THEORIE MICROSCOPIQUE DES TRANSITIONS S' ACCOMPAGNANT D'UNE MODIFICATION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE

N. BOCCARA et G. SARMA

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, France

(Received 7 December 1964)

Résumé

Une théorie microscopique self-consistente est proposée pour certaines transitions où l'influence de l'agitation thermique est déterminante. La méthode est en particulier applicable aux ferroèlectriques de type displacif. Une discussion des équations obtenues permet d'aboutir à un certain nombre de conclusions générales au voisinage du point de transition. Les propriétés ainsi trouvées sont conformes aux résultats expérimentaux.

1. Introduction

DE nombreux changements de phase dans les solides s'accompagnent d'une modification de la structure cristalline. La présente théorie ne traite que de ceux où l'influence de l'agitation thermique est prépondérante. L'existence de transitions de ce type est due à certaines particularités de l'interaction interatomique qui invalident tout traitement de perturbation.* L'expérience montre qu'au voisinage de la transition, il existe des phonons dont la durée de vie est grande, et que leurs courbes de dispersion présentent de fortes variations avec la température [1-4]. Ces faits nous ont conduits à adopter une méthode self-consistente qui, partant d'un potentiel fortement anharmonique lui substitue un potentiel harmonique effectif qui tient compte implicitement de l'agitation thermique.

La structure cristalline est caractérisée par des paramètres η , qui varient avec la température. Un exemple simple est celui où il n'existe qu'un seul paramètre représentant un déplacement relatif de deux sous-réseaux. Ce type de modification de la structure cristalline est fondamental pour une certaine classe de ferroélectriques. Dans ce cas particulier les notions évoquées plus haut se traduisent de la façon suivante. Supposons un cristal où les atomes A et les atomes B occupent les noeuds de deux réseaux de Bravais identiques. Pour qu'à basse température la structure n'ait pas de centre de symétrie, il suffit que le potentiel exercé par l'ensemble des atomes A sur un atome B soit un potentiel à plusieurs puits (Fig. 1). A température finie, l'agitation thermique crée un potentiel moyen qui, compte tenu du déplacement relatif des deux sous-réseaux, est dissymétrique (Fig. 2). Nous montrerons comment la connaissance de ce potentiel moyen suffit à déterminer la position moyenne des atomes et la dynamique du réseau.

Nous nous placerons dans les conditions de validité de l'approximation adiabatique et nous supposerons les atomes ponctuels.



FIGURE 1



FIGURE 2

2. Les Equations Générales et Leur Interprétation

Nous écrirons les équations générales en supposant pour simplifier qu'il n'existe qu'un seul paramètre η , la généralisation au cas de plusieurs paramètres étant immédiate. Nous décrirons le système par un hamiltonien effectif de la forme:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{h} + E_{0}$$

$$\mathcal{H}_{h} = \tau + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ij \\ \mu\nu}} C^{\mu\nu}_{ij} (x_{i} - x_{j})^{\mu} (x_{i} - x_{j})^{\nu}$$

$$E_{0} = \langle V \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\substack{ij \\ \mu\nu}} C^{\mu\nu}_{ij} \sigma^{\mu\nu}_{ij}$$

Vol.1, No.4

 τ est l'énergie cinétique, x_i^{μ} est le déplacement du i^{ene} atome à partir de sa position moyenne à la température considérée, position déterminée par $\eta(T)$ (Fig. 2) < V > est la moyenne thérmique du potentiel calculée avec la matrice densité correspondant à l'hamiltonien effectif \mathcal{H} . Enfin $\sigma_{ij}^{\mu\nu} = \langle (x_i - x_j)^{\mu} (x_i - x_j)^{\nu} \rangle$ L'hamiltonien \mathcal{H}_h étant supposé bien décrire la dynamique du système, l'addition de E_0 assure que l'énergie a la valeur correcte.

Nous obtiendrons les équations de self-consistence en minimisant l'énergie libre F du système par rapport aux paramètres variationnels qui sont ici η , $C_{ij}^{\mu\nu}$ et $\sigma_{ij}^{\mu\nu}$. Notons que le nombre de paramètres indépendants $C_{ij}^{\mu\nu}$ (ou $\sigma_{ij}^{\mu\nu}$) est réduit par l'invariance par translation. L'énergie libre F est donnée par:

$$F = F_h + E_0$$

où F_h est l'énergie libre correspondant à l'hamiltonien \mathscr{H}_h .

Les seuls paramètres variationnels qui interviennent dans l'expression de F_h sont les $C_{ij}^{\mu\nu}$ car F_h n'est fonction que des fréquences du système harmonique décrit par \mathscr{H}_h .

Les coordonnées de déplacement des atomes étant repérées à partir de leurs positions moyennes, $\langle V \rangle$ est fonction de η . Ainsi dans l'exemple du déplacement relatif de deux sousréseaux, $\langle V_{g\alpha} \rangle$ où m et α désignent deux atomes d'espèces différentes, s'écrit:

$$< V \left(R_{m} - R_{\alpha} - \eta + z_{m} - z_{\alpha} \right) >$$

(voir Fig. 2). Les seuls autres paramètres qui interviennent dans l'expression de $\langle V \rangle$ sont les $\sigma_{ij}^{\mu\nu}$, ceci est une propriété des systèmes d'oscillateurs harmoniques valable pour un potentiel de paires qui sera démontrée plus loin.

La minimisation de F par rapport aux paramètres variationnels donne les équations suivantes:

$$\frac{\partial F}{\partial n} = \frac{\partial}{\partial n} \langle V \rangle = 0 \tag{1}$$

$$\frac{\partial F}{\partial C_{ij}^{\mu\nu}} = \frac{\partial F_h}{\partial C_{ij}^{\mu\nu}} - \frac{N}{2} \quad \sigma_{ij}^{\mu\nu} = 0$$
⁽²⁾

$$\frac{\partial F}{\partial \sigma_{ij}^{\mu\nu}} = \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial \sigma_{ij}^{\mu\nu}} - \frac{N}{2} C_{ij}^{\mu\nu} = 0$$
⁽³⁾

N est le nombre de mailles élémentaires.

Ce système contient autant d'équations que d'inconnues. L'équation (1) exprime que la position moyenne d'un atome, déterminée par $\eta(T)$, est à un minimum du potentiel moyen (Fig. 2). L'équation (2) traduit une propriété générale des systèmes d'oscillateurs harmoniques. L'equation (3) permet d'interpréter le sens physique des paramètres self-consistents $C_{ij}^{\mu\nu}$. Supposons pour simplifier que le potentiel d'interaction entre deux atomes V_{ij} soit une integrale de Fourier, bien que les propriétés qui vont être etablies n'exigent nullement cette restriction*

$$V_{ij}(\eta, z_i - z_j) = \int d_3 q \exp i q x (z_i - z_j) V_{ij}(q, \eta)$$

Il est bien connu que pour un système d'oscillateurs harmoniques.

$$<\exp i\underline{q}\times(\underline{x}_i-\underline{x}_j)>=\exp -\frac{1}{2}<\left[\underline{q}\times(\underline{x}_i-\underline{x}_j)\right]^2>=\exp -\frac{1}{2}\sum_{\mu\nu}q^{\mu}q^{\nu}\sigma_{ij}^{\mu\nu},$$

ce qui démontre déjà comme nous l'avions annoncé plus haut, qu'à l'exception de η , les $\sigma_{ij}^{\mu\nu}$ sont les seuls paramètres qui apparaissent dans l'expression de $\langle V_i \rangle$. Par ailleurs:

$$\frac{\partial \langle V_{ij} \rangle}{\partial \sigma_{ij}^{\mu\nu}} = \langle -\frac{1}{2} \int d_3 \, \underline{q} \, q^{\mu} q^{\nu} \, \exp \, i \underline{q} \, \mathbf{x} \, (\underline{x}_i - \underline{x}_j) V_{ij}(\underline{q}, \eta) \rangle$$

d' où

$$\frac{\partial \langle V_{ij} \rangle}{\partial \sigma_{ij}^{\mu\nu}} = \frac{1}{2} \langle \frac{\partial^2 V_{ij}}{\partial (x_i - x_j)^{\mu} \partial (x_i - x_j)^{\nu}} \rangle$$

L'équation (3) montre ainsi que le coefficient $C_{ij}^{\mu\nu}$ est la moyenne thermique d'une dérivée seconde du potentiel; dans l'approximation classique d'un potentiel harmonique, ce même co-efficient se réduit à une constante indépendante de la température.

3. Analyse Qualitative des Propriétés Physiques au Voisinage de la Transition

Les équations générales que nous venons d'établir permettent d'étudier divers types de transition. Illustrons ces équations et les conséquences les plus simples qu'on peut en tirer sur l'exemple de déplacement relatif de deux sous-réseaux. Le potentiel V comprend les interactions AA, BB et AB qui sont de la forme:

$$V_{AA}(\overset{R}{\underset{m}}-\overset{R}{\underset{m}}, +\overset{R}{\underset{m}}-\overset{R}{\underset{m}}), V_{BB}(\overset{R}{\underset{m}}-\overset{R}{\underset{m}}, +\overset{R}{\underset{m}}-\overset{R}{\underset{m}}), V_{AB}(\overset{R}{\underset{m}}-\overset{R}{\underset{m}}-\overset{R}{\underset{m}}-\overset{n}{\underset{m}}+\overset{R}{\underset{m}}-\overset{n}{\underset{m}})$$

les indices m, n désignent les atomes A et les indices $\alpha\beta$, les atomes B. Les <u>R</u> repèrent les noeuds des deux sous-réseaux en l'absence du déplacement relatif (Fig. 2). L'équation (1)

 En effet ces propriétés peuvent aussi s'établir comme conséquence du fait que la densité de probabilité d'un système d'oscillateurs harmoniques est gaussienne. La moyenne < V_{ij} > peut s'écrire

$$\langle V_{ij} \rangle = \frac{|M|^{1/2}}{(2\pi)^{3/2}} \int d_3 \, \mu V_{ij}(\eta, \, \mu) \, \exp - \frac{1}{2} \, \mu M \, \mu$$

où *M* est l'inverse de la matrice des $\sigma_{ij}^{\mu\nu}$.

Vol.1, No.4

s'écrit ici

$$\nabla_{\eta} < V_{AB} > = 0, \qquad (4)$$

et on a

$$C_{m\alpha}^{\mu\nu} = \frac{\partial^2}{\partial n^{\mu} \partial n^{\nu}} < V_{m\alpha} >.$$
 (5)

Ces équations ne font intervenir que les dérivées premières et secondes des potentiels moyens du type $\langle V_{m\alpha} \rangle$.

La connaissance de F_h exige celle des fréquences de phonons de l'hamiltonien \mathscr{H}_h dont les carrés sont les valeurs propres de la matrice dynamique correspondante.

L'équation aux fréquences s'écrit:

$$\det M = 0$$

où

$$M = \frac{\Gamma_{11}(q) + m_1 \omega^2 I}{C_{12}(q)} \frac{C_{12}(q)}{\Gamma_{22}(q) + m_2 \omega^2 I}$$

 $\Gamma_{11}(q)$, $\Gamma_{22}(q)$ et $C_{12}(q)$ sont des matrices 3 x 3 dont les éléments sont définis par:

$$\Gamma_{11}^{\mu\nu}(\underline{q}) = C_{11}^{\mu\nu}(\underline{q}) - C_{11}^{\mu\nu}(0) - C_{12}^{\mu\nu}(0)$$

$$\Gamma_{22}^{\mu\nu}(\underline{q}) = C_{22}^{\mu\nu}(\underline{q}) - C_{22}^{\mu\nu}(0) - C_{12}^{\mu\nu}(0)$$

où

$$C_{11}^{\mu\nu}(q) = \sum_{n} C_{mn}^{\mu\nu} \exp iq \times (\underline{R}_{m} - \underline{R}_{n})$$

$$C_{22}^{\mu\nu}(q) = \sum_{\beta} C_{\alpha\beta} \exp iq \times (\underline{R}_{\alpha} - \underline{R}_{\beta})$$

$$C_{12}^{\mu\nu}(q) = \sum_{\alpha} C_{m\alpha}^{\mu\nu} \exp iq \times (\underline{R}_{m} - \underline{R}_{\alpha})$$

I est la matrice unité 3 x 3.

3.1. Anomalies de comportement des fréquences optiques

(a) Pour q = 0 la matrice M prend la forme suivante:

$$\begin{array}{c|cccc} m_1 \omega^2 I & - C_{12}(0) & C_{12}(0) \\ \hline C_{12}(0) & m_2 \omega^2 I & - C_{12}(0) \\ \end{array}$$

il est facile d'en déduire que les carrés des fréquences optiques à q = 0 sont les valeurs propres de la matrice

$$\frac{m_1 + m_2}{m_1 + m_2} \quad C_{12}(0).$$

D'après l'expression (5) des coefficients $C_{m\alpha}^{\mu\nu}$ on voit que les carrés des fréquences optiques pour q = 0 sont proportionnels aux valeurs propres du hessien de $\langle V_{AB} \rangle$ considéré comme fonction de η .

Si la transition est du deuxième ordre, $\eta(T)$ tend vers zéro continûment. Supposons pour simplifier que $\eta(T)$ soit dirigé suivant un axe de symétrie. Le potentiel moyen $\langle V_{AB} \rangle$ considéré comme fonction du paramètre η *a*, suivant cette direction, l'allure représentée sur la Fig. 2, mais sa dissymétrie disparaît quand $\eta(T)$ s'annule. On voit donc, $\eta(T)$ étant toujours à un minimum de ce potentiel, que les trois extremums de ce dernier doivent se confondre à la



transition (Fig. 3). La condition pour que l'équation (4) ait une racine double (qui sera automatiquement triple) s'écrit:

$$\frac{\partial^2}{\partial \eta^2} < V_{AB} > = 0 \tag{6}$$

(il s'agit de la dérivée seconde suivant la direction de $\eta(T)$). Comme $\eta(T)$ est dirigé suivant un axe de symétrie, l'équation (6) entraine que le hessien de $\langle V_{AB} \rangle$ à une valeur propre nulle. Nous venons de démontrer qu'à la transition, au moins une fréquence optique pour q = 0 doit s'annuler. L'annulation d'une valeur propre d'un hessien est d'ailleurs un critère bien connu de limite de stabilité [5-8].

(b) La dépendance en |q| pour q petit de la branche optique singulière tend vers une dépendance linéaire au voisinage de la transition. A la température de transition elle est rigoureusement linéaire (Fig. 4). En effet les carrés des fréquences, qui sont les valeurs propres de la matrice dynamique, ont pour q petit un développement en puissances paires de q, de la forme:

$$\omega^2 = \omega_0^2 + \sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta} q_{\alpha} q_{\beta} + \dots$$

Il s'ensuit que quand ω_0 s'annule, ω dépend linéairement de |q| dans une direction donnée.





Une pente nulle pour la branche optique singulière est donc exclue à la température de transition. Cette conclusion est conforme aux résultats expérimentaux [4]. Les calculs effectués par Cochran [8] donnent une pente nulle pour la branche optique singulière, à la température de transition. Ce résultat insatisfaisant est peut-être dû au caractère non self-consistent des conditions qu'il impose à la matrice dynamique.

Notons que la dépendance linéaire en |q| de la branche optique singulière à la transition ne modifie pas son caractère de vibration d'un sous-réseau à l'autre.

3.2. Anomalies de comportement des fréquences acoustiques

Un fait essentiel à souligner est que l'annulation d'une fréquence optique s'accompagne d'une forte décroissance de la pente d'une branche acoustique (anomalies de constantes élastiques).

Prenons le vecteur q dirigé suivant l'axe de symétrie qui porte $\eta(T)$, que nous choisirons comme axe Ox de coordonnées. Dans ce cas la matrice dynamique admet un vecteur propre de composantes

$$(u_1 \quad 0 \quad 0 \quad u_2 \quad 0 \quad 0)$$

qui correspond à une vibration longitudinale. Pour une telle vibration on trouve deux fréquences, l'une acoustique, l'autre optique, qui sont les valeurs propres de la matrice 2 x 2 suivante:

$$\frac{1}{m_1} \left\{ C_{111}^{11}(0) - C_{111}^{11}(\underline{g}) + C_{122}^{11}(0) \right\} - \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}} C_{12}^{11}(\underline{g}) - \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}} C_{12}^{11}(\underline{g}) - \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}} C_{12}^{11}(\underline{g}) - \frac{1}{m_2} \left\{ C_{22}^{11}(0) - C_{22}^{11}(\underline{g}) + C_{12}^{11}(0) \right\}$$

En l'absence d'interaction entre les sous-réseaux A et B, on obtiendrait les deux fréquences acoustiques des deux sous-réseaux considérés comme étant seuls, données par:

$$\Omega_1^2 = \frac{1}{m_1} \left\{ C_{11}^{11}(0) - C_{11}^{11}(q) \right\}$$
$$\Omega_2^2 = \frac{1}{m_2} \left\{ C_{22}^{11}(0) - C_{22}^{11}(q) \right\}.$$

En présence de l'interaction, l'équation aux fréquences s'écrit:

$$(\omega^{2} - \Omega_{1}^{2} - \frac{C_{12}^{11}(0)}{m_{1}})(\omega^{2} - \Omega_{2}^{2} - \frac{C_{12}^{11}(0)}{m_{2}}) = \frac{C_{12}^{11}(q)C_{12*}^{11}(q)}{m_{1}m_{2}}$$

On a vu qu'à la transition $C_{12}^{11}(0) = 0$; les deux fréquences sont donc données par:

$$\omega^{2} = \frac{1}{2} \left\{ \Omega_{1}^{2} + \Omega_{2}^{2} \pm \sqrt{(\Omega_{1}^{2} - \Omega_{2}^{2})^{2} + \frac{4}{m_{1}m_{2}}} C_{12}^{11}(q) C_{12}^{11}(q) \right\}.$$
(7)

Elles s'annulent bien toutes les deux pour q = 0.

Dans le cas extrême d'une interaction AB limitée aux premiers voisins, et à la transition, $C_{12}^{11}(q)$ est proportionnel à $C_{12}^{11}(0)$ lorsque q est dirigé suivant l'axe de symétrie. Les deux fréquences données par (7) se réduisent donc dans ce cas à Ω_1 et Ω_2 . Dans les conditions particulières envisagées, et pour cette direction de q, les deux sous-réseaux A et B se comportent comme s'ils étaient parfaitement découplés.





En général $C_{12}^{11}(q)$ n'est pas proportionnel à $C_{12}^{11}(0)$; donc d'après (7) l'une des fréquences ω_1 est supérieure à Ω_1 et l'autre ω_2 inférieure à Ω_2 (en appelant Ω_1 la plus grande des deux fréquences Ω_1 et Ω_2) (Fig. 5). Lorsque $C_{12}^{11}(0)$ tend vers zéro, on voit par continuité que ω_1 représente la branche optique singulière et ω_2 la branche acoustique. On a montré que $\omega_2 \leq \Omega_2$; or Ω_2 est une fréquence anormalement basse car elle ne fait intervenir que des interactions du type AA ou BB qui sont des interactions de seconds voisins; la pente de la branche acoustique ω_2 est donc anormalement basse. La théorie permet donc de rendre compte des anomalies de constantes élastiques constatées expérimentalement [9-10,4]. Elles ne sont pas accidentelles comme le suggère Cowley [4].

3.3. Généralisation des résultats précédents

Les conclusions de l'analyse précédente sont indépendantes de l'exemple particulier qui nous a servi d'illustration. Dans le cas général la position moyenne de l'atome i est repérée par $R_{ii} + \eta_{i}$. L'équation (1) est remplacée par les équations:

$$\frac{\partial F}{\partial \eta_i^{\mu}} = \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial \eta_i^{\mu}} = 0.$$
 (8)

Au voisinage d'une transition du deuxième ordre les η_i^{μ} tendent vers zéro et $\langle V \rangle$ peut être développé en puissance de ces paramètres. Le développement limité au deuxième ordre s'écrit:

$$\langle v \rangle = \langle v \rangle_{0} + \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^{2} \langle v \rangle}{\partial (\eta_{i} - \eta_{j})^{\mu} \partial (\eta_{i} - \eta_{j})^{\nu}} \right\}_{0} (\eta_{i} - \eta_{j})^{\mu} (\eta_{i} - \eta_{j})^{\nu}.$$

L'indice 0 correspond à tous les η_i^{μ} nuls c'est-à-dire à la transition. Or d'après ce que nous avons démontré plus haut

$$\left\{ \frac{\partial^2 < \gamma >}{\partial (\eta_i - \eta_j)^{\nu} \partial (\eta_i - \eta_j)^{\nu}} \right\}_0 = C_{ij}^{\mu\nu}(T_c).$$

Etant donné la forme de l'hamiltonien \mathscr{H}_h , les équations du mouvement s'écrivent

$$\sum_{j\nu} C_{ij}^{\mu\nu} (x_i - x_j)^{\nu} = m_i \omega^2 x_i^{\mu}$$
(9)

tandis que les équations (8) s'écrivent

$$\sum_{j\nu} C_{ij}^{\mu\nu} (\eta_i - \eta_j)^{\nu} = 0$$
 (10)

on voit donc que le système d'équations (10) est formellement identique aux équations du mouvement (9) où la fréquence serait nulle. Cette constatation entraine deux résultats:

(1) Les déplacements η_i lors d'une transition du deuxième ordre correspondent obligatoirement à un mode de vibration possible.

(2) La fréquence correspondant à ce mode doit être nulle.

Les modes acoustiques à q = 0 correspondent à une translation d'ensemble du réseau. Si on veut que le réseau subisse à la transition une déformation non triviale, il faut donc qu'une fréquence non nulle tende vers zéro à la transition.

Il pourrait arriver que plusieurs fréquences tendent vers zéro à la transition. Dans ce cas, les déplacements η_i peuvent être une superposition des modes correspondants.

Dans l'exemple simple que nous avons traité plus haut le déplacement relatif η correspondait à un mode optique à q = 0 et ceci entrainait que la fréquence correspondante s'annulait. Dans le cas particulier où interviennent des interactions coulombiennes et lorsque le cristal dans la phase paraélectrique a une symétrie cubique, l'équation div P = 0 entraine div $\eta = 0$. Le mode optique dont la fréquence s'annule est donc transversal dans ce cas.

Dans l'exemple des deux sous-réseaux on peut imaginer que lorsqu'on vient de la phase paraélectrique une fréquence en bout de zone tende vers zéro. Dans ce cas on obtient un exemple simple de structure antiferroélectrique où un des sous-réseaux est fixe et où deux atomes consécutifs, dans une direction donnée, de l'autre sous-réseau se déplacent l'un de η et l'autre de $-\eta$ (cette déformation correspond bien à un mode de vibration en bout de zone d'un réseau biatomique).

Si la fréquence qui tend vers zéro correspond à un vecteur q quelconque, on peut obtenir des structures où la déformation est d'un type sinusoidal. Une telle phase a été récemment mise en évidence dans Na NO, [11].

Nous poursuivons l'étude de notre méthode en vue de son application a une description plus détaillée de cas concrets.

Références

- 1. A.S. BARKER et M. TINKHAM, Phys. Rev. 125, 1527 (1962).
- 2. W.G. SPITZER, R.C. MILLER, D.A. KLEINMAN et L.E. HOWARTH, Phys. Rev. 126, 1710 (1962).
- 3. R.A. COWLEY, Phys. Rev. Letters 9, 159 (1962).
- 4. R.A. COWLEY, Phys. Rev. 134, A 981 (1964).
- V.L. GINZBURG, Fizika Tverdogo Tela 2, 2031 (1960); [traduction Soviet Physics-Solid State 2, 1824 (1960)].
- 6. P.W. ANDERSON, Izd. An. SSSR, Moscou (1960).
- 7. W. COCHRAN, Phys. Rev. Letters 3, 412 (1959).
- 8. W. COCHRAN, Phil. Mag. Suppl. 9, 387 (1960).
- 9. R.O. BELL et G. RUPPRECHT, Phys. Rev. 129, 90 (1963).
- 10. K.S. KROGSTAD et R.W. MOSS, Bull. Amer. Phys. Soc. 7, 192 (1962).
- 11. Y. YAMADA, I. SHIBUYA et S. HOSHINO, J. Phys. Soc. Japan 18, 1594 (1963).