle$  так, що їхні середні значення  $\langle X^{\alpha\alpha} \rangle$  рівні заселеностям цих станів. Стани  $|i, \alpha\rangle$  відповідають рівноважним конфігураціям структурних елементів (іонних груп) кри-

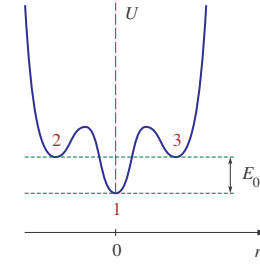


Рис. 1. Триямний локальний потенціал і означення енергетичного параметра  $E_0$ .

сталу, що визначаються мінімумами (центральним чи двома боковими) локального триямного ангармонічного потенціалу на  $i$ -му вузлі ґратки. У нашому симетричному випадку стани  $|2\rangle$  і  $|3\rangle$  переходять один в одного при інверсії. Введемо також змінні  $S_i^z$  (пов'язані з локальним дипольним моментом) і  $n_i$  (визначає заселеність бокових мінімумів)

$$S_i^z = \frac{1}{2}(X_i^{33} - X_i^{22}), \quad n_i = X_i^{33} + X_i^{22}. \quad (3)$$

Тоді одноузловий гамільтоніан матиме вигляд

$$\hat{H}_i = -\frac{h}{2}(X_i^{33} - X_i^{22}) + E_0(X_i^{33} + X_i^{22}) \equiv -hS_i^z + E_0n_i, \quad (4)$$

де  $h$  — поле, спряжене до дипольного моменту,  $E_0 = E_2^{(0)} - E_1 = E_3^{(0)} - E_1$  — різниця енергій центральної і бокових конфігурацій при  $h = 0$  (див. рис. 1).

Слід звернути увагу, що для кожного вузла ґратки виконується умова  $\sum_{\alpha=1}^3 X_i^{\alpha\alpha} = 1$ . У даному представленні (див. [10]) вклад взаємодії  $\hat{H}'$  у гамільтоніан моделі можна записати в загальній формі

$$\hat{H}' = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i^z S_j^z - \frac{1}{2} \sum_{ij} K_{ij} n_i n_j, \quad (5)$$

де  $J_{ij}$  і  $K_{ij}$  — параметри, що описують дипольні й квадрупольні парні взаємодії між структурними елементами.

Існує пряма відповідність між запропонованою вище моделлю і моделлю БЕГ. Якщо перейти до  $S = 1$  псевдоспінових операторів

$\tilde{S}_i^z = 2S_i^z = X_i^{33} - X_i^{22}$  та врахувати, що у цьому представленні оператор  $n_i = (\tilde{S}_i^z)^2$  відповідає локальному квадрупольному моменту, то можна виразити повний гамільтоніан (сформований частинами (4) і (5)) у такій формі

$$\hat{H} = \sum_i \left[ -\tilde{h}\tilde{S}_i^z + E_0(\tilde{S}_i^z)^2 \right] - \frac{1}{2} \sum_{ij} \tilde{J}_{ij} \tilde{S}_i^z \tilde{S}_j^z - \frac{1}{2} \sum_{ij} K_{ij} (\tilde{S}_i^z)^2 (\tilde{S}_j^z)^2, \quad (6)$$

що є аналогом гамільтоніану для моделі БЕГ з доданками одноіонної анізотропії та дипольної ( $\tilde{J}_{ij}$ ) і біквадратної квадрупольної ( $K_{ij}$ ) взаємодій (тут  $\tilde{h} = h/2$ ,  $\tilde{J}_{ij} = J_{ij}/4$ ).

Надалі розглянемо випадок  $h = 0$  і  $K_{ij} = 0$ , враховуючи лише дипольну взаємодію  $J_{ij}$ . Ми припускаємо, що величина енергетичної щільності  $E_0$  може змінюватись. У локально ангармонічних кристалах такий ефект можна досягти, приклавши тиск: як зовнішній, так і внутрішній (спричинений стохіометричним заміщенням атомів). Наприклад, у вищезгаданих кристалах сімейства  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  форма локального триявного потенціалу для іонних груп  $\text{P}_2\text{S}_6$  змінюється під впливом цих обох чинників (див. *ab-initio* розрахунки [8]). Дослідження цього ефекту поглиблює розуміння механізму переходу в сегнетоелектричний стан.

Щоб врахувати вищеописане явище у рамках моделі БЕГ, слід розглядати (викликану зовнішнім чинником) деформацію кристалічної ґратки як безпосередню причину зміни локальних потенціалів (а, отже, й енергетичної щільності  $E_0$ ). Тому початковий гамільтоніан (1) слід доповнити відповідним доданком

$$\hat{H}'' = D \sum_i (X_i^{33} + X_i^{22})u + \frac{N}{2}vc_0u^2, \quad (7)$$

беручи до уваги ренормалізацію величини енергетичної щільності  $E_0$  через деформацію

$$E_0 \rightarrow \tilde{E}_0 = E_0 + Du \quad (8)$$

(де  $u = \Delta V/V$  – відносна зміна об'єму), а також енергію пружної деформації ( $c_0$  – модуль об'ємної пружності,  $v$  – об'єм на одну формульну одиницю,  $N$  – число структурних елементів, які описуються локальними ангармонічними потенціалами), а  $D$  – стала електрон-деформаційної взаємодії.

Рівноважне значення параметра  $u$  за наявності взаємодії  $\hat{H}''$  можна отримати з умови термодинамічної рівноваги  $\partial G/\partial u = 0$ , де  $G$  – потенціал Гіббса, отриманий з вільної енергії  $F$

$$G = F - Nvu\sigma, \quad (9)$$

де  $\sigma$  – механічне напруження. Тут  $F$  – характеристична функція від змінних  $(T, V, N)$  (у нашому випадку – від  $(T, u, N)$ ), тоді як потенціал Гіббса  $G$  – функція від  $(T, \sigma, N)$ . Оскільки

$$\frac{\partial G}{\partial u} = \frac{\partial F}{\partial u} - Nv\sigma = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial u} \right\rangle - Nv\sigma, \quad (10)$$

рівняння, що зв'язує деформацію  $u$  зі зовнішнім механічним напруженням, можна записати так

$$c_0u + \frac{D}{v} \langle X_i^{33} + X_i^{22} \rangle = \sigma \quad (11)$$

припустивши однорідність системи (відсутність модульованого впорядкування).

Умова (11) є точним співвідношенням, яке можна вважати узагальненим законом Гука. Згідно з нею роль зовнішнього напруження  $\sigma$  не обмежується деформацією ґратки; воно також впливає на заселеність бокових позицій ( $\bar{n} = \langle X^{22} + X^{33} \rangle$ ) локальних потенціалів. Як буде показано нижче, це веде до нелінійної залежності між  $u$  і  $\sigma$ , що є особливо важливим у околі фазового переходу до сегнетоелектричного стану.

З іншого боку, в границі  $\sigma = 0$  співвідношення (11) описує лінійну залежність між деформацією ґратки й заселеністю бокових позицій (як показано нижче, при  $D < 0$  зростання заселеностей через пониження  $E_0$  полегшує розширення ґратки).

Можна усунути явну залежність гамільтоніану від деформації  $u$ , скориставшись рівнянням (11):

$$\hat{H} = \sum_i \left( E_0 + \frac{D}{c_0}\sigma \right) n_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i^z S_j^z - \frac{D^2}{vc_0} \sum_i \bar{n} n_i + U, \quad (12)$$

де

$$U = \frac{N}{2c_0}v\sigma^2 - \frac{ND}{c_0}\sigma\bar{n} + \frac{N}{2} \frac{D^2}{vc_0}\bar{n}^2. \quad (13)$$

Третій доданок у виразі (12) відповідає енергії локального квадрупольного у середньому полі  $K_{\text{eff}}\bar{n}$ , де константа ефективної квадрупольної взаємодії рівна

$$K_{\text{eff}} = \frac{D^2}{vc_0}. \quad (14)$$

Ми вважаємо, що така взаємодія ( $K_{ij}^{\text{eff}} = K_{\text{eff}}$  розповсюджується на довільну відстань  $|\vec{R}_i - \vec{R}_j|$ ) через деформацію ґратки.

Наявність взаємодії  $K_{\text{eff}}$  класифікує запропоновану модель як модифікацію моделі БЕГ (вона перетворювалась би у варіант моделі Блюма–Капеля за умови  $D = 0$  — нехтування взаємодією з деформацією ґратки). Однак, гамільтоніан (12) не є цілком еквівалентним гамільтоніану БЕГ з ефективною взаємодією квадруполів. Роль напруження  $\sigma$  не зводиться до появи поля  $(D/c_0)\sigma$ , яке діє безпосередньо на квадруполі. Вона також проявляється в появі ряду додаткових членів у виразі (13). Еквівалентність з гамільтоніаном БЕГ досягається лише за відсутності зовнішніх напружень (при  $\sigma = 0$ ).

### 3. Термодинаміка в наближенні середнього поля

Модель, яка описується гамільтоніаном

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i + \hat{H}' + \hat{H}'', \quad (15)$$

можна назвати деформовною моделлю БЕГ (дБЕГ). Розглянемо її термодинаміку в наближенні середнього поля (НСП). Базуючись на гамільтоніанах (1) і (7) та використавши розщеплення

$$S_i^z S_j^z \rightarrow S_i^z \langle S^z \rangle + \langle S^z \rangle S_j^z - \langle S^z \rangle^2,$$

що відповідає нехтуванню вкладу другого порядку  $\delta S_i^z \delta S_j^z$ , де  $\delta S_i^z = S_i^z - \langle S^z \rangle$ , при  $K_{ij} = 0$  отримуємо

$$\hat{H}_{\text{MF}} = \frac{N}{2} J \eta^2 + \frac{N}{2} v c_0 u^2 + \sum_i \tilde{H}_i, \quad (16)$$

де

$$\tilde{H}_i = (H + \tilde{E}_0) X_i^{22} + (-H + \tilde{E}_0) X_i^{33}. \quad (17)$$

Тут  $H = J\eta/2$  (де  $J = \sum_j J_{ij}$ ) — ефективне поле, яке діє на диполі,  $\eta = \langle S_i^z \rangle$  — параметр дипольного впорядкування, що визначає поляризацію системи. Поряд з деформацією  $u$ , «поляризація»  $\eta$  належить до двох самоузгоджених середніх, що визначаються з умови мінімуму вільної енергії (9).

Відштовхуючись від одночастинкової функції розподілу

$$Z_i = \text{Sp} e^{-\beta \tilde{H}_i} = 1 + 2e^{-\beta \tilde{E}_0} \cosh \beta H, \quad (18)$$

(де  $\beta = 1/\Theta = 1/k_B T$ ) отримуємо наступний вираз для вільної енергії

$$F_{\text{MF}} = \frac{N}{2} J \eta^2 + \frac{N}{2} v c_0 u^2 - N \Theta \ln \left( 1 + 2e^{-\beta \tilde{E}_0} \cosh \beta H \right). \quad (19)$$

Умови на екстремум потенціалу Гіббса  $G_{\text{MF}} = F_{\text{MF}} - N v u \sigma$

$$\frac{1}{N} \frac{\partial G_{\text{MF}}}{\partial \eta} = 0, \quad \frac{1}{N} \frac{\partial G_{\text{MF}}}{\partial u} = 0 \quad (20)$$

дають у нашому випадку такі рівняння

$$\eta = \frac{e^{-\beta \tilde{E}_0} \sinh \beta H}{1 + 2e^{-\beta \tilde{E}_0} \cosh \beta H}, \quad (21)$$

$$c_0 u + \frac{D}{v} \frac{2e^{-\beta \tilde{E}_0} \cosh \beta H}{1 + 2e^{-\beta \tilde{E}_0} \cosh \beta H} = \sigma. \quad (22)$$

Як видно, друге рівняння співпадає з раніше отриманим співвідношенням (11) між деформацією  $u$  і механічним напруженням  $\sigma$ , таким чином ставши узагальненням закону Гука.

Розв'язки системи рівнянь (21)–(22) для самоузгоджених середніх також повинні відповідати абсолютному мінімуму потенціалу Гіббса  $G$ . Такі розв'язки описують термодинамічно стійкі стани (на відміну від решти — метастабільних і нестабільних, що теж задовільняють умови (20)) при заданому зовнішньому механічному напруженні  $\sigma$ , дозволяючи досліджувати фазові переходи як першого, так і другого роду між різноманітними фазами.

### 4. Фазові діаграми для деформовної моделі БЕГ

Вигляд і топологія фазових діаграм для моделі БЕГ (області існування невпорядкованої фази, фази з дипольним впорядкуванням і фаз із різними значеннями середнього квадрупольного моменту) суттєво залежать від числових значень модельних параметрів (див., наприклад, [11, 12], а також [10]). Тому ми зосередимось на конкретному випадку сегнетоелектричних кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , обраних з таких міркувань: а) уже існують спроби описати термодинаміку даних сполук у рамках моделі БЕГ [8]; б) опубліковано дані, що ілюструють зміну локального ангармонічного потенціалу для іонних груп  $\text{P}_2\text{S}_6$  під впливом зовнішнього всестороннього тиску [8, 9].

Ґрунтуючись на відомих даних для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  [3, 13], ми підібрали наступні значення для параметрів дБЕГ моделі:  $v = 0.23 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ ,  $c_0 = 5 \cdot 10^{11} \text{ ерг/см}^3$ ,  $D = -1.1 \text{ еВ}$ ,  $c_0 v = 71.8 \text{ еВ}$ ,  $E_0 = -0.011 \text{ еВ}$ ,  $V_{\text{eff}} = 0.017 \text{ еВ}$ . Параметр  $D$  розраховано за означенням  $D = \partial \tilde{E}_0 / \partial u$ , виходячи з приблизного значення похідної  $\partial \tilde{E}_0 / \partial p = -\tilde{E}_0 / \partial \sigma \approx 0.011 \dots 0.025 \text{ еВ/ГПа}$  згідно з результатами *ab initio* розрахунків [8]

(тут  $p = -\sigma$  — гідростатичний тиск). Значення параметра  $J$  вибрано з міркувань оптимального узгодження критичної температури  $T_c$  при  $p = 0$ , розрахованої в рамках моделі, з її експериментально отриманим значенням ( $T_{c|exp} = 337$  K). Значення  $E_0 = -0.011$  eV відповідає даним, отриманим у роботі [8] за відсутності тиску.

Фазова діаграма ( $T, E_0$ ) (ліворуч на рис. 2) за відсутності зовнішнього тиску демонструє відоме явище зниження критичної температури  $T_c$  при зменшенні абсолютного значення (у від'ємній області) й наступного зростання (у додатній області) параметра  $E_0$ . При цьому рід фазового переходу змінюється в трикритичній точці ( $E_0|_{T_{CS}} \approx 0.02$  eV) з другого на перший з повним придушенням сегнетофази при  $E_0 \geq 0.026$  eV.

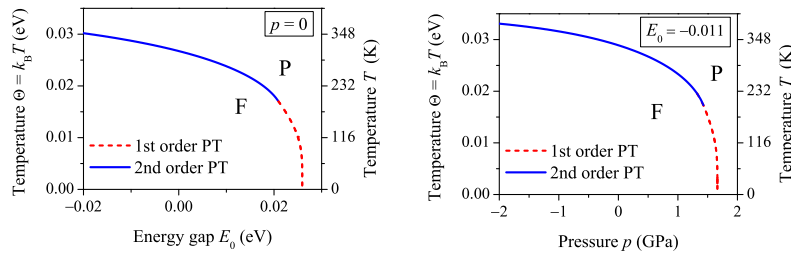


Рис. 2. Залежності температури фазового переходу між сегнетоелектричною (F) і параелектричною (P) фазами (ліворуч) від параметра  $E_0$  (при  $p = 0$ ) і (праворуч) від величини прикладеного всестороннього тиску  $p$  (при  $E_0 = -0.011$  eV) за наступних значень інших параметрів моделі:  $J = 0.14$  eV,  $c_0v = 71.8$  eV,  $D = -1.1$  eV,  $V_{eff} = 0.017$  eV.

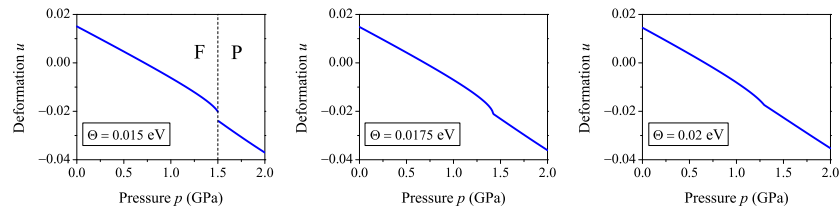


Рис. 3. Розраховані залежності параметра деформації  $u$  від тиску  $p$  при різних температурах (174 K, 203 K and 232 K, відповідно); тут і на рис. 4, 5 і 6:  $J = 0.14$  eV,  $c_0v = 71.8$  eV,  $D = -1.1$  eV,  $E_0 = -0.011$  eV,  $V_{eff} = 0.017$  eV.

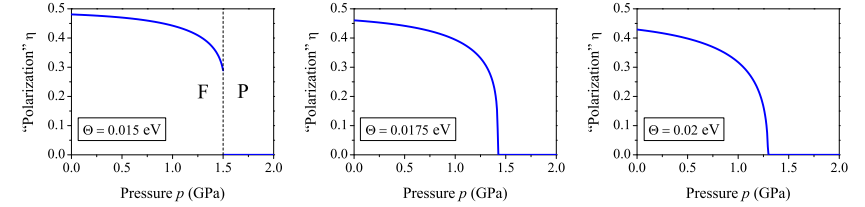


Рис. 4. Залежності «поляризації»  $\eta$  від тиску  $p$  при різних температурах (174 K, 203 K and 232 K, відповідно).

Залежність температури фазового переходу між сегнето- і параелектричною фазами ( $F \leftrightarrow P$ ) від всестороннього тиску зображено на рис. 2. Значення температур  $T_c(p = 0)$  і  $T_{TCS}$ , як і тиску  $p^*$  (за якого температура фазового переходу зануляється) є достатньо близькими до експериментальних даних ( $T_{c|calc}(p = 0) = 330$  K,  $T_{TCS|calc} = 203$  K і  $p^*|_{calc} = 1.7$  ГПа, порівняно з  $T_{c|exp}(p = 0) = 337$  K,  $T_{TCS|exp} = 220$  K і  $p^*|_{exp} = 1.5$  ГПа). Отже, вибір значень параметрів моделі можна вважати вдалим і використовувати його для детальнішого дослідження ефектів, породжених тиском.

Графіки на рис. 3 демонструють розраховані залежності параметра деформації  $u$  від тиску  $p$  для різних температур (вище й нижче трикритичної точки та майже при  $T = T_{TCS}$ ). Графіки на рис. 4 відображають відповідні залежності від параметра  $\eta$  (який описує спонтанне дипольне впорядкування) від всестороннього зовнішнього тиску (наше дослідження обмежене випадком  $h = 0$ ). Головною особливістю кривих на рис. 3 є стрибок деформації  $\Delta u$  при фазовому переході першого роду з сегнето- (F) у парафазу (P), що супроводжується стиском ґратки. При цьому відносна зміна об'єму  $\Delta V/V$  досягає значення  $-0.011$ , що відповідає виявленій зміні об'єму елементарної комірки для кристала  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (згідно з [3],  $v_{cell} \approx 0.457 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup> для сегнетофази ( $T = 293$  K) і  $v_{cell} \approx 0.452 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup> для парафази ( $T = 358$  K)).

У трикритичній точці  $\Delta u \rightarrow 0$  і при  $T_c > T_{TCS}$  фазовий перехід стає другого роду, отже стрибок  $u$  зникає. Однак, залежність  $u(p)$  надалі демонструє видиму особливість в околі точки фазового переходу. Цю особливість краще виражено для відповідної залежності похідної  $\partial u / \partial \sigma = -\partial u / \partial p \equiv \chi$ , яка відповідає об'ємній стисливості. Криві, що демонструють залежність стисливості  $\chi$  від тиску, розраховано з системи рівнянь (21)–(22) і представлено на рис. 5. У трикритичній точці функція  $\chi(p)$  розбігається, а в її околі — демонструє

пікоподібну поведінку. Коливання стисливості в області піка досягає значень  $0.02\text{--}0.04 \text{ ГПа}^{-1}$ . Експериментальне дослідження поведінки стисливості поблизу трикритичної точки проведено в роботі [14]. Значення  $\chi$  отримано для різних тисків (як з проходом через трикритичну точку, так і поблизу неї). В загальному, розрахована нами залежність  $\chi(p)$  демонструє добре узгодження з виміряною в експерименті. Отримано кількісне узгодження теорії з експериментом: межі зміни  $\chi$  (величини піків), а також значення стисливості добре співпадають. Для детальнішого опису експериментальних даних (особливо, при різних температурах), слід враховувати анізотропію кристалів (коли розглядається лінійна стисливість), а також можливість появи неспівмірних фаз.

Представлені вище графіки відповідають так званому механічно вільному кристалу: всесторонній зовнішній тиск  $p$  (або механічне напруження  $\sigma$ ) є незалежною змінною з певним значенням (режим  $\sigma = \text{const}$ ). Можна також розглянути випадок механічно затиснутого кристала (режим  $u = \text{const}$ ). Стрибок  $u$  при фазовому переході першого роду для вільного кристала відповідає тому ж інтервалу значень  $u$  між парафазою і сегнетофазою для затиснутого кристала. Змінюючи температуру в даному режимі, можна побудувати відповідну фазову діаграму (рис. 6). Бінодалі, зображені пунктирними лініями, отримано порівнянням потенціалів Гіббса для обох фаз із використанням даних стрибка деформації на лінії переходів першого роду в площині  $(u, p)$ . При всіх значеннях  $u$  і  $T$  з проміжної зони (розташованої між областями P і F фаз) відбувається фазове розшарування на пара- й сегнетофазу за правилом

$$x_P = \frac{u - u_F}{u_P - u_F}, \quad x_F = \frac{u_P - u}{u_P - u_F}, \quad (23)$$

де  $x_{P,F}$  — відносні частки P (F) фази,  $u_{P,F}$  — значення деформації  $u$

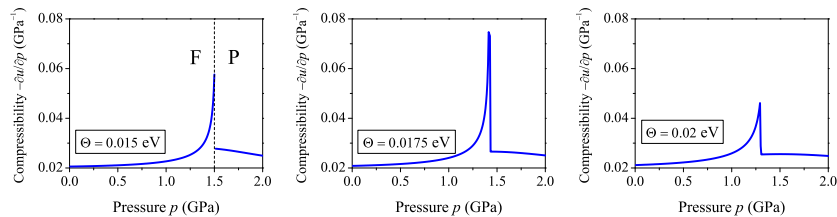


Рис. 5. Залежності стисливості  $\chi$  від тиску  $p$  при різних температурах (174 K, 203 K and 232 K, відповідно).

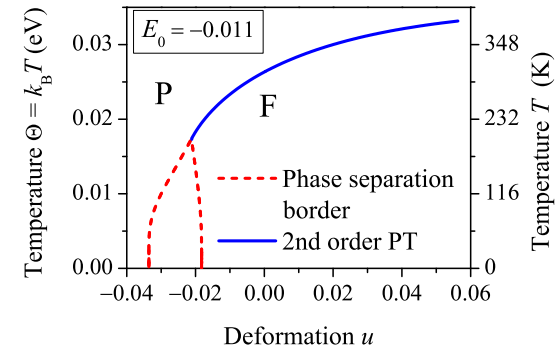


Рис. 6. Фазова діаграма  $(T, u)$  для випадку механічно затиснутого кристала (режим  $u = \text{const}$ ).

на відповідних межах згаданого інтервалу. Таким чином, кристал розшарується на фрагменти P і F фаз із різними напруженнями.

Слід наголосити, що використання наближення середнього поля для опису фазового розшарування дозволяє лише оцінити область значень параметрів моделі, у якій даний ефект матиме місце (навіть для далекосяжних взаємодій, як-от диполь-дипольна). У випадку короткосяжних взаємодій функція  $F(u)$  є опуклою, тому краще говорити про область співіснування фаз. Для детальнішого опису слід вийти поза межі наближення середнього поля.

Існування області змішаних фаз при  $T < T_{\text{ТСР}}$  уже обговорювалось у роботах [8,9]. Автори припустили, що поява такого змішаного стану пов'язана з явищами метастабільності в області між спінодалями. Приведені нами вище аргументи доводять, що цей змішаний стан є радше областю співіснування парафазы й сегнетофазы між бінодалями.

## 5. Висновки

Запропонована деформовна модель БЕГ враховує мікроскопічний механізм впливу прикладеного всестороннього тиску на термодинаміку кристалів з багатоямними (особливо, трійними) локальними ґратковими потенціалами. Наш підхід базується на ідеї, що вплив тиску опосередковується напруженням кристалічної ґратки. Тобто, деформація кристала веде до зміни внутрішнього поля й зміщення атомів, що оточують активні структурні елементи (іонні групи),

конфігурації яких визначаються згаданими вище локальними потенціалами. Наше розширення моделі БЕГ додатково враховує зсув локальних енергетичних рівнів (через перебудову локальних ангармонічних потенціалів, сформованих електронною підсистемою) під впливом деформації, породженої всестороннім тиском. Такий підхід дозволяє описати деформаційні ефекти, що супроводяться фазовим переходом у стан з дипольним впорядкуванням (сегнетофаза).

Слід зауважити, що застосовану тут схему імплементації мікроскопічного параметра (наприклад, деформації) у макроскопічний гамільтоніан з наступним визначенням даного параметра через умови рівноваги вперше запропоновано в роботі [15]. На основі даного підходу описано ряд явищ, породжених зовнішнім тиском, у сегнетоелектриках типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (див. [16]).

Експериментальні дослідження кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  показали, що температура переходу в сегнетофазу знижується під впливом гідростатичного тиску  $p$  зі зміною роду фазового переходу з другого на перший, обертаючись у нуль з повним придушенням сегнетовпорядкування при  $p = p^*$ . В принципі, згадане явище адекватно відтворюється у рамках моделі БЕГ, але результати *ab initio* розрахунків демонструють перебудову локальних ангармонічних потенціалів під впливом тиску. Врахувавши цю перебудову, ми описуємо вплив деформації ґратки на енергетичні рівні активних структурних елементів (груп  $\text{P}_2\text{S}_6$  кристала  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ) у рамках запропонованої моделі дБЕГ, що дозволяє виявити аномалію залежності  $u(p)$  в околі фазового переходу між сегнето- і парафазою. Стрибок деформації  $\Delta u$  існує лише при фазовому переході першого роду, тоді як відповідна похідна  $\partial u / \partial p$  демонструє пікоподібну поведінку як для першого, так і для другого роду фазового переходу, а у трикритичній точці стисливість  $\chi = -\partial u / \partial p$  узагалі розбігається. Така поведінка  $u(p)$  і  $\chi(p)$  відповідає дійсності.

Термодинаміку кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  досліджено також для випадку затиснутого кристалу (режиму  $u = \text{const}$ ). Показано, що в цьому режимі при  $T < T_{\text{ТСР}}$  наявна область значень деформації, де кристал розшаровується на фракції сегнето- й парафаз з різними значеннями внутрішнього напруження. На фазовій діаграмі  $(T, u)$  ця змішана фаза знаходиться між «чистими» фазами Р і F. Такий стан співіснування фаз можна виявити експериментально, якщо виміряти стисливість  $\chi(u)$  у затисненому режимі в згаданій області — вона повинна лінійно залежати від  $u$  в інтервалі  $[u_{\text{Р}}, u_{\text{F}}]$ .

## Література

1. de Gennes P. Collective motions of hydrogen bonds. Solid State Communications. 1963;1(6):132–137. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109863902126>.
2. Blume M, Emery VJ, Griffiths RB. Ising model for the  $\lambda$  transition and phase separation in  $\text{He}^3\text{-He}^4$  mixtures. Phys Rev A. 1971;4:1071–1077. Available from: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.4.1071>.
3. Vysochanskii YuM, Janssen T, Currat R, et al. Phase transitions in ferroelectric phosphorous chalcogenide crystals. Vilnius: Vilnius University Publishing House; 2006.
4. Mukamel D, Blume M. Ising model for tricritical points in ternary mixtures. Phys Rev A. 1974;10:610–617. Available from: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.10.610>.
5. Sokolovskii RO. Effect of an external magnetic field on the gas-liquid transition in the Ising spin fluid. Phys Rev B. 2000;61:36–39. Available from: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.61.36>.
6. Rushchanskii KZ, Vysochanskii YuM, Strauch D. Ferroelectricity, nonlinear dynamics, and relaxation effects in monoclinic  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Phys Rev Lett. 2007;99:207601. Available from: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.207601>.
7. Yevych RM, Vysochanskii YuM. Triple well potential and macroscopic properties of  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  ferroelectrics near phase transition. Ferroelectrics. 2011;412(1):38–44. Available from: <https://doi.org/10.1080/00150193.2011.542693>.
8. Yevych R, Haborets V, Medulych M, et al. Valence fluctuations in  $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}_6$  ferroelectrics. Low Temperature Physics. 2016;42(12):1155–1162. Available from: <https://doi.org/10.1063/1.4973005>.
9. Yevych R, Medulych M, Vysochanskii Yu. Nonlinear dynamics of ferroelectrics with three-well local potential. Condensed Matter Physics. 2018;21(2):23001. Available from: <https://doi.org/10.5488/CMP.21.23001>.
10. Stasyuk IV, Tovstyuk KD, Gera OB, et al. Phase transitions of dipole lattice gas model. Institute for Condensed Matter Physics of the NAS of Ukraine; 2002. Preprint ICMP-02-09U. (in Ukrainian).
11. Chen HH, Levy PM. Dipole and quadrupole phase transitions in spin-1 models. Phys Rev B. 1973;7:4267–4284. Available from: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.7.4267>.



12. Sivardiere J. Critical and multicritical points in fluids and magnets. In: Pełalski A, Sznajd J, editors. Lecture notes in physics: Static critical phenomena in inhomogeneous systems. Vol. 206. Berlin Heidelberg New York Tokyo: Springer-Verlag; 1984. p. 247–289.
  13. Bilanych R, Yevych R, Kohutych A, et al. Elastic properties of  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$  solid solutions. Central European Journal of Physics. 2014;12(9):611–614. Available from: <https://doi.org/10.2478/s11534-014-0514-3>.
  14. Slivka AG, Gerzanich EI, Guranich PP, et al. Phase transitions in  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  ferroelectric under high pressures. Condensed Matter Physics. 1999;2(3):415–420. Available from: <https://doi.org/10.5488/CMP.2.3.415>.
  15. Stasyuk IV, Biletskii IN. Influence of omnidirectional and uniaxial stress on the ferroelectric phase transition in crystals of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  type. Bull Acad Sci USSR Phys Ser. 1983;4(4):79–82.
  16. Stasyuk IV, Levitskii RR, Moina AP. External pressure influence on ferroelectrics and antiferroelectrics of the  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  family: A unified model. Phys Rev B. 1999;59:8530–8540. Available from: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.8530>.
-

# CONDENSED MATTER PHYSICS

The journal **Condensed Matter Physics** is founded in 1993 and published by Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

**AIMS AND SCOPE:** The journal **Condensed Matter Physics** contains research and review articles in the field of statistical mechanics and condensed matter theory. The main attention is paid to physics of solid, liquid and amorphous systems, phase equilibria and phase transitions, thermal, structural, electric, magnetic and optical properties of condensed matter. Condensed Matter Physics is published quarterly.

**ABSTRACTED/INDEXED IN:** Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences; ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alerting Services; INSPEC; "Referatyvnyj Zhurnal"; "Dzherelo".

**EDITOR IN CHIEF:** Ihor Yukhnovskii.

**EDITORIAL BOARD:** T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; T. Bryk (Associate Editor), *Lviv*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Coventry*; R. Folk, *Linz*; L.E. Gonzalez, *Valladolid*; D. Henderson, *Provo*; F. Hirata, *Okazaki*; Yu. Holovatch (Associate Editor), *Lviv*; M. Holovko (Associate Editor), *Lviv*; O. Ivankiv (Managing Editor), *Lviv*; Ja. Ilnytskyi (Assistant Editor), *Lviv*; N. Jakse, *Grenoble*; W. Janke, *Leipzig*; J. Jedrzejewski, *Wroclaw*; Yu. Kalyuzhnyi, *Lviv*; R. Kenna, *Coventry*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; O. Lavrentovich, *Kent*; M. Lebovka, *Kyiv*; R. Lemanski, *Wroclaw*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Loktev, *Kyiv*; E. Lomba, *Madrid*; O. Makhanets, *Chernivtsi*; V. Morozov, *Moscow*; I. Mryglod (Associate Editor), *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; O. Pizio, *Mexico*; N. Plakida, *Dubna*; G. Ruocco, *Rome*; A. Seitsonen, *Zürich*; S. Sharapov, *Kyiv*; Ya. Shchur, *Lviv*; A. Shvaika (Associate Editor), *Lviv*; S. Sokołowski, *Lublin*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; J. Strečka, *Košice*; S. Thurner, *Vienna*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; V. Vlady, *Ljubljana*; A. Zagorodny, *Kyiv*

## CONTACT INFORMATION:

Institute for Condensed Matter Physics  
of the National Academy of Sciences of Ukraine  
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine  
Tel: +38(032)2761978; Fax: +38(032)2761158  
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua    <http://www.icmp.lviv.ua>