

РАЗНОУРОВНЕННЫЕ
ФАЗОВЫЕ
ПЕРЕХОДЫ

Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки

Кафедра теоретической физики

РАЗМЫТЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Межведомственный сборник научных трудов

Под общей редакцией Б.Н.Ролова



Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Рига 1978

Размытые фазовые переходы. Межведомственный сборник научных трудов. Рига, 1978.

Сборник включает результаты теоретических исследований по проблемам размытых фазовых переходов в сегнетоактивных кристаллах, выполненных непосредственно на кафедре теоретической физики ЛГУ им. П. Стучки, а также материалы исследований, проведенных совместно с учеными из Карлова университета (ЧССР) согласно координационному плану о научном сотрудничестве между Карловым университетом и ЛГУ им. П. Стучки. Кроме того, сборник содержит также статьи сотрудников научно-исследовательских институтов Ленинграда.

Рассмотрено влияние геометрии и размеров системы на основные физические закономерности сегнетоактивных кристаллов. Обсуждены основные закономерности и теоретические предпосылки, объясняющие размытие процесса структурной перестройки кристалла. Проанализированы термодинамические условия устойчивости сегнетоэлектрических кристаллов, электромеханические свойства, рассмотрены методы расчета внутренних полей в сегнетоэлектриках.

Материал предназначен для студентов старших курсов, специализирующихся в области теоретической физики, физики твердого тела, теории фазовых переходов, магнитных явлений, термодинамики, полупроводников и др. направлений, близких к вышеназванным, и может быть использован аспирантами этих специальностей, научными работниками и инженерами.

Табл. - I, илл. - 10, библиогр. - 200 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета ЛГУ им. П. Стучки от 24 февраля 1978 года

© Латвийский государственный университет им. П. Стучки, 1978

Р 20402-072у 172-78
М 812(II)-78

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗВИТИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Наши представления о тех или иных явлениях порождены опытом. На основании данных опыта получают либо качественные, либо точные (с определенной мерой точности) количественные соотношения измеряемых величин. Именно эта информация и лежит в основе конструирования моделей, необходимых для создания теории. В связи с этим предъявляются особо жесткие и принципиальные требования как к получению экспериментальных результатов, так и к их обработке. Но получение достоверных данных часто затруднено. Наряду с чисто экспериментальными, техническими проблемами, точностью измерений, возможностью систематических ошибок, стоит вопрос, в какой мере измеряемая величина соответствует предполагаемой, с одной стороны, и сколь правомочны используемые методы обработки экспериментально полученных данных, с другой. Хотя эти требования естественны, тем не менее, как показал анализ подходов к решению частных задач проблемы фазовых переходов, не всегда выполняются или выполняются некорректно [1, 2, 3].

Несоблюдение этих требований в ходе решения фундаментальных проблем чревато серьезными последствиями, ибо стремление получить "качественные" результаты, "качественное" согласие с выводами теории, основанной на грубой модели, допускает с неизбежностью произвол в решении существа вопроса, а вместе с этим и опасность наделить реальные системы свойствами, им не присущими, что рано или поздно проявится либо как противоречие с точными данными опыта, либо как "ограничение области применимости". Это означает, по существу, несовершенство моделей, неадекватность свойств моделей свойствами реальных систем, и затрудняет решение проблемы, сколько бы правильным и совершенным ни был математический аппарат, используемый в теории. В этом случае физическая теория превращается в искусство приближения, подкрепленное научными методами исследования, заложенными в математическом аппарате.

попытаемся проанализировать ситуацию, оложившуюся в физике фазовых переходов. Поскольку в фазовых переходах находят отражение, проявляются законы эволюции реального мира, то становится чрезвычайно важным выбор исходной модели, тесно связанной, на наш взгляд, с решением ряда принципиальных вопросов физики: вопроса об эргодической или аналогичных гипотезах, вопроса о физических основаниях закона возрастания энтропии, вопроса о степени применимости моделей идеальных бесконечных замкнутых систем к моделированию процессов в реальных системах и т.п.

В связи с тем, что решение этих принципиальных вопросов в физике в настоящее время отсутствует, целесообразно вновь обратиться к эксперименту, к поиску общих, универсальных закономерностей развития фазовых переходов.

I. Развитие представлений о фазовом переходе

Понятие фазового перехода возникло на основании опытного факта резкого качественного изменения свойств вещества с изменением температуры, давления и т.п. внешних факторов. Были введены термины критическая температура, критическое давление и т.д., при которых некоторые характеристики вещества проявляют особенности - точки фазового перехода. Анализ этих особенностей качественного изменения свойств вещества при фазовом переходе позволил П.Эренфесту [4] все фазовые переходы разделить на два класса: фазовые переходы первого и второго рода. Классификация определялась особенностями (скачками) поведения соответствующих производных термодинамического потенциала в точке перехода.

Дальнейший эксперимент уточнил картину развития фазового перехода. Оказалось, что имеет смысл различать область собственно фазового перехода и области вблизи фазового перехода описание которых можно было провести теоретически, используя разложение термодинамического потенциала в ряд по малому параметру вблизи точки фазового перехода второго рода.

Возможность такого разложения заранее отнюдь не очевидна, поскольку точка фазового перехода второго рода должна быть особой точкой термодинамического потенциала, и есть все основания ожидать, что такое разложение не может быть произведено до членов произвольного порядка, а коэффициенты разложения могут иметь особенности как функции от аргумента, и это обсуждено в [5]. Теория предполагает, что наличие особенностей не сказывается на используемых в ней членах разложения [5]. Полное выяснение характера поведения термодинамического потенциала в точке фазового перехода представляет большие трудности и в то время не было проведено.

Благодаря дальнейшему изучению общих закономерностей поведения веществ при фазовом переходе становилось более очевидным качественное подобие проблематики, касающейся развития различных фазовых переходов: сингулярности разных термодинамических величин можно было систематизировать - они вели себя подобным образом [6]. Для количественной характеристики этих качественных утверждений использовалось представление этих сингулярностей в виде некоторых степеней полевых переменных (температура, магнитное поле и т.д.). Оказалось, что экспериментальные данные, обработанные таким образом, обнаруживают примечательную закономерность: различные весьма далекие по своим свойствам системы обладают приблизительно одинаковыми зависимостями [6]. Общность эмпирических закономерностей привела к выводу, что частные детали системы, претерпевающей фазовое превращение, возможно, несущественны, и что, по-видимому, проблематика фазовых переходов в различных системах по существу идентична. Эта идея многократно обсуждалась [5,6,7,8] и сформулирована более аккуратным образом в рамках гипотезы подобия: "Все проблемы, касающиеся фазовых переходов, можно разделить на небольшое число различных классов в зависимости от размерности системы и симметрии упорядоченного состояния. Внутри каждого класса все фазовые переходы обладают идентичным поведением в критической области, меняется лишь наименование переменных" [9].

Единственным источником наблюдаемых сингулярностей предполагаются флуктуации параметра порядка в областях, размеры которых увеличиваются по мере приближения к критической точке. Физическая основа концепции универсальности базируется на представлении, что флуктуации, проявляясь в масштабе много большем, чем радиус межатомных сил, не "ощущают" детали межатомного потенциала, "чувствуя" лишь крупномасштабные черты потенциала: например, количественное нарушение точной симметрии, масштаб удаления от критической точки [6, 8, 10]. Таким образом, природа флуктуаций определяется, в основном, симметрией параметра порядка и размерностью системы.

Как видим, дальнейший шаг в формировании представлений о развитии фазового перехода "подсказан" экспериментом. Исследования указывали "качественно" на расходимость некоторых термодинамических величин (например, теплоемкости [11, 12]) по мере приближения к критической точке. На базе этих представлений, извлеченных из опыта, и сформулирована гипотеза подобия (скейлинг) [6, 8, 10], которая и дает желаемую расходимость в точке фазового перехода.

Обратимся к критерию теории - опыту. В какой мере утверждение о расходимости некоторых термодинамических величин объективно? Какова степень достоверности этих утверждений? Насколько удовлетворительно описание поведения реальных систем вблизи точки фазового перехода, которое дает теория?

Многочисленные эксперименты в области фазовых переходов в разных системах свидетельствуют, что всегда собственно фазовый переход происходит в некотором интервале температур, давлений, магнитных полей и т.д., при этом понятие критического параметра (критической температуры, критического магнитного поля и т.п.) становится произвольным. Произвол в выборе критического значения аргумента чрезвычайно существен для аппроксимации, что отмечалось уже в [11]. На опыте реально никогда не наблюдается "бесконечность", поскольку фазовый переход всегда развивается в некотором интервале значений аргумента [2, 1, 3, 13]. Вытекающие из теории соотношения описывают поведение анализируемых величин в области

1-2% изменения аргумента [14, 15, 16, 17, 18, 19]. В большинстве случаев для подтверждения теории с опытом требуются дополнительные предположения, введения новой гипотезы динамического подобия [20, 21, 22].

Необходимо обратить внимание ещё на одно важное, на наш взгляд, обстоятельство. Как показал анализ обработки результатов экспериментальных исследований фазовых переходов статистическими методами [2], "в опубликованных ранее сообщениях точность определения параметров, как правило, завышена. Полученные вероятностные оценки требуют пересмотра некоторых выводов, которые раньше казались достаточно надёжными". Аналогичный вывод исправляется и при внимательстве с детальным анализом фазовых переходов в ферритах [18].

Имеются серьёзные трудности с однозначной интерпретацией экспериментальных данных, которые связаны с неопределённостью температурного интервала, где должны выполняться асимптотические законы, а также со сложностью учёта различных факторов (примеси, поля и т.д.). Здесь и находят своё отражение недостатки используемых в теории моделей - необходимость физических и математических допущений и приближений, степень достоверности которых трудно оценить. Пока не ясно, как можно усовершенствовать используемые в гипотезе подобия модели, не теряя их общности. Ошибки, которые возникают в результате допущений и предположений, вряд ли могут быть исправлены перенормировкой или другими математическими приёмами.

В литературе имеются и категорические высказывания в адрес теории, основанной на гипотезе подобия. Так Г.Огенли в [16] отмечает, "что некоторые примеры противоречат прогнозам гипотезы подобия, и поэтому вопрос об её абсолютной обоснованности пока остаётся открытым. Всемажно более важно то, что гипотеза подобия в лучшем случае не доказана, и, вообще говоря, представляет собой е п е ц и ф и ч е с к о е п р е д п о л о ж е н и е, совершенно лишённое физического смысла".

Можно идти далее в понимании природы фазовых переходов двумя путями: либо попытаться совершенствовать теорию, вводя дополнительные предположения, либо вновь обратиться к опыту, проанализировать и обобщить имеющийся экспериментальный материал. Мы выбрали второй путь, отдав предпочтение эксперименту. Чтобы иметь более полное представление о фазовом переходе, следует проводить исследования и анализ опытных данных во всей области фазового перехода. Это позволит убедиться, в какой мере сохраняется универсальность в развитии фазовых переходов при более детальном рассмотрении.

Подчеркнём ещё раз, что экспериментально фазовый переход всегда наблюдается в некотором интервале изменения аргумента, будь то температура, давление, магнитное поле и др., каким бы совершенным ни был используемый для исследований объект [1, 12, 23]. Эта особенность поведения реальных систем в области фазового перехода дала основание ввести понятие размытых фазовых переходов [1]. И вновь поставим старые вопросы. Имеются ли переходы, различные по существу, или дело в количественных соотношениях? Какой параметр характеризует наблюдаемые особенности тех или иных фазовых переходов? Возможно ли указать характеристики, общие для всех фазовых переходов, и подчиняются ли они некоторым общим, универсальным закономерностям? Что такое фазовый переход?

Чтобы в какой-то мере ответить на эти вопросы, тщательному анализу был подвергнут большой экспериментальный материал по исследованию фазовых переходов в различных системах.

2. Анализ экспериментальных данных

Было решено подвергнуть детальному анализу и исследованию фазовый переход в таких системах, где наблюдается значительное изменение состояния системы в области фазового перехода, благодаря чему возможно проведение надёжных измерений величины, характеризующих изменение состояния системы при фазовом переходе. Естественно потребовать, чтобы объект исследования был в достаточной степени совершенным, а его систе-

яние при фазовом переходе - однородным. Для исследований и анализа выбраны сверхпроводники, сверхтекучий гелий, ферромагнетики, сегнетоэлектрики. Во всех перечисленных системах фазовые переходы изучены достаточно подробно, хотя прецизионных измерений в области фазового перехода и работ по детальному анализу развития фазового перехода не так уж много. Кратко путь решения проблемы: получение максимально точных данных по изменению состояния объекта в области фазового перехода и обработка результатов прецизионных измерений при исследовании различных фазовых переходов статистическими методами.

Наиболее интересными с экспериментальной точки зрения являются сверхпроводники и сверхтекучий гелий. В сверхпроводниках возможен очень большой выбор в изменении параметров системы, внешних факторов, определяющих фазовый переход. Жидкий же гелий можно рассматривать как предельный реальный случай совершенного и чистого образца.

Для прецизионных измерений температурного хода электросопротивления в области фазового перехода из сверхпроводящего в нормальное состояние выбраны разные сверхпроводники: очень тонкие нити металлов, тонкие плёнки металлов, массивные металлы.

Одна из систем, подвергнутых подробному изучению, - ультратонкие нити ртути со средним диаметром 22 \AA , получаемые вдавливанием жидкой ртути в естественные каналы матрицы монокристалла хризотилового асбеста [24]. В таких системах резистивный фазовый переход из сверхпроводящего в нормальное состояние занимает весьма широкий интервал температур (от $2,5^{\circ} \text{ K}$ до 10° K). Совершенство образцов определяется качеством исходной матрицы и режимом вдавливания. Для исследований выбран образец, у которого заполнение каналов матрицы металлом происходило в узком интервале изменения давления. По величине этого интервала давлений можно судить о разбросе значений диаметров нитей. Для использованного образца разброс по диаметрам нитей не превышал $1,5 \text{ \AA}$. О большой однородности образца свидетельствовали характеристики разрушения сверхпроводимости магнитным полем. Электрическое сопротивление образца в нормальном состоянии составляло 1223 ома (при $T = 15^{\circ} \text{ K}$). Это позволяло ве-

сти измерения с большой точностью даже при сравнительно малых токах через образец ($I \approx 10$ микроампер). Электросопротивление измерялось компенсационным методом с записью на самописце типа ПД - 4. Температура определялась по упругости пара над ванной жидкого гелия с одновременной регистрацией на самописце и цифровых вольтметрах сигнала с резистивных термометров различного типа. Стабильность тока через образец и термометры поддерживалась на уровне $0,0001$ и контролировалась цифровым вольтметром типа Ф - 30. Электрическое сопротивление измерялось с точностью $0,1 \pm 1$ ом, в зависимости от измеряемого интервала значений электросопротивления. Точность измерения температуры - $\pm 0,0005^\circ \text{K}$.

На диаграмме записи температурного хода электрического сопротивления (рис. 1) отчетливо проявляются две особенности: "излом" при $T = 3,75^\circ \text{K}$ и "излом" при $T = 4,3^\circ \text{K}$, четко выраженный при слабо неизотермическом режиме измерения температурного хода электросопротивления образца. Характер этой особенности указывает на возможность аномалии теплоемкости при $T = 4,3^\circ \text{K}$ [24].

Экспериментальные данные по изменению электрического сопротивления при переходе образца из сверхпроводящего в нормальное состояние были подвергнуты детальному анализу с целью получить наилучшую аппроксимацию температурной зависимости электросопротивления, то есть найти закон изменения состояния в области фазового перехода.

Следует отметить, что в обширной литературе по экспериментальному исследованию фазовых переходов существует тенденция обработки результатов с целью подтверждения той или иной концепции, а отнюдь не поиск закономерностей развития перехода. Характерно, что критерием подтверждения теории является, в большинстве случаев, "качественное" согласие данных опыта с выводами теории. С этой тенденцией связано, по-видимому, и то обстоятельство, что отсутствуют и детальные исследования с анализом изменения состояния в области перехода, поскольку в настоящее время нет теорий, описывающих собственно фазовый переход. Но даже в тех случаях, когда в

руках экспериментаторов был благодатный материал, его анализ проводился не на должном уровне, несмотря на обширную литературу по статистической обработке результатов наблюдений с изложением различных способов анализа [25, 26, 27]. Как отмечалось в работе [2], специально посвящённой анализу обработки результатов экспериментальных исследований фазовых переходов, "доверительная область для параметров часто выбиралась из различных ковенных соображений или отсутствовала вообще". Это приводит к неоднозначной интерпретации экспериментальных данных, к произволу в выборе аппроксимации, к неправильным выводам. Особенно чётко влияние выбора доверительной области при определении критических индексов в фазовом переходе в ферритах продемонстрировано в работе [18], где показано, что выбор крайних значений критической температуры, определяемых погрешностью её измерений, приводит к изменению значений критических индексов во много раз.

Нами был проведён всесторонний анализ возможных аппроксимаций. Вначале была сделана попытка найти область температур, в которой наблюдалась бы температурная зависимость флуктуационной проводимости σ_{ϕ} типа

$$\sigma_{\phi} \sim \left(\frac{T_c}{T - T_c} \right)^{3/2} \quad (I)$$

для одномерной сверхпроводящей системы вдали от фазового перехода, предложенная в [28]. Как видно из рис. 2, температурная зависимость флуктуационной проводимости типа (I) не наблюдается в исследованном интервале температур и, возможно, проявится в области более высоких температур.

Были предприняты попытки аппроксимировать сигмоидальный ход температурной зависимости электросопротивления при фазовом переходе различными функциями: степенным рядом, интегральной функцией распределения Релея, функцией $\arctg T$, рядом других функций, как например, $\ln \sigma = \alpha(\beta + |T|)^{-1} + \delta$

Однако приближение степенным рядом даёт низкую сходимость (требуется шесть членов ряда). Интегральная функция распределения Релея даёт малую точность (5 + 10%). Ана-

логичная попытка аппроксимации фазового перехода в плёнках металлов при переходе из сверхпроводящего в нормальное состояние сделана в работе [29]. Функция $\arctg T$ даёт ещё меньшую точность ($\approx 15\%$). Функция $\ln \sigma = \alpha(\beta + T)^{-1} + \delta$ в широком интервале температур даёт среднеквадратичное отклонение в 20 раз большее, чем среднеквадратичная ошибка опыта.

Наилучшей аппроксимацией, удовлетворяющей общепринятым принципам статистической обработки результатов наблюдений, оказалась кусочно - гладкая кривая вида

$$\ln \frac{\sigma_{\Phi}}{\sigma_n} = a_i + b_i (T - T_i)^n \quad (2)$$

где a_i, b_i, T_i, n - параметры, характерные для каждого интервала температур. Такого типа функциональная зависимость чётко проявляется в полупологарифмическом масштабе, как показано на рис. 3. Фазовый переход происходит как бы в три стадии с характерными точками T_{c0} и T_{c1} , разделяющими области с экспоненциальным ходом изменения флуктуационной проводимости вида (2) в каждой области. Как видно из сопоставления аппроксимации и экспериментально полученной температурной зависимости электросопротивления в области фазового перехода, T_{c0} и T_{c1} совпадают с температурами, в которых на экспериментальных кривых также наблюдаются особенности.

Статистические методы анализа показали, что среднеквадратичное отклонение для аппроксимации вида (2) наименьшее из всех рассмотренных аппроксимаций. Следует отметить, что ордината, то есть сама функция, измерена в разных областях с разной относительной погрешностью, и измерения нельзя считать равнозначными во всём интервале фазового перехода, поэтому оценка среднеквадратичных отклонений должна проводиться по отдельным участкам, областям. Для исследованного образца при указанных выше точностях измерения температуры и электрического сопротивления получены следующие аппроксимирующие формулы для каждой стадии фазового перехода.

1. $T < T_{c1} = 3,75^{\circ} \text{K}$

$$R = 0,535 R_n \exp \left[- \left(\frac{T_{c1} - T}{0,1 T_{c1}} \right)^{3/2} \right] \quad (3)$$

Среднеквадратичная ошибка для этого интервала $\varepsilon = 0,02$.

$$2. T_{c1} < T < T_{c0} = 4,3^\circ \text{K},$$

$$\sigma_{\varphi} = 0,87 \sigma_n \exp \left(- \frac{T - T_{c1}}{0,1 T_{c1}} \right) \quad (4)$$

Здесь среднеквадратичная ошибка $\varepsilon = 0,001$.

$$3. T > T_{c0} = 4,3^\circ \text{K},$$

$$\sigma_{\varphi} = 0,155 \sigma_n \exp \left(- \frac{T - T_{c0}}{0,27 T_{c0}} \right) \quad (5)$$

В этом интервале среднеквадратичная ошибка $\varepsilon = 0,009$.

Формулами (3), (4), (5) предпочтительно описывать экспериментально наблюдаемый ход изменения электрического сопротивления в области фазового перехода, так как эти соотношения дают наименьшую среднеквадратичную ошибку в каждом интервале температур по сравнению с другими аппроксимирующими функциями и отражают особенности поведения температурного хода электросопротивления ультратонких нитей ртути в области фазового перехода - "изломы" при температурах T_{c1} и T_{c0} .

Естественно сравнить эти результаты с результатами подобного анализа на других сверхпроводниках: плёнках металлов, металлических "усах", массивных металлах и сплавах, а также на других системах в области фазового перехода. В нашем распоряжении было много экспериментальных данных по изменению электросопротивления в области фазового перехода, которые получены одновременно с исследованиями различных свойств плёнок [3, 29], массивных образцов олова [30] и ниобия [31].

Во всех этих случаях данные опыта наилучшим образом аппроксимировались именно зависимостями вида (3), (4), (5).

Тогда было решено обратиться к анализу литературных данных по прецизионному измерению электросопротивления в сверхпроводниках при фазовом переходе, поскольку получаемая

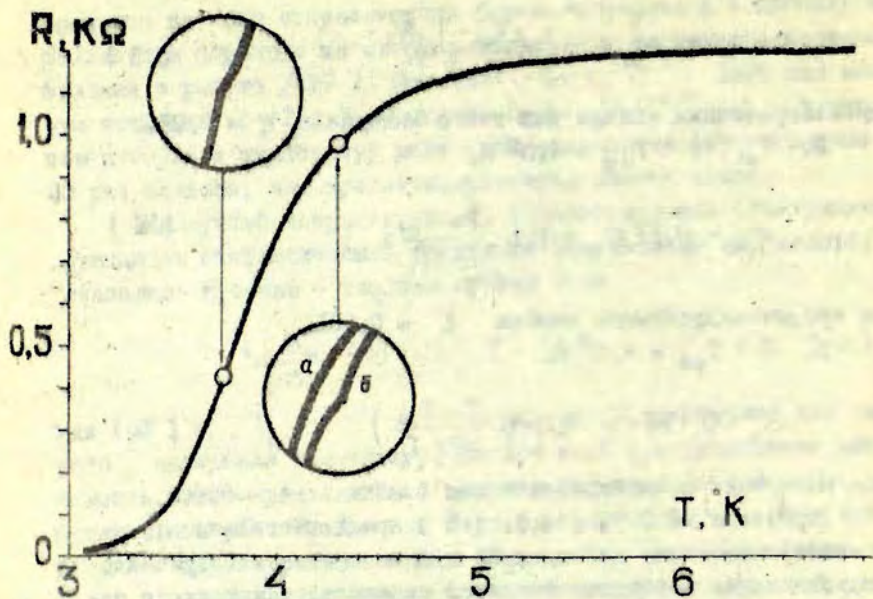


Рис. 1.

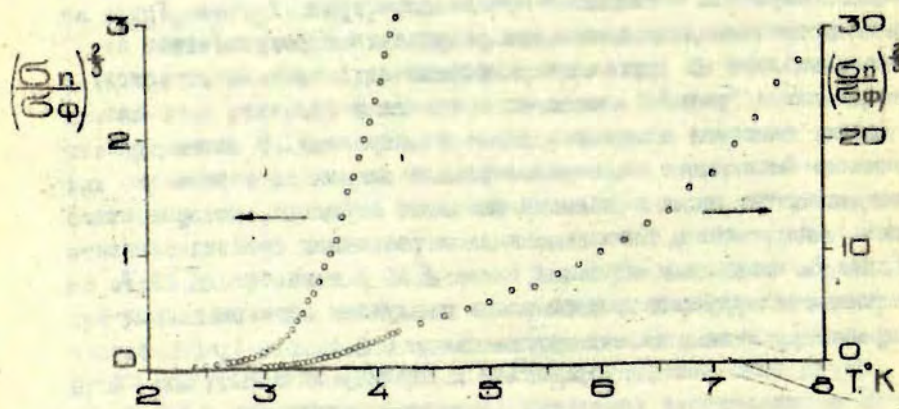


Рис. 2.

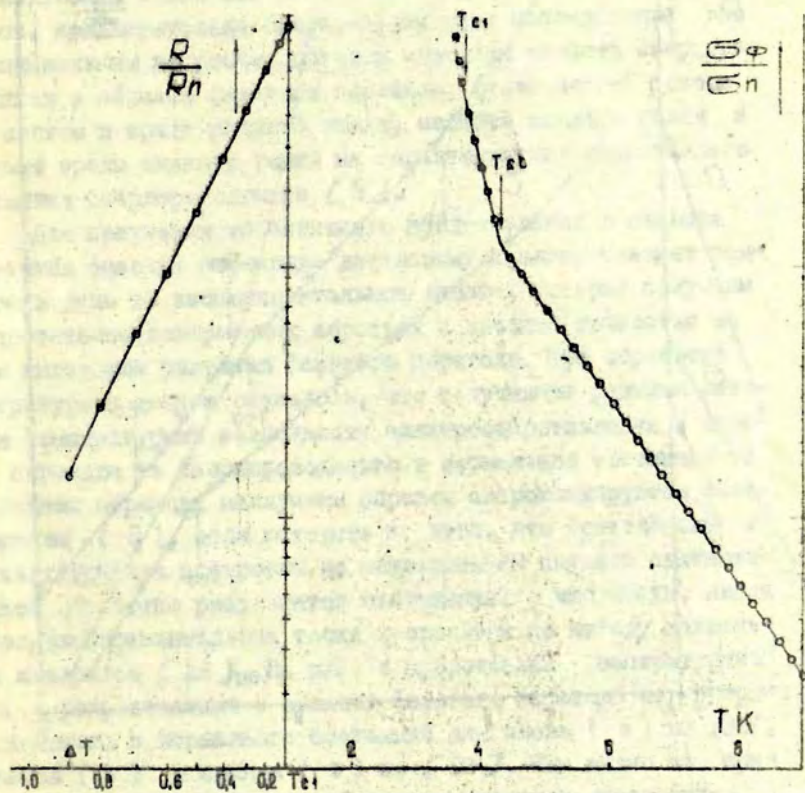


Рис. 3.

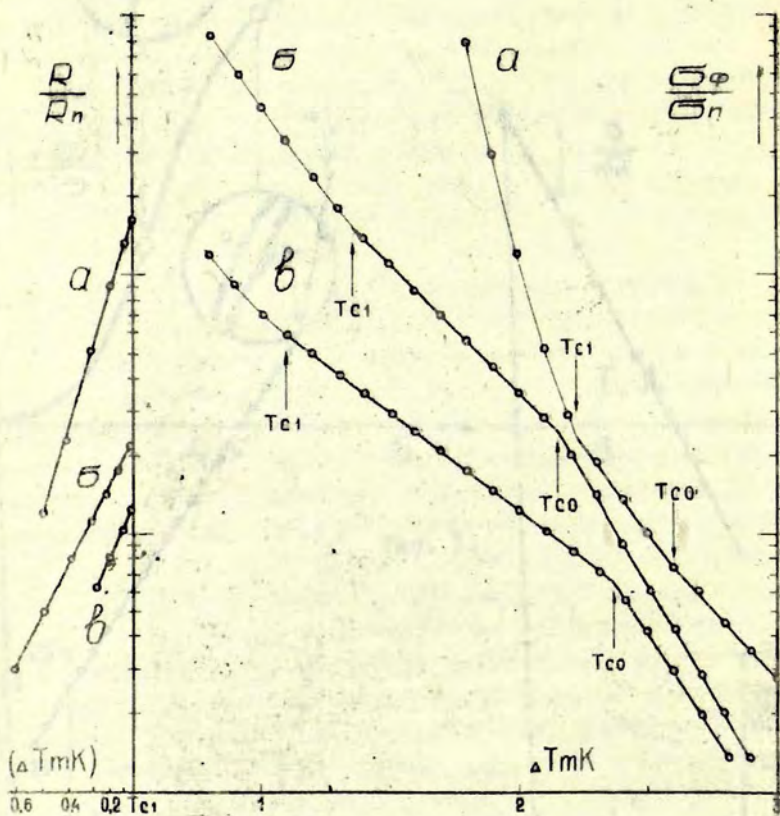


Рис. 4.

при анализе наших экспериментальных результатов зависимость вида (2) могла быть следствием неких систематических ошибок, связанных с методикой измерения, допустим, температуры, электросопротивления или некорректности в обработке результатов, тем более, что аппроксимация вида (2) оказалась наилучшей и для данных по разрушению сверхпроводимости магнитным полем или током. Чтобы избежать разного рода ошибок, предварительно был проведён цикл исследований по принципиальным вопросам методов изучения свойств сверхпроводников в области фазового перехода, особенностей поведения систем в среде жидкого гелия, свойств жидкого гелия и влияния среды жидкого гелия на характеристики резистивного состояния сверхпроводников [3].

Для получения объективного представления о законах развития фазовых переходов детальному анализу следует подвергать лишь те экспериментальные данные, которые получены на достаточно совершенных образцах с высокой точностью во всём интервале развития фазового перехода. При обработке литературных данных оказалось, что полученные разными авторами температурные зависимости электросопротивления в области перехода из сверхпроводящего в нормальное состояние в различных образцах наилучшим образом аппроксимируются соотношением (2), если исходить из того, что приведённые в статьях графики построены по общепринятым законам статистической обработки результатов наблюдений, в частности, линии через экспериментальные точки проводятся по методу наименьших квадратов [26]. На рис. 4 представлен температурный ход сопротивления в области фазового перехода из сверхпроводящего в нормальное состояние для олова (а) из [32], тантала (б) и свинца (в) из [23]. Как видно из приведённых графиков, "гладкие" кривые перехода оказываются "кусочно-гладкими", так как в полулогарифмическом масштабе представляются тремя отрезками прямых, свидетельствуя, что аппроксимация вида (2) для этих данных является наилучшей по среднеквадратичному отклонению. Этот результат приобретёт ценность объективности лишь тогда, когда подобная обработка будет выполнена авторами соответствующих работ, кото-



рие могут использовать табличные данные эксперимента.

В последнее время в литературе появляются работы, в которых делается попытка найти наилучшую аппроксимацию для температурного хода электроопротивления при фазовом переходе в сверхпроводниках [33] и при разрушении сверхпроводимости магнитным полем [34,35,36]. В этих работах эксперименты проведены тщательно и с высокой точностью и во всех случаях на разных материалах получены аппроксимации вида (2).

Естественен и дальнейший шаг. Является ли аппроксимация вида (2) специфичной сверхпроводящего фазового перехода или за этим стоит более общая закономерность?

Были использованы данные по изменению магнитной восприимчивости ($\chi = M/H$, M - намагниченность, H - магнитное поле) при фазовом переходе в ферромагнетике, взятые из [37], выполненной на высоком экспериментальном уровне. Рис. 5 убедительно демонстрирует возможность аппроксимации температурного хода восприимчивости в области фазового перехода в никеле соотношениями вида (2), причём, как следует из дополнительных исследований по рассеянию поляризованных нейтронов, T_{CO} - соответствует парамагнитной точке Кюри, T_{C1} - ферромагнитной точке Кюри.

На рис. 6 представлен результат обработки температурного хода спонтанной поляризации в диэлектрике $K_2 N P O_4$ при фазовом переходе из работы [38]. Аппроксимация вида (2) даёт существенно меньшую среднеквадратичную ошибку, чем аппроксимирующая кривая, проведённая авторами, и сопоставимую с погрешностью опыта. Следует заметить, что при двух температурах наблюдается большой разброс экспериментальных точек, выходящий далеко за пределы точности эксперимента, которую указали авторы (0,2%). Этими температурами оказались T_{CO} и T_{C1} .

Здесь уместно привести обработку экспериментальных результатов, касающихся свойств жидкого гелия. Исследования теплопередачи в жидкий гелий в импульсном режиме при разрушении сверхпроводимости током в тонких плёнках олова [3] дали основание предположить, что выше $T_\lambda = 2,172^\circ K$ в жидком гелии существуют флуктуационно области сверхтекучей

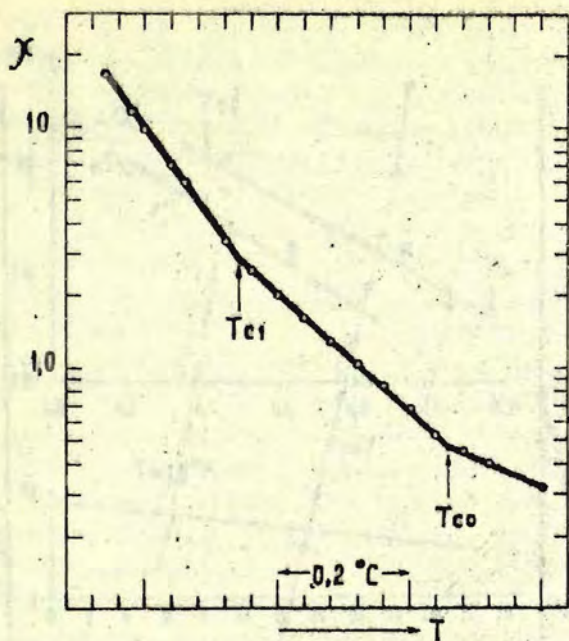


Рис. 5.

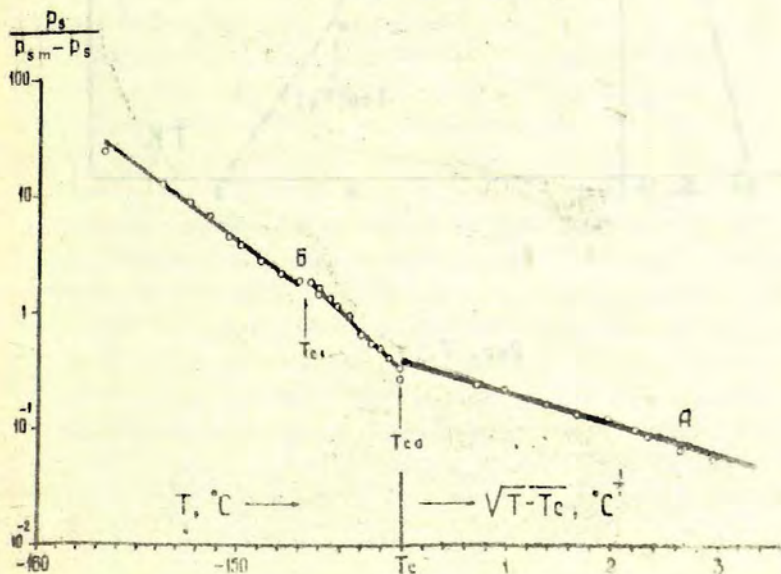


рис. 6.

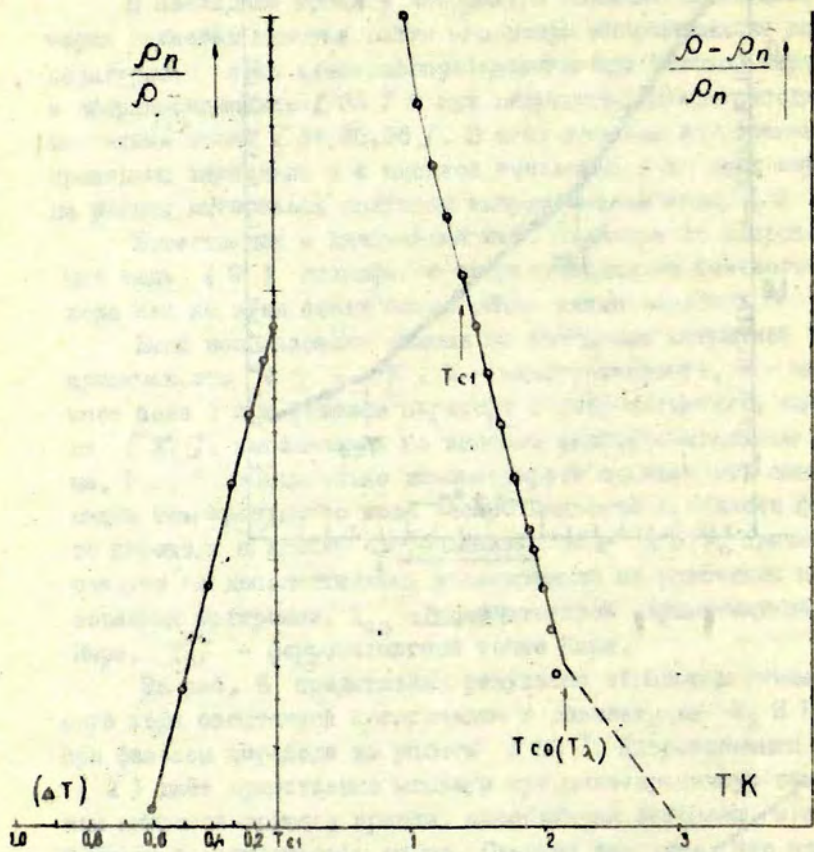


Рис. 7.

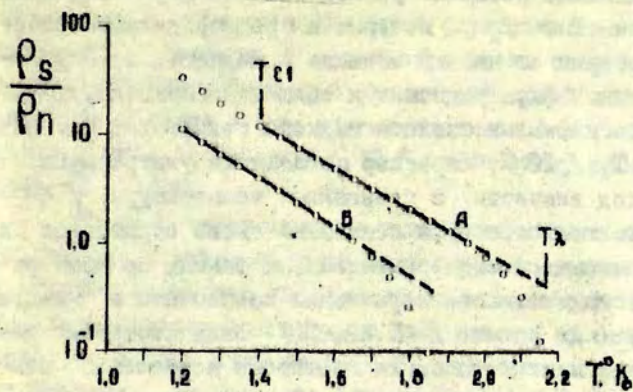


Рис. 8.

размер, размер и число которых уменьшается по мере повышения температуры при $T > T_\lambda$, которые и предопределяют особенности теплопередачи от плёнки металла в жидкость в импульсном режиме. С этими флуктуационными областями связаны, по-видимому, и другие аномалии свойств жидкого гелия: ход теплоёмкости вблизи T_λ [12], характер поглощения ультразвука выше $T_\lambda/39$, ход вязкости с повышением температуры [40] и т.п. Эти обстоятельства дали основание вновь обратиться к обработке уже имеющихся экспериментальных данных по температурной зависимости плотности нормальной компоненты в жидком гелии. По данным из работ [41, 42, 43] были построены температурные зависимости отношения плотности нормальной компоненты к плотности сверхтекучей [44] в полулогарифмическом масштабе (рис. 7). Недавно появилась новая работа [45], в которой измерения плотности нормальной компоненты выполнены с точностью 0,2%, но, к сожалению, в сравнительно небольшом интервале температур $1,2^\circ \text{K} + T_\lambda$ в области давлений $0 + 25$ атм. Как видно из рис. 8, построенного по табличным данным этой работы, аппроксимация вида (2) хорошо описывает как изменение ρ_s / ρ_n с температурой, так и с давлением, за исключением области вблизи T_λ , где из экспериментальных данных по скорости звука нельзя вычислить истинные, достоверные значения плотности нормальной компоненты, поскольку в этой области температур, как правильно утверждает и автор работы, не применим анализ по теории Л.Д.Ландау [5, 46]. Таким образом, расхождение аппроксимации вида (2) с данными опыта вблизи T_λ связано, на наш взгляд, с тем, что существующие методы определения плотности нормальной компоненты вблизи T_λ не дают возможности определить истинное значение плотности сверхтекучей компоненты. Экспериментальные данные по измерению периода колебаний стопки дисков [41] также не могут быть использованы для получения значений ρ_n вблизи T_λ по той же причине, по которой затухание тока в кольце из сверхпроводника не свидетельствует об отсутствии флуктуационно-сверхпроводящей компоненты в области резистивного состояния сверхпроводника [3]. Вероятно, жидкий гелий

при $T > T_\lambda$ находится в своеобразном "резистивном смешанном" состоянии, в котором существует флуктуационно сверхтекучая компонента, которая не может образовать сверхтекучего потока и быть зарегистрированной как незатухающий поток, но зато может дать вклад в ряд других явлений: в поглощение ультразвука [39], в вязкость [40], в кинетику распада вихрей выше T_λ [47] и т. п.

Нами проанализировано поведение многих систем в области фазовых переходов, и во всех случаях, когда прецизионные измерения проведены на достаточно совершенных образцах, чтобы обеспечивалось однородное состояние в ходе фазового перехода, наилучшей аппроксимацией, описывающей развитие фазового перехода, оказывалась функция вида (2).

Под достаточно совершенными образцами понимаются образцы макроскопически однородные, то есть такие, различным областям которых можно приписать одни и те же критические параметры. Для сверхпроводника такими параметрами могут служить критическое магнитное поле, критический ток. При таком определении однородности образца неоднородность может быть выявлена измерением критического магнитного поля или критического тока при температурах ниже критической. Так как микроскопические параметры сверхпроводника по-разному влияют на температурный ход критического магнитного поля и критического тока [48], то с понижением температуры неоднородность (и в микроскопических характеристиках) будет проявляться в ступенчатом характере изменения электросопротивления при разрушении сверхпроводимости магнитным полем или током [3].

В неоднородных образцах, которые можно рассматривать как бы состоящими из нескольких образцов с разными индивидуальными характеристиками, фазовый переход образца в целом "распадается" на множество экспонент. Такая же ситуация возникает и в случае намеренного искажения образца, который был однородным и изменение состояния которого аппроксимировалось соотношениями (3), (4), (5).

Наблюдаемая трёхстадийность фазовых переходов вряд ли может быть объяснена какой-либо иной неоднородностью исполь-

зованных в исследованиях образцов, которая вышла из поля нашего зрения, поскольку три стадии фазового перехода наблюдаются в самых разных системах, для которых маловероятна столь высокая идентичность поведения лишь благодаря неоднородности.

Это, конечно, не исключает необходимости дальнейших исследований поведения различных систем в области фазового перехода. Прецизионные измерения соответствующих величин в области фазовых переходов позволят не только убедиться в том, насколько общими являются соотношения вида (2) для различных фазовых переходов, но и получить важную информацию о природе этих закономерностей.

Заключение

Статистическая обработка по методу наименьших квадратов большого экспериментального материала, касающегося прецизионных измерений изменения состояния вещества в области фазового перехода в сверхпроводниках, в сверхтекучем гелии, в ферромагнетиках и сегнетоэлектриках показала, что одного типа аппроксимация может быть использована для описания развития фазового перехода (как первого, так и второго рода) в сильно отличающихся по своим свойствам системах.

Базовый переход в этих системах можно представить происходящим в три стадии, на каждой из которых определённого типа величины меняются экспоненциально с изменением аргумента, определяющего изменение состояния при фазовом переходе в системе.

Выражаю глубокую благодарность А. Р. Р е г е л ь за постоянное внимание и содействие в развитии работ этого направления. Пользуясь случаем, благодарю всех коллег, принимавших то или иное участие в экспериментальных работах или обсуждениях. Искренне признателен В.Л. Гинзбургу, А.А. Собянину, Б.Е. Лозовику за исключительное внимание к работе и всестороннее обсуждение затронутых здесь проблем. Глубоко благодарен Б.Н. Ролону и В.Э. Юркевичу за детальное и плодотворное обсуждение статьи и идейную поддержку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ролов Б.Н. Развитие фазовые переходы. Р., Зинатне, 1972, с.7-86.
2. Берестов А.Т., Малышев В.М. Применение статистических методов при обработке результатов экспериментальных исследований фазовых переходов. - Тезисы докладов на Всесоюзном симпозиуме по фазовым переходам и критическим явлениям, 22-24 марта 1977 г. Новосибирск, ИХ СО АН СССР, 1977. с.36.
3. Смирнов А.П. Исследование разрушения сверхпроводимости током в пленках олова. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук. Л., 1968. 29 с.
4. Ehrenfest P. Phasennurwandlungen im Ublichen und erweiterten Sinn klassifiziert nach den entsprechenden Singularitaten des thermodynamischen Potentials.-Communic. Leiden Univ., 1933, v.20; Suppl.75b, p.628-632.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М., Наука, 1964, с.506-511.
6. Kadanoff L. Scaling, Universality am Operator Algebras. - Physics, 1966, v.2, pp.263-276.
7. Гинзбург В.Л. Несколько замечаний о фазовых переходах второго рода и микроскопической теории сегнетоэлектриков. - ФТТ, 1960, т.2, с.2031-2043.
8. Паташинский А.В., Покровский В.Л. О поведении упорядочивающихся систем вблизи точки фазового перехода. - ЖЭТФ, 1966, т.50, с.439-447.
9. Каданов Л.П. Критические явления, гипотеза универсальности, скейлинг и капельная модель. - В кн.: Квантовая теория поля и физика фазовых переходов. М., Мир, 1975, с.7-32.
10. Паташинский А.В., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М., Наука, 1975. 255 с.
11. Воронель А.В. и др. Теплоемкость азота в окрестности критической точки. - ЖЭТФ, 1966, т.50, с.897-903.
12. Buckingham M.I., Fairbank W.M. The Nature of the Lambos

- Transition in Liquid Helium. Progress in Low Temperature Physics. Ed. Gorter O.I., North - Holland, Amsterdam, 1961, v. 3, p. 80 - 112.
13. Герлах В. Ферромагнитные превращения, проблема температуры Кюри.-УЖН, 1940, т. 23, с. 368 - 396.
14. Grew K.E. The specific Heat of Nickel and of some Nickel-Copper Alloys. Proc. Roy. Soc. 1934, v. 145, p. 509-522.
15. Смоленский Г.А., Коупов В.А. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов оксида бария в титанате бария. - УЖН, 1954, т. 24, с. 1375 - 1386.
16. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М., Мир, 1973, с. 27 - 58.
17. Kadanoff L.P., Götze W., Hamblen D., Reich R., Lewis E., Pallauskas V., Rayl M., Swift J., Asphes P., Kane J. Static Phenomena near Critical Points. Rev. Mod. Phys., 1967, v. 39, p. 395 - 431.
18. Камиллов И.К. Экспериментальное исследование магнитных фазовых переходов и критических явлений в ферритах. Автореф. дис. на соиск. учен. степени докт. физ.-мат. наук. М., 1975. 34 с.
19. Roach P.R. Pressure-Density-Temperature Surface of He⁴ near Critical Point. Phys. Rev., 1968, v. 170, p. 213 - 223.
20. Ferrel R.A., Menyhárd N., Schmidt H., Schwabl F., Szépfalusy F. Dispersion in Second Sound and anomalous Heat conduction at the Lambda Point of Liquid Helium. Phys. Rev. Lett., 1967, v. 18, p. 891 - 894.
21. Ferrel R.A., Menyhárd N., Schmidt H., Schwabl F., Szépfalusy F. Entropy and specific Heat of Superfluid Helium at the Lambda Point. Phys. Lett., 1967, v. 24A, p. 493-495.
22. Ferrel R.A., Menyhárd N., Schmidt H., Schwabl F., Szépfalusy F. Fluctuations and Lambda Phase Transition in Liquid Helium. Ann. of Phys., 1968, v. 47, p. 565 - 613.
23. Бромье Д. Экспериментальное исследование ширины сверхпроводящего перехода.-Труды У Бакурианского (советско- французского) коллоквиума по сверхтекучести и сверхпроводимости, 1968, т. III, с. 222-240.
24. Богомолов В.Н., Кумзеров В.А., Прокофьев Д.Д., Смирнов А.П.

- Цыпкин С.И. Влияние флуктуаций на сверхпроводящий переход в ультратонких нитях ртути.- ФТТ, 1976, т.18, с.971 - 973.
25. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М., Наука, 1968, с. 535 - 570.
26. Гутер Р.С., Овчинников В.В. Элементы численного анализа и математической обработки результатов опыта. М., Физматгиз, 1962, 356 с.
27. Шаллинг Г. Статистическая физика в примерах. М., Мир, 1976, с. 7 - 66.
28. Асламазов Л.Г., Ларкин А.И. Влияние флуктуаций на свойства сверхпроводника при температурах выше критической.- ФТТ, 1968, т. 10, с. 1104 - 1111.
29. Герасимов Н.П., Пожаров А.М., Рейнов Н.М. Исследование резистивного состояния плёнок олова в области сверхпроводящего перехода.- ЖТФ, 1973, т. 43, с. 2450 - 2452.
30. Смирнов А.П., Тотубалин В.Н. Граница устойчивости сверхпроводящего состояния в сверхпроводниках первого рода.- ФТТ, 1972, т. 14, с. 2390 - 2392.
31. Смирнов А.П., Тотубалин В.Н. Низкочастотное поглощение в смешанном состоянии в сверхпроводниках второго рода.- ФТТ, 1972, т. 14, с. 2479 - 2481.
32. Warburton R.I., Patton B.R., Webb W.W., Wilkins I.W. Fluctuation effects in the resistive transition of thin filamentary Superconductors. Physica, 1971, v.55, p.324-338.
33. Meier-Hirmer K., Maloney M.D., Gey W. Temperature Dependence of the Flux-Flow Resistance Near H_{c2} in $Pb_{0.8}In_{0.2}$ Alloys. Z.f.Phys.B., 1976, v. 2, p. 139 - 143.
34. Axt C.I., Joiner W.C. Temperature Dependence of the Flux-Flow Resistance near H_{c2} in Type-II Superconductors.- Phys. Rev., 1968, v. 171, p. 461 - 465.
35. Besson A., Askine I., Rinderer L. Voltage-Current Characteristics of a Type-II Superconductor Placed in a transverse magnetic field.- J. of Low Temperature Physics, 1973, v. 11, p. 289 - 295.
36. Johnson W.L., Tsuei C.C. Effect of thermodynamic fluctuations on the shape and width of the resistive transition

in three-dimensional amorphous superconducting alloys." Phys. Rev. B., 1976, v. 13, p. 4827 - 4883.

37. Забидаров Е.А. Нейтронный спектрально - поляризационный анализ магнитного упорядочения вблизи точки Кюри. Автореф. Дис. на соиск.учен.степени канд.физ.-мат.наук.Л., 1977. 19 с.
38. Azulay J., Grinberg Y., Pelah I., Wiener E. Effect of deuteration on spontaneous polarization of KH_2PO_4 crystals. - Y. Phys. Chem. Solids., 1968, v. 29, p. 843 - 849.
39. Imai J.S., Rudnic I. Ultrasonic attenuation in Liquid Helium at 1 GHz. - Phys.Rev.Lett., 1969, v.22, p. 694 - 697.
40. Keller W. E. Helium 3 and Helium 4. New York, Plenum Press, 1969, p. 18 - 19.
41. Андриикашвили Э.Л. Непосредственное наблюдение двух видов движения в гелии II. - ЖЭТФ, 1946, т.16, с. 780 - 785.
42. Maurer R.D., Herlin M.A. Second Sound Velocity in Helium II. - Phys. Rev., 1949, v. 76, p. 948 - 950.
43. De Klerk D., Hudson R.P., Pellam I.R. Second Sound Propagation below 1°K . - Phys.Rev., 1954, v. 93, p. 28 - 34.
44. Смирнов А.П. Флуктуационный характер развития фазового перехода в жидком гелии. - ФТ, 1977, т.3 с. 123 - 126.
45. Maunard I. Determination of the thermodynamic of He II from Sound-Velocity Data. - Phys.Rev. 1976, v.14, p. 3868 - 3891.
46. Гинзбург В.Л., Питаевский Л.П. К теории сверхтекучести. - ЖЭТФ, 1958, т. 34, с. 1240 - 1245.
47. Андриикашвили Э.Л., Баблидзе Р.А., Гуджабидзе Г.В. Цакадзе Дж.С. Особенность фазового перехода во вращающемся жидком гелии. Тбилиси, 1964, с.17.
48. Ларкин А.И., Овчинников Ю.Н. Влияние неоднородностей на свойства сверхпроводников. - ЖЭТФ, 1971, т.61, с.1221 - 1230.

А.П.Смирнов, В.П.Смирнов

Ленинградский физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В РЕАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

1. Результаты эксперимента

Анализ экспериментальных данных по прецизионному исследованию веществ в области фазового перехода показал, что в сверхпроводниках, в сверхтекучем гелии, в ферромагнетиках и сегнетовэлектриках фазовый переход происходит в три стадии [1]. На каждой стадии изменение состояния вещества может быть описано общим соотношением вида

$$\ln \frac{\eta}{1-\eta} = \ln \frac{\eta_1}{1-\eta_1} + \varepsilon_1 \left(\frac{D-D_1}{D_1} \right)^n \quad (1)$$

где η - определённая функция, характеризующая изменение состояния в рассматриваемой системе при фазовом переходе; η_1 - значение этой величины в точке "излома", разделяющей стадии фазового перехода; ε_1 - характеристика вещества на каждой стадии; D - внешний параметр, определяющий изменение состояния при фазовом переходе; D_1 - значение этого параметра в точке "излома" и $n = 1/2, 1, 3/2$ - набор значений, выступающий в определённой последовательности в ходе развития фазового перехода.

В сверхпроводниках $\eta = R/R_n$, где R - значение электрического сопротивления в образце в области перехода из сверхпроводящего в нормальное состояние при определённом D , R_n - нормальное значение электрического сопротивления в образце, когда фазовый переход завершился.

В сверхтекучем гелии $\eta = \rho_n / (\rho_n + \rho_s)$, где ρ_n - плотность нормальной компоненты, ρ_s - плотность сверхтекучей компоненты, $\rho_n + \rho_s$ - полная плотность жидкого гелия.

В ферромагнетиках $\eta = \chi / \chi_n$, где χ - восприимчивость,

χ_n - восприимчивость при температуре $T = 0$.

В сегнетоэлектриках $\eta = P/P_m$, где P - спонтанная поляризация, P_m - максимальная спонтанная поляризация.

В качестве параметра D выступают температура T , магнитное поле H , давление P , ток I и т.п. [1,2].

О позиций общепринятых методов статистической обработки результатов наблюдений мы должны отдать предпочтение именно этой экспериментально найденной закономерности по следующим причинам.

1. Среднеквадратичное отклонение данных опыта является наименьшим для аналитической зависимости вида (I) из всех зависимостей, использованных при анализе экспериментальных результатов, и не превосходит среднеквадратичную ошибку опыта на каждой стадии фазового перехода.

2. Наблюдаемые в эксперименте сингулярности в поведении физических величин нашли отражение в соотношениях вида (I) как "изломы"; границы стадий фазового перехода.

3. Соотношения вида (I) описывают изменение состояния системы практически во всём интервале развития фазового перехода, в отличие от других соотношений, предлагаемых различными теориями ([3], [4] и др.), которые дают универсальные соотношения лишь в узкой области вблизи фазового перехода, не претендуя на описание области собственно фазового перехода и не давая при этом точного критерия применимости теории. Последовательность соотношений вида (I) даёт более полное, по сравнению с известными в литературе, количественное, в пределах точности опыта, описание изменения параметров, характеризующих состояние вещества во всей области фазового перехода.

4. Соотношения (I) отражают общие черты, присущие любым фазовым переходам, независимо от их рода и различий в природе веществ, в которых они происходят (сверхпроводники, сверхтекучий гелий, ферромагнетики, сегнетоэлектрики).

Анализ экспериментального материала по фазовым переходам [1] даёт основания считать, что соотношения (I) отражают некоторые общие свойства вещества как такового, свя-

детельствуя, возможно, о существовании общих закономерностей для всех типов фазовых переходов в любых веществах.

2. Функция включения и модель размытого фазового перехода

В отсутствие внешних воздействий при $T = 0$ всякая физическая система занимает состояние, соответствующее характеру взаимодействия частиц, из которых она образована. Это состояние является основным, самым нижним по энергии, по крайней мере, в сравнении с другими близкими состояниями [5,6,7].

При наложении внешних воздействий система изменяет своё состояние, реагирует на внешнее воздействие. Эта реакция определяется характером и интенсивностью внешнего воздействия, с одной стороны, и свойствами системы, с другой.

Экспериментально найденные соотношения вида (1) отражают связь, существующую в реальной системе между воздействием (T, P, H, I и т.д.) и характеристиками системы, количественно описывая, в пределах заданной точности, реакцию системы на внешнее воздействие. При таком описании мерой реакции служат η , а в качестве характеристик системы, определяющих эту реакцию системы на внешнее воздействие D , выступают $\epsilon_i, D_i, \eta_i, n$.

Формально η аналогична функции включения, детально проанализированной в работах Ролова Б.Н. с сотрудниками [8]. Введение определённого класса функций, называемых функциями включения, позволяет делать обобщения и рассматривать фазовые переходы любого порядка, развить термодинамический формализм для решения многих задач в проблеме фазовых переходов [8].

Функция включения характеризует изменение соотношения количества фаз в ходе фазового перехода, позволяя вычислить и различные термодинамические величины в конкретных случаях.

Использование функции включения в статистическом формализме размытых фазовых переходов дало возможность рассмотреть поведение различных физических величин и релаксационные явления

ния в области фазового перехода и получить удовлетворительное согласие с экспериментальными данными [8, 9, 10].

Вид функции включения можно получить из формальных требований к функции для описания фазового перехода, протекающего в конечном интервале температур $/ T_1, T_2 /$. Функция должна удовлетворять следующим условиям [8, 11]:

$$\eta(T) = \begin{cases} 0, & T < T_1 \\ 1, & T > T_2 \end{cases} \quad (2)$$

Со следующими асимптотическими свойствами для вне области фазового перехода:

$$a) \eta(T)[1-\eta(T)] = 0, \quad (3)$$

$$б) \frac{d}{dT} \eta(T) = 0.$$

Это даёт уравнение для функции включения:

$$\frac{d}{dT} \eta = A(T)\eta(1-\eta), \quad (4)$$

где функция $A(T)$ введена для того, чтобы уравнение имело силу в непосредственной окрестности фазового перехода. Решение уравнения (4) имеет вид:

$$\eta(T) = \frac{1}{1 + \exp[\int A(T)dT]} = \frac{1}{1 + \exp F(T)}. \quad (5)$$

Если полагать, что в точке фазового перехода $T = T_0$, $\eta(T_0) = 1/2$ функция $F(T)$ проходит через нуль, то в окрестности этой точки $F(T)$ можно представить в виде следующего разложения:

$$F(T) = (T - T_0)^\beta f(T), \quad 0 < \beta < 1. \quad (6)$$

Ограничиваясь случаем, когда $f(T) = \text{Const} = \alpha_0$, получим:

$$\eta(T) = \frac{1}{1 + \exp[-\alpha_0(T - T_0)^\beta]}, \quad (7)$$

Введение функции включения вида (7) основано на макроскопическом понятии фазы и общепринятом представлении о фазовом переходе, характеризуемом точкой фазового перехода T_0 [12]. Опыт показывает, что в реальных системах фазовый переход происходит в три стадии [1], на каждой из которых развитие перехода может быть описано в пределах точности эксперимента подобным вида функцией. Это позволяет заключить, что $\eta(T)$ имеет более глубокий физический смысл и, возможно, отражает общие свойства вещества.

3. Структура стационарного состояния реальных систем

Эксперимент [1] позволил установить связь внешнего воздействия и реакции системы, определяемую некоторыми общими закономерностями, не связанными со спецификой того или иного фазового перехода. Таким образом, соотношение (1) можно рассматривать как точную запись принципа развития реальных систем в области фазового перехода (и, возможно, не только в области фазового перехода), подобному принципу Ле Шателье - Брауна [13, 14].

Как можно понять происхождение этого соотношения? Почему функция включения не аналитична и почему эти особенности проявляются на опыте? Какие общие характеристики вещества находят отражение в параметрах ε_i , D_i , η_i , n ?

Полученные из эксперимента соотношения (1) наводят на мысль о том, что для широкого класса веществ при описании развития фазового перехода можно использовать представление о реальном веществе как о системе частиц, состоящей из двух подсистем, относительное число частиц в которых определяется величинами η и $1-\eta$. Реакция системы в целом зависит от количественного соотношения частиц в этих подсистемах, определяемого источником внешнего воздействия. Пополнение одной из них идёт за счёт другой, так что суммарное число частиц в системе сохраняется. Если ввести следующие обозначения:

$$\frac{D-D_i}{D_i} = \tau, \quad \ln \frac{\eta_i}{1-\eta_i} = M_i,$$

то из (I) следует:

$$\eta = \frac{1}{1 + \exp(-\mu_i - \varepsilon_i \tau^n)} \quad (8)$$

$$1 - \eta = \frac{\exp(-\mu_i - \varepsilon_i \tau^n)}{1 + \exp(-\mu_i - \varepsilon_i \tau^n)} \quad (9)$$

Из (8) и (9) следует, что относительные числа частиц в подсистемах зависят от одних и тех же параметров вещества. Эти соотношения позволяют дать дальнейшее развитие двухжидкостной модели, успешно используемой в физике сверхтекучести и сверхпроводимости [15, 16, 17]. Сверхтекучая компонента - это часть жидкости, текущая без трения. Её течение соответствует потоку в основном состоянии и не переносит энтропию. Нормальная компонента связана с тепловыми возмущениями. Течение нормальной компоненты происходит с трением. Формально двухжидкостная модель содержит представление о существовании двух взаимопроникающих и не взаимодействующих подсистем, описание которых, как показал Л.Д.Ландау [18], можно вести на языке свойств основного состояния и спектра элементарных возбуждений в системе. Как видно из (8) и (9), в реальных системах, описываемых соотношениями (I), следует говорить не только об энергетической структуре подсистемы возбужденных состояний (ПВС), о её энергетическом спектре, но и об энергетической структуре подсистемы основного состояния (ПОС), обусловленной взаимодействием между частицами. Именно в этом направлении и развиваются представления о сверхтекучести в He^4 . Описание взаимодействующей системы бозе-частиц связывают с двухжидкостной моделью, для которой взаимодействие приводит к появлению некоторой части частиц в виртуальных состояниях с энергией $E > 0$. Такую ситуацию называют "источником" конденсата [17].

При описании структуры ПОС следует учитывать не только внутреннюю природу частиц, но и их взаимодействие между собой. Поскольку в большинстве реальных объектов волновые функции электронов соседних атомов перекрываются, то в харак-

тере дисперсионных соотношений, в поведении системы в целом будут проявляться специфические свойства электронов, в частности, их статистика [20]. Возможно, что учёт этого обстоятельства позволит получить более адекватное действительности описание некоторых свойств твёрдых тел, жидкостей и даже газов. Введение в рассмотрение структуры ПЭС с учётом провала статистики электронов, в определении энергетического спектра ПЭС и есть, по существу, способ учёта взаимодействия в системе многих частиц. Эксперимент и проявил эту структуру в виде многостадийности процесса фазового перехода с определённым набором параметров в пределах каждой стадии.

Такой подход не является новым и был применён уже Энрико Ферми [21] для описания свойств идеального одноатомного газа, молекулы которого " образуют своего рода оболочечную структуру, обнаруживая известную аналогию с оболочечным расположением электронов в атоме со многими электронами " .

Поведение атома в поле излучения хорошо известно [20]. Подчёркнём в описании этого поведения лишь некоторые моменты, важные для дальнейшего. Если электрон излучением вырван из внутренней оболочки атома, то возникшее там " пустое место " будет заполнено каким-либо электроном с более высоких энергетических уровней с испусканием соответствующего кванта излучения. В конечном итоге образуется однократно ионизированный атом. По прошествии некоторого времени выбитый из атома электрон стабилизируется на энергетический уровень внешней оболочки и атом перейдёт в основное состояние. Естественно, что непрерывное существование однократно ионизированного атома может быть реализовано лишь при непрерывном внешнем воздействии излучения с энергией кванта, достаточной для вырывания электрона с любой из оболочек атома. Этот механизм реакции атома на внешнее излучение приводит к обмену энергией между электронами в различных состояниях, к изменению распределения электронов по состояниям, благодаря которому и возникает стационарное состояние атома в данном поле излучения. Это и есть способ существования многоэлектронной системы с минимальной потенциальной энергией ядра в поле внешнего излучения.

А не проявляются ли эти особенности поведения многоэлектронного атома в поле излучения и в системе из многих взаимодействующих частиц, подчиняющихся принципу запрета, в аналогичных условиях? Нельзя ли рассматривать действие излучения (допустим, спектра излучения абсолютно чёрного тела при некоторой температуре T) на вещество как внутренний фотов эффект? Поглощение частицей фотона переводит частицу из подсистемы основного состояния в подсистему возбуждённых состояний. Каждый такой акт воздействия сопровождается реакцией системы - переходом ПОС в наименьшее энергетическое состояние: "заполнение" освобождёвшегося состояния и "опустошение" состояния с наименьшей "энергией связи", то есть "опустошение состояний сверху". При таком подходе всякому стационарному внешнему воздействию будет соответствовать некоторое стационарное состояние системы, полностью определяемое внешним воздействием и характеристиками самой системы. Экспериментально найденные соотношения (I) и устанавливают, по-видимому, это соответствие. Как видно из (I), реакция системы из многих частиц на внешнее воздействие выражается в изменении соотношения частиц в подсистемах при постоянстве их полного числа. Естественно связывать функцию, описывающую реакцию реальной системы, с числом способов, которыми может быть реализовано такое состояние системы из N тождественных частиц, подчиняющихся принципу Паули, когда n частиц находится в одной подсистеме (ПВС), а $N-n$ частиц - в другой (ПОС).

$$p = \frac{N!}{n!(N-n)!} \approx \frac{N^N}{n^n (N-n)^{N-n}} \quad (10)$$

Если положить

$$\frac{n}{N} = \eta, \quad \frac{N-n}{N} = 1-\eta, \quad (11)$$

тогда
$$p = \eta^{-N\eta} (1-\eta)^{-N(1-\eta)} \quad (12)$$

Введём "энтропию" на частицу:

$$\Sigma = -\frac{1}{N} \ln P = \eta \ln \eta + (1-\eta) \ln (1-\eta). \quad (13)$$

Реакция системы на внешнее воздействие описывается, таким образом, величиной

$$\ln \frac{\eta}{1-\eta} = \frac{\partial \Sigma}{\partial \eta} = -\frac{1}{N} \frac{\partial \ln P}{\partial \eta}. \quad (14)$$

Многоступенчатость процесса фазового перехода и является, по-видимому, отражением оболочечности энергетической структуры многочастичной системы. Каждая оболочка может быть охарактеризована своим набором параметров $\varepsilon_i, D_i, \eta_i, n$. Из соотношений (I) видно, что всюду в области фазового перехода процесс качественно проходит одинаковым образом и сводится к переводу внешним воздействием частиц из одной подсистемы в другую. Реакция системы меняется лишь в силу того, что по мере нарастания внешнего воздействия "вступают в игру" новые оболочки ПОС с новым набором параметров, причём роль внешнего воздействия выполняет излучение абсолютно чёрного тела при некоторой температуре T . Рассмотренное нами непрерывно поддерживаемое источником внешнего воздействия состояние, которое на опыте определяется как стационарное, по-видимому, в принципе, отличается от стационарного равновесного состояния в изолированной системе, которое рассматривается в термодинамике. Это отличие состоит в том, что в равновесном состоянии, по определению, прекращаются всякие процессы, и поэтому систему рассматривают как изолированную, исключая возможность взаимодействия с внешней средой [5,6,7].

Здесь, как нам кажется, не учтена специфическая для реальных систем реакция на внешнее воздействие. В реальной системе стационарное состояние поддерживается непрерывным действием источника, восстанавливающего подсистему возбуждённых состояний, которые, релаксируя, меняют при этом и спектр излучения в соответствии с характеристиками реальной системы.

Таким образом, залогом существования стационарного со-

состояния реальной системы является постоянный обмен энергией между системой и внешней средой, источником внешнего воздействия. В стационарном состоянии поток энергии, идущий от внешнего источника к системе, количественно равен потоку энергии, идущему в обратном направлении. По качественному составу эти потоки могут быть различными.

Заключение

Если эти замечания и подход к анализу состояния в реальных системах справедливы, то, возможно, соотношения (I) отражают изменение состояния вещества не только в области фазового перехода, но и пригодны для описания развития реальных систем в более широком диапазоне изменения их состояния. Чтобы убедиться в этом, требуются очень тщательные измерения различных характеристик веществ со столь высокой точностью, которая была бы достаточной для выявления последовательности соотношений вида (I), которые дают кусочно-гладкую функциональную зависимость изменения состояния вещества, обнаруживая оболочечность энергетической структуры многочастичной системы.

Эти исследования позволили бы выявить энергетическую структуру ПОС. И действительно, в предложенной модели

$$\frac{d\eta}{d\tau} = n\epsilon_1 \tau^{n-1} \eta(1-\eta) \quad (I 5)$$

определяет число частиц, ушедших из резервуара ПОС и пополнивших коллектив ПВС в интервале изменения внешнего воздействия $d\tau$. Но это и есть "плотность состояний" в ПОС при соответствующем значении τ . Таким образом, в реальной системе изменение состояния определяется не только внешним воздействием, но и состоянием составляющих её подсистем в рассматриваемом стационарном состоянии. Можно сказать, что соотношение (I 5) отражает генетический принцип подобия для реальных систем.

Поскольку по мере увеличения внешнего воздействия идёт "спустошение сверху" состояний в ПОС, то измерение на опы-

те тех физических величин, которые зависят от этой специфики поведения реальных систем, и обнаруживает "изломы", которые и отражают оболочечность структуры ПОС. Возможно, наблюдаемые сингулярности в характеристиках реальных веществах в области фазового перехода имеют прямое отношение к особенностям Ван Хова [22], которые по вышеприведённым причинам не "замазываются", как это считалось ранее [23]. По мере развития системы под действием внешних воздействий, параметры энергетических оболочек ПОС, по-видимому, меняются, но в эксперименте проявляются те их значения, которые соответствуют изучаемому стационарному состоянию.

В рамках предлагаемого подхода фазовый переход в реальных системах следует рассматривать как завершающий этап эволюции системы по мере увеличения внешнего воздействия. Внешнее воздействие (температура, давление, магнитное поле, ток и т.п.) приводит к разрушению структуры ПОС, определяемой взаимодействием между частицами в системе. " Катастрофичность ", "качественное" изменение состояния в области фазового перехода явились результатом непрерывных количественных изменений соотношения ПОС и ПВС, из которых и образуются макроскопические фазы вещества.

Соотношение (I) является, по-видимому, своеобразной записью закона сохранения энергии: изменение энергии на частицу в реальной системе при изменении внешнего воздействия, которое приводит к изменению соотношения частиц, составляющих коллективы ПОС и ПВС, определяется энергией, затраченной источником. Величина энергии, которую источник тратит на изменение состояния системы, определяется характером связей между частицами системы, спектром реальных взаимодействий многочастичной системы.

Можно думать, что соотношение (I) является, с другой стороны, дисперсионным соотношением, отражающим структуру взаимодействий в реальной системе многих частиц, а параметры ϵ_i , D_i , n и характеризуют " модуль " связи, " прочность " связи, симметрию расположения атомов, частиц соответственно для каждой оболочки. В силу универсальности функций (I), (I 5), можно ожидать, что в конечном счёте, характе-

ристки каждой оболочки ПОС будут выражаться через самые общие параметры, какими характеризуют вещества: параметры решетки, массы молекул, атомов, её составляющих, характеристики симметрии расположения частиц и, конечно, фундаментальные физические константы.

Пользуясь случаем, выражаем глубокую благодарность А.Р.Регелю за постоянное внимание, интерес к работе и всестороннее обсуждение затронутых здесь вопросов; В.Л.Гинзбургу, Л.П.Горкову, А.И.Ларкину за обсуждения, которые способствовали формированию языка наших представлений; многочисленных коллег, принимавших активное участие в дискуссиях по различным аспектам проблемы фазовых переходов; Б.Н.Ролова и В.Э.Юркевича, чьё внимание, поддержка и понимание проблем, затронутых здесь, в большой мере стимулировали и способствовали написанию этой работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов А.П. Общие закономерности развития фазовых переходов. (См. статью наст. сб.).
2. Смирнов А.П. Закономерности развития фазовых переходов. - Тезисы докладов на Всесоюзном симпозиуме по фазовым переходам и критическим явлениям, 22-24 марта 1977 г. Новосибирск, ИХ СО АН СССР, 1977, с. 18-19.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М., Наука, 1964, с.506-511.
4. Паташинский А.Э., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М., Наука, 1975. 255 с.
5. Клейн М. Законы термодинамики. - В кн.: Термодинамика необратимых процессов. М., ИИЛ, 1962, с. 11-35.
6. Кубо Р. Статистическая механика. М., Мир, 1967. 452 с.
7. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. М., Наука, 1977. 336 с.
8. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. Р., Зинатне, 1972. 311 с.
9. Размытые фазовые переходы. Р., ЛГУ им.П.Стучки, 1970, вып. I. 112 с.

10. Размытые фазовые переходы. Р., ЛГУ им.П.Стучки, 1970, вып. 2. 98 с.
11. Ролов Б.Н., Романовский Т.Б. Размытые фазовые переходы в конденсированных системах. - В кн.: Размытые фазовые переходы, Р., ЛГУ им.П.Стучки, 1970, вып. 1, с. 13-71.
12. Ehrenfest P. Phasenunwandlungen im üblichen und erweiterten Sinn klassifiziert nach den entsprechenden Singularitäten des thermodynamischen Potentials. - Communic. Leiden Univ. Suppl.75b, 1933, v.20, p.628 - 632.
13. Le Chatelier. Recherches sur les équilibres chimiques. - Annales des mines, 1888, v.13, p. 200 - 212.
14. Braun F. Das Gleichgewicht in chemischen Reaktionen. - Zeit. physik. Chem. 1887, v. 1, p. 259 - 263.
15. Gorter C.J., Casimir H.G.B. Entropy of electrons in superconductivity. - Phys. Z., 1934, v.35, p. 963 - 970.
16. Бардин Дж., Шриффер. Новое в изучении сверхпроводимости. М., ИИ ФМЛ, 1962. 171 с.
17. Халатников И.М. Теория сверхтекучести. М., Наука, 1971. 320 с.
18. Ландау Л.Д. Теория сверхтекучести He II, связь со сверхпроводимостью. - ЖЭТФ, 1941, т.11, с. 592-596.
19. Тилли Д.Р., Тилли Д.Ж. Сверхтекучесть и сверхпроводимость. М., Мир, 1977. 304 с.
20. Паули В. Труды по квантовой теории. Квантовая теория. Общие принципы волновой механики. М., Наука, 1975, с. 352-528.
21. Ферми Э. О квантовании идеального одноатомного газа. - Научные труды. М., Наука, 1971, т.1, с.203-213.
22. Van Hove L. The Occurrence of Singularities in the Elastic Frequency Distribution. - Phys.Rev., 1953, v. 89, pp. 1189-1193.
23. Maradudin A.A., Montroll E.W., Weiss G.H. Theory of Lattice dynamics in the Harmonic Approximation. - Solid State Physics, Suppl.3. Academic Press, New York and London, 1963. 319 p.

РОЛЬ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В СЕГНЕТОАКТИВНЫХ КРИСТАЛЛАХ *

Интерес к размерным эффектам связан как с важностью физических проблем сегнетоэлектричества, так и с широким применением сегнетоэлектрических материалов [1-3]. Так, например, размеры различных электронных схем могут быть уменьшены, используя микросегнетоэлектрики. Температура фазового перехода T_0 и основные характеристики сегнетоэлектриков являются функциями гидростатического давления, внешнего электрического поля, концентрации примеси (для твердых растворов). В этой работе показано, что температура перехода зависит также от размерных эффектов.

I. Термодинамика сферической частицы

Описывая термодинамику малых сегнетоэлектрических кристаллов, необходимо учесть вклад поверхностной энергии, который может быть определяющим, если объем кристалла очень мал. Термодинамический потенциал в общем случае можно представить в виде суммы объемной и поверхностной энергий. Проблема состоит в нахождении аналитической формы плотности поверхностной энергии. В соответствии с [4-6] эта плотность в ферромагнитных системах зависит от формы поверхности кристалла и ориентации параметра упорядочения. Найдено, что плотность поверхностной энергии для кристаллов сферической формы кубической симметрии приблизительно пропорциональна квадрату параметра упорядочения. В случае сегнетоэлектрика также необходимо учесть как форму кристалла, так и симметрию. Для сферических сегнетоэлектрических

* Доклад прочитан на IV Международной конференции по сегнетоэлектричеству. Ленинград, 18-23 сентября 1977 г.

кристаллов симметрия кристалла ниже симметрии формы кристалла. Таким образом, плотность поверхностной энергии может быть выражена такой же симметрией, как плотность объемной энергии. Следовательно, поверхностную энергию также можно написать в форме Ландау-Гинзбурга-Девоншира (Л-Г-Д). Плотность термодинамического потенциала для феррического сегнетоэлектрика может быть представлена в виде

$$\begin{aligned} \Phi = & \Phi_0 + (\alpha^v + \frac{\alpha^s}{R}) p^2 + \frac{1}{2} (\beta^v + \frac{\beta^s}{R}) p^4 + (\gamma_1^v + \gamma_1^s) \cdot \\ & \cdot (p_x^2 + p_y^2 + \text{сум}) + \frac{1}{3} (\gamma^v + \frac{\gamma^s}{R}) p^6 + (\gamma_1^v + \frac{\gamma_1^s}{R}) \cdot \\ & \cdot [p_x^2 p_y^2 (p_x^2 + p_y^2) + \text{сум}] + (\gamma_2^v + \frac{\gamma_2^s}{R}) p_x^2 p_y^2 p_z^2 \end{aligned} \quad (1)$$

где R - параметр упорядочения, R - радиус сферической частицы, α , β , β_1 , γ , γ_1 и γ_2 - коэффициенты разложения (индексом "v" и "s" обозначают объемную или поверхностную часть соответственно). Минимизируя энергию относительно радиуса и поляризации, можно найти параметр порядка $R_{\text{экстр}}$ и радиус $R_{\text{экстр}}$.

В случае фазового перехода второго рода (ФПИ) имеем $\alpha^v = \alpha'_0 (T - T_0^v)$, где α'_0 связан с константой Кюри-Вейсса: $C_w = \frac{2\pi}{\alpha'_0}$, и T_0 - температура фазового перехода. Из (1) находим критическую температуру как функцию заданного объема

$$T_0(R) = T_0^v - \frac{\alpha^s}{\alpha'_0} \frac{1}{R} = T_0^v - \frac{C_w}{2\pi} \frac{\alpha^s}{R} \quad (2)$$

$$R_{\text{экстр}} = -\frac{1}{3} \frac{\alpha^s}{\alpha^v} = \frac{\alpha^s}{6\pi} \frac{C_w}{T_0^v - T} \quad (3)$$

Так как $R_{\text{экстр}} > 0$, то $\alpha^s > 0$. Таким образом, в случае ФПИ уменьшение размера сферической частицы уменьшает температуру перехода.

В случае фазового перехода первого рода (ФП) $\alpha^v = \alpha'_0 + \alpha''_0 (T - T_0)$ и $\alpha''_0 < 0, \alpha^s < 0, \gamma^s < 0, \beta^s > 0$.

Экспериментальные данные [7, 8] показали, что для BaTiO_3 и KH_2PO_4 уменьшение объема кристалла увеличивает темпера-

туру перехода. Таким образом, если кристалл находится в парафазе, то путем уменьшения его объема кристалл можно сделать сегнетоэлектрическим пока не будет достигнут определенный критический объем с радиусом R_{\min} , ниже которого не существует упорядочения. Из условий равновесия получаем

$$R_{\min} = \frac{c_1 + 2\gamma^{\beta} \alpha^{\beta}}{c_2}, \quad c_1 > 0, \quad c_2 > 0. \quad (4)$$

Это позволяет найти наибольшую температуру, выше которой кристалл всегда в парафазе независимо от объема

$$T_{\max} = T_0^{\nu} - \frac{c_2}{2\pi} \frac{\alpha^{\beta} c_1}{c_1 + 2\gamma^{\beta} \alpha^{\beta}} \quad (5)$$

Из изложенного следует, что

$$\Phi = \Phi_0 + \left[\frac{2\pi}{c} (T - T_0(R)) + \alpha_0^{\nu} \left(1 + \frac{\delta}{R}\right) \right] p^2 + \frac{1}{2} \beta^{\nu} \left(1 + \frac{\delta}{R}\right) p^4 + \frac{1}{3} \gamma^{\nu} \left(1 + \frac{\delta}{R}\right) p^6 - pE, \quad (6)$$

где

$$\delta = \frac{\gamma^{\beta}}{\gamma^{\nu}} = \frac{\beta^{\beta}}{\beta^{\nu}} = \frac{\alpha_0^{\beta}}{\alpha_0^{\nu}} < 0. \quad (7)$$

Выражение (6) дает интересные результаты вблизи точки фазового перехода. Так, например, параметр упорядочения при температуре $T_0(R)$ равен

$$p_0^2 = -\frac{3}{4} \frac{\beta^{\nu}}{\gamma^{\nu}}$$

независимо от объема согласно [7, 8]. Учитывая, что $\delta < 0$, можно показать, что диэлектрическая проницаемость сферического кристалла при заданном значении $T_0(R) - T$ увеличивается с уменьшением объема.

Общий анализ термодинамических функций в случае СПИ может быть проведен в безразмерном виде.

2. Термодинамика тонкой пленки

Влияние размерного эффекта на поведение физических характеристик вблизи температуры фазового перехода изучается также в тонких сегнетоэлектрических пленках. Концепция тонкой пленки отражает тот факт, что два линейных размера доминируют над третьим. В отличие от обычных кристаллов тонкие пленки характеризуются вкладом поверхностной энергии, который не только сравним, но в определенных случаях и превышает вклад объемной энергии [9, 1]. Следовательно, термодинамический потенциал тонкой пленки также содержит объемную и поверхностную составляющие. В общем случае необходимо также учитывать градиентный член [10], определяющий пространственное распределение параметра упорядочения в пленке. Рассматривая пленку толщиной $2d$ с плоскостью, нормальной к оси z и началом в центре пленки, учитывая [9, 10], для плотности термодинамического потенциала тонкой пленки имеем

$$\Phi(T, x) = \Phi_0 + \frac{1}{2d} \int_{-d}^d \varphi(P(z), x) dz + \frac{1}{d} \Psi(P(d)), \quad (9)$$

где Φ_0 - термодинамический потенциал парафазы, φ и Ψ - объемная и поверхностная плотности термодинамического потенциала системы соответственно, x - концентрация примеси. Предполагается, что $P(d) = P(-d)$, т.е. поверхностная энергия обеих сторон пленки одинакова. В окрестности ФПІІ для сегнетоэлектрического твердого раствора имеем

$$\varphi(P, z, x) = \alpha^v(T, x) p^2 + \frac{\beta^v(x)}{2} p^4 + \xi(x) \left(\frac{dp}{dz} \right)^2, \quad (10)$$

$$\Psi(p, x) = \alpha^s(x) p_s^2 + \frac{\beta^s(x)}{2} p_s^4, \quad (11)$$

где $P_s = P(d)$, а величина ξ описывает вклад градиентного члена в энергию системы. Минимизируя термодинамический потенциал системы (9), получаем уравнения

$$p(\alpha^v + \beta^v p^2) = \xi \frac{d^2 p}{dz^2}, \quad 0 < z < d \quad (12)$$

$$p_s(\alpha^s + \frac{\beta^s}{2} p_s^2) + p_s^3(\beta^s + \frac{\beta^s}{d}) = \xi \left(\frac{d^2 p}{dz^2} - \frac{1}{d} \frac{dp}{dz} \right)_{z=d} \quad (13)$$

$$\left. \frac{dp}{dz} \right|_{z=0} = 0. \quad (14)$$

Для решения уравнения (12) удобно перейти к безразмерным параметрам ρ и u :

$$\rho = \sqrt{-\frac{\alpha^v}{\beta^v}} \rho, \quad z = \sqrt{-\frac{\xi}{\alpha^v}} u. \quad (15)$$

Из соотношений (12) и (15) получаем

$$\rho = \rho_0 \operatorname{cn}[au; b] / \operatorname{dn}[au; b], \quad (16)$$

где

$$a = \sqrt{\frac{2 - \rho_0^2}{2}}, \quad b = \frac{\rho_0}{\sqrt{2 - \rho_0^2}}, \quad \rho_0 = \rho(0), \quad (17)$$

а cn и dn - эллиптический косинус и эллиптическая дельта амплитуда соответственно. Следовательно, в общем случае поведение поляризации существенно зависит от величины ρ_0 . В предельном случае для очень тонкой пленки общее поведение поляризации существенно упрощается и из (16) получаем

$$\rho \approx \rho_0 \left(1 - \frac{1 - \rho_0^2}{2} u^2\right) \approx \rho_0 \left(1 - \frac{1}{2} u^2\right). \quad (18)$$

Температура фазового перехода в случае тонкой пленки сегнетоэлектрического раствора может быть представлена в виде

$$T_0(d, x) = T_0(x) - \frac{c_w(x)}{2\pi} \frac{\alpha^s(x)}{d} \quad (19)$$

Это выражение применимо в случае, если $u_s^2 = u^2(d) \ll 1, \rho_0^2 \ll 1$.

Заключение

Предложенный термодинамический формализм позволяет в рамках теории самосогласованного поля описывать основные физические характеристики малых сферических сегнетоэлектрических частиц и тонких пленок (температура фазового перехода, параметр упорядочения, термодинамический потенциал и т.д.) вблизи фазового перехода. Кроме того, рассмотренный подход полностью определяет дополнительные параметры вклада поверхностной энергии в термодинамический потенциал.

В заключение авторы считают приятным долгом выразить глубокую признательность Г.С.Стенли, К.Кенцигу, В.Н.Кувковку, В.А.Ивину, И.Я.Маджулису и Я.Я.Фомину за многие плодотворные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Application of the Landau-Ginzburg-Devonshire theory to microferroelectrics. - Bull. Amer. Phys. Soc. , 1976, vol.21, No.4, p.685.
2. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamics of Microferroelectrics. - Ferroelectrics , 1977, vol.15, p.129-134.
3. Држевич В.Э., Ролов Б.Н., Стенли Г. Термодинамика сегнетоэлектрических кристаллов малого объема. - Размытые фазовые переходы , 1977, вып. 9, с. 48-76.
4. Кондорский Е. Однодоменная структура в ферромагнетиках и магнитные свойства мелкодисперсных веществ. - ДАН СССР , 1950, т. 70, № 2, с. 215-218.
5. Кондорский Е. Однодоменная структура в ферромагнетиках и магнитные свойства мелкодисперсных веществ. - ДАН СССР , 1950, т. 74, № 2, с. 213-216.
6. Brown W.F. Micromagnetics. Interscience Publishers. 1963, pp.34-40.
7. Strikman B., Treves D. Micromagnetics. - In the book Magnetism , edited by George T. Rado and Harry Suhl, Academic Press, 1963, pp.345-414.
8. Anliker M., Brugger H.R., Künzig W. Das Verhalten von kolloidalen Seignettelektrika III, Bariumtitanat BaTiO₃. - Helv.Phys.Acta , 1954, vol.27, fasc.2, pp.99,124.
9. Jaccard C., Künzig W., Peter M. Das Verhalten von kolloidalen Seignettelektrika I, Kaliumphosphat K₂PO₄. - Helv.Phys.Acta , 1953, vol.26, fasc.6, pp.521-544.
10. Каганов М.И., Омелянчук А.Н. К феноменологической теории фазового перехода тонкой ферромагнитной пластины. - ЖЭТФ , 1971, т. 61, вып. 4 (10), с. 1679-1685.
11. Yurkevich V.E., Rolov B.N., H.S.Stanley. The coexistence of Superconductivity and Ferroelectricity. - Abstracts of the Int.Conf. on Low Lying Lattice Vibrational Modes and their Relationship to Superconductivity and Ferroelectricity, San Juan, Puerto-Rico, 1975, p.6.

И.А.Маджулис, Я.А.Фоминс, В.Э.Юревич, В.Н.Ролан
ЛГУ им. П. Стучки (Рига)

ПОВЕДЕНИЕ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ВБЛИЗИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ВТОРОГО РОДА

Геометрия системы может оказывать существенное влияние на поведение основных физических характеристик кристалла. Понятие пленки отражает факт преобладания двух линейных размеров над третьим, хотя размерный эффект должен проявляться также и на объектах в форме усюв (уменьшение 2-х размеров) и в целом на малых частицах в форме сферы или эллипсоида. Данная работа анализирует наиболее простой случай - уменьшение лишь одного из размеров системы и ограничивается рассмотрением фазового перехода второго рода.

1. Постановка задачи

За последние годы внимание ученых все больше привлекают тонкие пленки из сегнетоэлектрических твердых растворов [1,2]. Растущий интерес к этой проблеме обусловлен не только большими возможностями их технического применения, но и перспективностью теоретического анализа. Действительно, на примере тонких пленок легко проследить геометрический эффект, когда путем непрерывного варьирования толщины пленки можно целенаправленно изменять такие важные характеристики системы, как температуру фазового перехода (ФП) или электрические свойства пленки [1,3]. Твердые растворы также позволяют целенаправленно и непрерывно изменять физические свойства системы в зависимости от концентрации примеси [4]. Естественно, что сочетание этих методов одновременно может дать ряд новых закономерностей в поведении основных характеристик системы вблизи точки ФП и облегчить понимание природы спонтанного упорядочения в сегнетоэлектрических кристаллах. Поведение тонких сегнетоэлектрических пленок отличается от поведения массивных материалов с упорядоченными электрическими диполями [5]. С теоретической точки

рения очевидно, что в противоположность внутренним электронным диполям поверхностные диполи находятся в структуре с более низкой симметрией, так как они имеют соседей только со стороны пленки.

Поэтому важным вопросом при термодинамическом рассмотрении сегнетоэлектрических тонких пленок является построение термодинамического потенциала. В отличие от обычного кристалла, тонкая пленка характеризуется значительной поверхностной энергией в том смысле, что её вклад в общую энергию системы не только сравним с объемной энергией, но и превышает её. Таким образом, термодинамический потенциал тонкой пленки будет иметь объемную и поверхностную составляющие. Причем, для простоты предположим, что вклад обеих поверхностей сегнетоэлектрической пленки одинаков, и следовательно, задача становится симметричной. В общем случае необходимо учитывать также градиентный член, определяющий пространственное распределение параметра упорядочения в пленке. Предполагая, что толщина пленки равна $2d$, плоскость пленки перпендикулярна оси Z , а начало оси Z расположено в центре пленки, с учетом [6] получаем плотность термодинамического потенциала

$$\Phi(T, x) = \Phi_0 + \frac{1}{2d} \int_{-d}^d \varphi(P(z), x) dz + \frac{1}{2d} 2\psi(P(d)), \quad (1)$$

где Φ_0 - термодинамический потенциал парафазы, ψ - поверхностная плотность термодинамического потенциала системы, φ - объемная плотность, P - параметр упорядочения (поляризация), x - концентрация примеси. Коэффициент двойки в (1) при $\psi(P)$ учитывает симметрию системы, согласно которой $P(d) \equiv P(-d)$. В окрестности точки ФП второго рода, объемная и поверхностная плотности (подобно работе [7]) термодинамического потенциала в рамках разложения Ландау-Гинзбурга-Девоншира может быть представлена в виде ряда

$$\varphi(P, z, x) = \alpha^v(T, x) P^2 + \frac{\beta^v(x)}{2} P^4 + \xi(x) \left(\frac{dP}{dz} \right)^2; \quad \psi(P, x) = \alpha^s(x) P^2 + \frac{\beta^s(x)}{2} P^4, \quad (2)$$

где α , β коэффициенты разложения, индексы "v" и "s"

определяют принадлежность к объемной или поверхностной характеристике системы, ξ - величина, определяющая вклад градиентного члена в энергию системы, $P_s = P(d)$ поляризация на поверхности пленки, T - температура системы. Для простоты анализа удобно принять, что коэффициенты β^v, ξ, α^0 и β^s не зависят от температуры. Согласно [4], концентрационная зависимость, определяющая поведение коэффициентов разложения объемной плотности потенциала имеет вид

$$\alpha(T, x) = \frac{2\pi}{C_w(x)} [T - T_0(x)], \quad C_w(x) = \frac{C_w^{01} C_w^{02}}{C_w^{02} + (C_w^{01} - C_w^{02})x - C_w^{01}x(1-x)k_2}, \quad (3)$$

$$T_0(x) = T_{01} - \frac{C_w(x)}{C_w^{02}} [T_{01} - T_{02}]x - \frac{C_w^{02}}{2\pi} x(1-x)\alpha_2,$$

где индексы "01" и "02" определяют чистую первую и вторую компоненту твердого раствора соответственно, $T_0(x)$ - температура ФП для бесконечной системы, когда поверхностная энергия пренебрежимо мала, а $C_w(x)$ - постоянная Кюри-Вейсса. Величины k_2 и α_2 являются подгрупповыми параметрами, определяемыми из экспериментальных данных, причём достаточно часто [4] эти параметры могут быть положены равными нулю, что значительно упрощает соотношения (3). Аналогичным образом, можно представить поведение коэффициента

$$\xi(x) = \xi_{01}(1-x) + \xi_{02}x. \quad (4)$$

Общее поведение системы в окрестности точки ФП можно определить из условия минимума термодинамического потенциала (1):

$$2d\delta\varphi = \int_d^d \delta\varphi(P(z), x) dz + 2\delta\psi(P(d)) = 2 \int_{-d}^d [\alpha^v(T, x)P + \beta^v(x)P^3] \delta P dz + \int_{-d}^d \left(\frac{dP}{dz} \right) \delta \left(\frac{dP}{dz} \right) dz + 2 \frac{d\psi(P_s)}{dP_s} \delta P_s = 2 \left\{ \int_{-d}^d [\alpha^v(T, x)P + \beta^v(x)P^3 - \xi(x) \frac{d^2 P}{dz^2}] \delta P dz + \left[\xi(x) \frac{dP}{dz} \right]_{z=d} + \alpha^v(x)P_s^2 + \beta^v(x)P_s^3 \right\} \delta P_s + \left[-\xi(x) \frac{dP}{dz} \right]_{z=-d} + \alpha^v(x)P_s^2 + \beta^v(x)P_s^3 \delta P_s = 0. \quad (5)$$

Кроме того, из соображений симметрии очевидно, что поведение параметра упорядочения в пленке симметрично по отношению к её центру, т.е. имеем

$$\left. \frac{dP}{dz} \right|_{z=0} = 0. \quad (6)$$

Использование основных свойств дельта функций и симметрии задачи относительно центра пленки позволяет свести условия минимизации термодинамического потенциала к следующей системе уравнений

$$\begin{cases} P(\alpha^v + \beta^v P^v) = \frac{d^2 P}{dz^2}, & 0 \leq z < d, \end{cases} \quad (7a)$$

$$\begin{cases} P_0(\alpha^v + \frac{\alpha^s}{d}) + P^3(\beta^v + \frac{\beta^s}{d}) = \xi \left(\frac{d^2 P}{dz^2} - \frac{1}{d} \frac{dP}{dz} \right) \Big|_{z=d}, \end{cases} \quad (7b)$$

$$\begin{cases} \left. \frac{dP}{dz} \right|_{z=0} = 0, \end{cases} \quad (7c)$$

что представляет собой дифференциальное уравнение второго порядка с двумя граничными условиями. Соотношение (7б) позволяет также найти условие равномерного распределения параметра упорядочения по всей системе, когда основные физические характеристики системы являются функцией толщины сегнетоэлектрической пленки, но не зависят от координаты

$$\left. \frac{d^2 P}{dz^2} \right|_{z=d} = \frac{1}{d} \left. \frac{dP}{dz} \right|_{z=d}. \quad (8)$$

В этом случае уравнения (7а) и (7б) совпадают между собой и могут быть представлены соотношением

$$P(\alpha^v + \frac{\alpha^s}{d}) + P^3(\beta^v + \frac{\beta^s}{d}) = 0, \quad (9)$$

подобно рассмотренным в [7] сегнетоэлектрическим частицам сферической формы. При больших толщинах пленки ($d \rightarrow \infty$), уравнение (9) приводится к своему классическому виду [8]. В общем случае, когда условие (8) не выполняется, система уравнений (7) также при достаточно больших толщинах пленки ($d \rightarrow \infty$) упрощается, так как граничное условие (7б) исчезает, переходя в (7а) и, следовательно, остается лишь одно граничное условие (7с). Однако в этом случае из полученных

уравнений не вытекает условие равномерного распределения параметра упорядочения в системе - необходимы дополнительные предположения.

Заслуживает внимания также анализ влияния величины ξ , характеризующий степень неравномерного распределения параметра упорядочения в пленке. Из системы (7) видно, что поляризация в сегнетоэлектрической тонкой пленке является постоянной величиной, независимой от координаты для предельных значений коэффициента ξ . Так при $\xi = 0$, уравнения (7а) и (7б) не противоречат друг другу лишь в единственном случае, когда $d \rightarrow \infty$. Однако при бесконечных размерах системы, как будет показано ниже, в системе всегда имеет место равномерное распределение параметра упорядочения. Поэтому значение $\xi = 0$ не заслуживает особого внимания, а представляется интересным другой предельный случай, когда $\xi \rightarrow \infty$. Разделив обе части уравнений (7а) и (7б) на коэффициент ξ и взяв предел, когда $\xi \rightarrow \infty$, получим уравнение (8) из (7б), а из (7а) условие равенства нулю второй производной от поляризации по координате. Легко показать, что вклад корреляционной энергии

$$\xi(x) \left(\frac{dP}{dz} \right)^2$$

стремится к нулю при неограниченном росте коэффициента ξ (2). Действительно, интегрируя (7а) путем подстановки $\frac{dP}{dz} = y$ и учитывая (7б), корреляционную энергию можно представить в виде

$$\xi \left(\frac{dP}{dz} \right)^2 = \alpha^v (P^2 - P_0^2) + \frac{b^v}{2} (P^4 - P_0^4),$$

где P_0 - поляризация в центре пленки. Таким образом, при равномерном распределении поляризации в системе ($P(z) \equiv P_0$) корреляционная энергия стремится к нулю, т.е. в этом случае $\left(\frac{dP}{dz} \right)^2$ стремится к нулю быстрее, чем ξ стремится к бесконечности. Это наглядно иллюстрируется путем непосредственного интегрирования (7а). Получаем

$$\frac{dP}{dz} = \frac{1}{\xi} \int P(\alpha^v + b^v P^2) dz,$$

откуда очевидно, что вклад корреляционной энергии обратно пропорционален величине коэффициента ξ

$$\xi \left(\frac{d\rho}{dz} \right)^2 \sim \frac{1}{\xi}$$

и при его неограниченном росте стремится к нулю.

Наконец, отметим, что коэффициенты термодинамического разложения, характеризующие вклад поверхностной энергии, могут быть представлены подобно (4) в виде:

$$\alpha^*(x) = \alpha_{01}^*(1-x) + \alpha_{02}^*x, \quad \beta^*(x) = \beta_{01}^*(1-x) + \beta_{02}^*x, \quad (10)$$

Кроме того, важно подчеркнуть, что в целом градиентный член разложения (2) в отличие от обычного представления [9] описывает лишь пространственное распределение поляризации в пленке, не касаясь вопроса о флуктуациях параметра упорядочения вблизи точки ФП.

2. Основные соотношения

Для решения уравнения (7а) удобно перейти от обычной поляризации P и координаты z к безразмерным переменным ρ и u соответственно

$$\rho = \sqrt{-\frac{\alpha^v}{\beta^v}} P, \quad z = \sqrt{-\frac{\xi}{\alpha^v}} u. \quad (11)$$

Кроме того, обозначим через $P^2 = -\frac{\alpha^v}{\beta^v}$ значение поляризации в пленке, когда оно совпадает с поляризацией в массивном (бесконечном) кристалле (поверхностные эффекты отсутствуют, а параметр упорядочения имеет равномерное распределение во всем объеме системы). Это позволяет преобразовать систему (7) к виду

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho(\rho^2 - 1) = \rho'', \quad u < u_0, \\ \rho_0^2 \left(1 + \frac{1}{u_0} \sqrt{-\frac{\alpha^v}{\xi}} \frac{\beta^v}{\beta} \right) - \rho_0 \left(1 - \frac{1}{u_0} \sqrt{-\frac{\alpha^v}{\xi}} \right) = \left(\rho^2 - \frac{1}{u_0} \rho' \right) \Big|_{u=u_0}, \\ \rho \Big|_{u=0} = 0, \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (12a) \\ (12b) \\ (12b) \end{array}$$

где u_0 соответствует безразмерной координате при $z=d$, а ρ_0 - значение безразмерной поляризации на поверхности пленки. Решая дифференциальное уравнение (12а) и учитывая второе граничное условие, получаем

$$\rho' = \pm \left(\frac{1}{2} \rho^4 - \rho^2 + \rho_0^2 - \frac{1}{2} \rho_0^4 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (13)$$

где $\rho_0 = \rho(z=0)$. Переходя к новой переменной $\rho = \rho_0 \cos t$, уравнение (13) может быть преобразовано к виду

$$\int_0^t \frac{dt}{\sqrt{1 + \frac{\rho_0^2}{(1-\rho_0^2)^2} \sin^2 t}} = F\left(t, \sqrt{\frac{\rho_0}{2(1-\rho_0^2)}}\right) = F(t, k) = \pm (1-\rho_0^2)^{\frac{1}{2}} u, \quad (14)$$

где $F(t, k)$ — эллиптический интеграл первого рода /10/. Интегрирование левой части выражения (14) приводит к результату

$$\rho = \rho_0 \operatorname{cn} \left[(1-\rho_0^2)^{\frac{1}{2}} u; \sqrt{\frac{\rho_0}{2(1-\rho_0^2)}} \right], \quad (15)$$

где cn — эллиптический косинус. Однако более удобно использовать эллиптические функции действительного переменного. На основе /10/ выражение (15) можно преобразовать к виду

$$\rho = \rho_0 \operatorname{cn} \left[\sqrt{\frac{2-\rho_0}{2}} u; \sqrt{\frac{\rho_0^2}{2-\rho_0^2}} \right] / \operatorname{dn} \left[\sqrt{\frac{2-\rho_0^2}{2}} u; \sqrt{\frac{\rho_0^2}{2-\rho_0^2}} \right], \quad (16)$$

где функция dn является эллиптической дельтой амплитуды /11/. Согласно (II) величина ρ в самом общем случае может изменяться от нуля до единицы. В последнем случае толщина пленки настолько велика, что вклад поверхностной энергии по сравнению с объемной незначителен и параметр упорядочения определяется лишь объемными характеристиками системы. В общем же случае поведение поляризации (16) зависит от значения ρ_0 , выступающего в роли дополнительного параметра. Интересно отметить, что если $\rho_0 = 1$, то и на поверхности кристалла поляризация также равна поляризации бесконечной системы, так как

$$\lim_{\rho_0 \rightarrow 1} \rho = \operatorname{cn}(u/\sqrt{2}; 1) / \operatorname{dn}(u/\sqrt{2}; 1), \quad (17)$$

а следовательно, параметр упорядочения во всей пленке есть постоянная величина. Значение же параметра ρ_0 для любой толщины пленки может быть однозначно определено из второго граничного условия системы (12). В случае же бесконечной

системы, как уже было отмечено выше, граничное условие (7б) совпадает непосредственно с самим уравнением (7а) и требуется дополнительное предположение.

Для дальнейшего анализа граничного условия (7б) плотность термодинамического потенциала поверхностной энергии системы удобно также представить в приведенном виде

$$\psi = \alpha \rho_0^2 + \frac{\beta}{2} \rho_0^4 = \rho_0^2 \rho_\infty^2 \left(\alpha^2 + \frac{\beta}{2} \rho_0^2 \rho_\infty^2 \right) \quad (18)$$

и воспользоваться рядом свойств эллиптических функций [12]

$$\frac{d}{du} \rho^2 = \rho_0^2 (1 - \rho_0^2) \left[\frac{2 - \rho_0^2}{2 - \rho_0^2} \right]^{1/2} \operatorname{sn} \left[\sqrt{\frac{2 - \rho_0^2}{2}} u; \sqrt{\frac{\rho_0^2}{2 - \rho_0^2}} \right] / \operatorname{dn}^2 \left[\sqrt{\frac{2 - \rho_0^2}{2}} u; \sqrt{\frac{\rho_0^2}{2 - \rho_0^2}} \right], \quad (19a)$$

$$(19b)$$

$$\frac{d^2}{du^2} \rho^2 = \rho_0^2 (1 - \rho_0^2) \left\{ 1 + \sqrt{\frac{\rho_0^2}{2 - \rho_0^2}} \operatorname{sn}^2 \left[\sqrt{\frac{2 - \rho_0^2}{2}} u; \sqrt{\frac{\rho_0^2}{2 - \rho_0^2}} \right] \right\} \operatorname{cn} \left[\sqrt{\frac{2 - \rho_0^2}{2}} u; \sqrt{\frac{\rho_0^2}{2 - \rho_0^2}} \right] / \operatorname{dn}^2 \left[\sqrt{\frac{2 - \rho_0^2}{2}} u; \sqrt{\frac{\rho_0^2}{2 - \rho_0^2}} \right],$$

что позволяет на основе (8) конкретизировать и провести более детальный анализ условия равномерного распределения параметра упорядочения в сегнетоэлектрической тонкой пленке. Кроме тривиального решения (поляризация отсутствует $\rho_0 = 0$, либо поляризация пленки равна поляризации бесконечной системы $\rho_0 = 1$), такая ситуация возможна и при любом конечном значении толщины пленки. Подставляя (19) в (8), имеем

$$u_0 \left(\frac{2 - \rho_0^2}{2} \right)^{1/2} \frac{\operatorname{cn} \left[\sqrt{\frac{2 - \rho_0^2}{2}} u_0; \sqrt{\frac{\rho_0^2}{2 - \rho_0^2}} \right]}{\operatorname{dn} \left[\sqrt{\frac{2 - \rho_0^2}{2}} u_0; \sqrt{\frac{\rho_0^2}{2 - \rho_0^2}} \right]} = \frac{\operatorname{sn} \left[\sqrt{\frac{2 - \rho_0^2}{2}} u_0; \sqrt{\frac{\rho_0^2}{2 - \rho_0^2}} \right]}{1 + \frac{\rho_0^2}{2 - \rho_0^2} \operatorname{sn}^2 \left[\sqrt{\frac{2 - \rho_0^2}{2}} u_0; \sqrt{\frac{\rho_0^2}{2 - \rho_0^2}} \right]}, \quad (20)$$

откуда раскладывая эллиптические функции в ряд и ограничиваясь первыми членами разложения, получаем

$$\rho_0^2 = \frac{1}{3}. \quad (20a)$$

Следовательно, при $\rho_0^2 = 1/3$ распределение параметра упорядочения в сегнетоэлектрической пленке всегда равномерное. С другой стороны, представляется интересным определение толщины пленки, при которой имеет место такое распределение.

Значение поляризации в центре пленки и её толщина однозначно связаны соотношением (12б), откуда с учетом (16) и (19) имеем простое алгебраическое уравнение путем разложения в ряд эллиптических функций

$$\rho_0^3 \left[1 - \frac{3}{2}(1 - \rho_0^2)u_s^2 \right] \left[1 + \frac{1}{u_s} \sqrt{\frac{\alpha^v}{\xi}} \frac{\beta^s}{\beta^v} \right] - \rho_0 \left[1 - \frac{1 - \beta^s}{2} u_s^2 \right] \left[1 - \frac{1}{u_s} \frac{\alpha^s}{\sqrt{-\alpha^v \xi}} \right] = \frac{1}{3} \rho_0 (1 - \rho_0^2) (1 - 3\rho_0^2) u_s^2. \quad (21)$$

Учитывая, что толщина пленки является достаточно малой величиной, можно ограничиться предположением $u_s^2 \ll 1$, откуда получаем с учетом (20а) следующее значение толщины сегнетоэлектрической пленки, когда система обладает равномерным распределением поляризации по всему объему пленки

$$u_s^2 = \frac{3\beta^s \alpha^s - \alpha^v \beta^s}{2\beta^v \sqrt{-\alpha^v \xi}} \quad (22)$$

Это значение геометрических размеров сегнетоэлектрической тонкой пленки существенным образом зависит не только от физических характеристик конкретной системы (коэффициенты разложения, характеризующие вклад объемной и поверхностной энергии), но и от её температуры. Следовательно, путем изменения геометрии системы и её температуры можно не только изменять общее значение параметра упорядочения в пленке, но и его зависимость от координаты.

Из (21) легко найти значение поляризации в центре пленки в зависимости от её толщины в общем случае, когда параметр упорядочения в системе зависит от координаты, а не является постоянной величиной. При достаточно малых значениях толщины пленки ($u_s^2 \ll 1$, $\rho_0^2 \ll 1$), согласно (21), значение параметра упорядочения в центре пленки незначительно зависит от того - является ли распределение поляризации в системе равномерным, или неравномерным и может быть представлено в виде

$$\rho_0^2 = \frac{1 - \frac{1}{u_s} \frac{\alpha^s}{\sqrt{-\alpha^v \xi}}}{1 + \frac{1}{u_s} \sqrt{\frac{\alpha^v}{\xi}} \frac{\beta^s}{\beta^v}} \quad (23)$$

откуда можно найти условие равенства нулю величины ρ_0 :

$$u_s = \frac{\alpha^s}{\sqrt{\alpha^s \xi}} \quad (23a)$$

Кроме того, в частном случае, когда толщина пленки удовлетворяет уравнению (22), соотношение (23) соответственно дает результат, совпадающий с (20a).

Температура ФП системы в случае тонких пленок согласно (23) имеет сравнительно простую зависимость от толщины пленки

$$T_s(x, d) = T_s(x) - \frac{C_w(x)}{2\pi} \frac{\alpha^s(x)}{d} \quad (24)$$

Таким образом, температура ФП равноправно зависит как от размеров сегнетовольника, так и от концентрации примеси. Поэтому возможен случай, когда геометрический эффект и концентрация примеси уравниваются друг друга, а температура ФП (3) остается неизменной и равна T_{0I} . Это имеет место при некоторой эквивалентной толщине $d_x^{экв}$ - пленки

$$d_x^{экв} = \frac{\alpha^s(x) C_w^{ss}}{2\pi [(T_{0s} - T_{0I})_x + \frac{C_w^{ss}}{2\pi} x(1-x)\alpha_s]} \quad (25)$$

Общее поведение поляризации в зависимости от координаты имеет достаточно сложную аналитическую зависимость (16) и в случае тонких пленок значительно упрощается. Раскладывая (16) в ряд и ограничиваясь первыми членами разложения, получаем

$$\rho = \rho_0 \left(1 - \frac{1-\rho_0^2}{2} u^2\right) = \rho_0 \left(1 - \frac{1}{2} u^2\right) \quad (26)$$

Следовательно, для тонких сегнетовольнических пленок поведение поляризации имеет параболическую зависимость и совпадает с результатами для тонких ферромагнитных пленок [13]. Значение ρ_0 определено в этом случае выражением (23) и связывает между собой толщину пленки и значение поляризации в её центре, что позволяет рассчитать критическую толщину пленки $d_0(T, x)$, при которой система перейдет из сегнетофазы в парафазу только за счет геометрического эффекта (23a):

$$d_0(T, x) = - \frac{\alpha^s(x)}{\alpha^s(T, x)} \quad (27)$$

откуда следует, что $\alpha^* > 0$, а следовательно, температура ФП (24) под влиянием уменьшения толщины пленки при ФП второго рода падает.

Аналогичным образом можно провести анализ и для случая толстых пленок, когда $\rho \rightarrow 1$. Решение задачи в этом случае осложняется тем, что граничное условие (7б) совпадает с самим уравнением (7а) и нет уравнения для определения ρ_0 , за исключением предельного случая бесконечной системы ($u_s \rightarrow \infty$, $\rho_0 = 1$) и равномерного распределения поляризации (8) одновременно. Однако из физических соображений очевидно, в случае бесконечной системы роль поверхностных эффектов пренебрежимо мала, а поляризация в центре системы в пределе стремится к своему максимальному значению $\rho_0 = 1$. Однако это в свою очередь, согласно (19б), приводит систему (12) к решению равномерного распределения поляризации в пленке. Следовательно, независимо от выполнения условия (8), при увеличении размеров сегнетоэлектрической пленки её поведение приближается к поведению неограниченной системы.

Рассмотрим далее поведение параметра упорядочения, когда его значение близко к насыщению. Для этого введем дополнительный малый параметр $\Delta = 1 - \rho$ и линеаризуем дифференциальное уравнение (12), приведя его к виду

$$\Delta'' - 2\Delta = 0, \quad (28)$$

откуда с учетом граничного условия (12б), получаем

$$\Delta = C_1 \operatorname{ch}(\sqrt{2}u). \quad (29)$$

Определяя C_1 из первого граничного условия (12б), поведение параметра упорядочения можно представить в виде

$$\rho(u) = 1 + \frac{\alpha^v}{2u_s \sqrt{1 - \alpha^v \xi}} \left(\frac{\beta^v}{\alpha^v} + \frac{\alpha^v}{\beta^v} \right) \frac{1}{\sqrt{2}u_s - 1 - \frac{\alpha^v}{2u_s \sqrt{1 - \alpha^v \xi}} \left(\frac{\alpha^v}{\beta^v} - 3 \frac{\beta^v}{\alpha^v} \right)} e^{\sqrt{2}(u - u_s)}, \quad (30)$$

откуда в предельном случае бесконечного кристалла ($u_s \rightarrow \infty$) поляризация постоянна во всем объеме системы и равна единице.

Важным вопросом при анализе поведения параметра упорядочения (16) является периодичность эллиптических функций, в результате чего поляризация системы в общем случае при не-

котором значении координаты может обратиться в нуль. Как было показано выше (30), для толстых пленок этот эффект не может иметь места, так как поляризация лишь незначительно зависит от координаты, а в предельном случае $u_0 \rightarrow \infty$ является постоянной величиной. Поэтому рассмотрим более подробно другой предельный случай сверхтонких пленок (значения поляризации близко к нулю только за счет геометрического эффекта), когда $u_0 \rightarrow 0$. Из теории поведения эллиптических функций [14] в этом случае можно рассчитать значение координаты u_k , при котором параметр упорядочения обращается в нуль только за счет периодичности эллиптических функций:

$$u_k = 2\pi \left[\left(\frac{2 - \rho_0^2}{2} \right)^{1/4} + (1 - \rho_0^2)^{1/4} \right]^{-1} \quad (31)$$

Эта величина существенным образом зависит от значения поляризации в центре пленки i : может только за счет геометрического эффекта влияния толщины пленки на величину ρ_0 значительно упроститься. Так, в предельном случае имеем

$$\lim_{\rho_0 \rightarrow 0} u_k = \frac{\pi}{2} \quad (32)$$

С другой стороны, соотношение (23) связывает между собой толщину пленки и значение поляризации в её центре, откуда можно найти значение толщины пленки при конкретном ρ_0 :

$$u_0 = \frac{1}{1 - \rho_0^2} \left[\rho_0^2 \sqrt{-\frac{\alpha^v}{\xi}} \frac{\beta^2}{\beta^2} + \sqrt{-\alpha^v \xi} \right] \quad (33)$$

а в точке ФП получаем

$$u_0 = \frac{\alpha^s}{1 - \alpha^v \xi} \quad (34)$$

причем необходимо напомнить, что при ФП второго рода за счет геометрического эффекта температура ФП уменьшается (27), а следовательно, величина α^v в (34) не может обратиться в нуль и значение u_0 определяется коэффициентами α^s и ξ . Таким образом, полученные результаты (32) и (34) наглядно показывают, что для тонких пленок периодичность эллиптических функций также не может привести к нулевому значению параметра упорядочения в зависимости от координаты в тонкой пленке, так как толщина пленки значительно

меньше периода эллиптических функций.

Рассмотрим далее интегральную характеристику, определяющую общее поведение параметра упорядочения во всей пленке. Учитывая (16), среднее значение поляризации может быть представлено в виде

$$\begin{aligned} \bar{\rho} &= \frac{1}{u_s} \int_0^{u_s} \rho(\rho_0, u) du = \frac{\rho_0}{u_s} \int_0^{u_s} \operatorname{cn} \left[\sqrt{\frac{2-\rho_0^2}{2}} u; \sqrt{\frac{\rho_0^2}{2-\rho_0^2}} \right] / \operatorname{dn} \left[\sqrt{\frac{2-\rho_0^2}{2}} u; \sqrt{\frac{\rho_0^2}{2-\rho_0^2}} \right] du = \\ &= \frac{\rho_0}{u_s \sqrt{\frac{2-\rho_0^2}{2}}} \int_0^{u_s} d \left[\operatorname{sn} \left[\sqrt{\frac{2-\rho_0^2}{2}} u; \sqrt{\frac{\rho_0^2}{2-\rho_0^2}} \right] \right] / \operatorname{dn}^2 \left[\sqrt{\frac{2-\rho_0^2}{2}} u; \sqrt{\frac{\rho_0^2}{2-\rho_0^2}} \right] = \\ &= \frac{\sqrt{2}}{2u_s} \ln \frac{1 + \sqrt{\frac{\rho_0^2}{2-\rho_0^2}} \operatorname{sn} \left[\sqrt{\frac{2-\rho_0^2}{2}} u_s; \sqrt{\frac{\rho_0^2}{2-\rho_0^2}} \right]}{1 - \sqrt{\frac{\rho_0^2}{2-\rho_0^2}} \operatorname{sn} \left[\sqrt{\frac{2-\rho_0^2}{2}} u_s; \sqrt{\frac{\rho_0^2}{2-\rho_0^2}} \right]}, \quad (35) \end{aligned}$$

и проанализируем предельный случай сверхтонких пленок. Раскладывая (35) в ряд и ограничиваясь первыми членами, получаем

$$\bar{\rho} = \rho_0 \left(1 - \frac{1}{6} u_s^2 \right), \quad (36)$$

где поляризация в центре пленки в этом случае представляется в виде (23). Для тонких пленок ($u_s \ll 1$) из (35) видно, что $\bar{\rho} \approx 1$, поэтому рассмотрим поведение средней поляризации для достаточно толстых пленок, когда ρ_0 принимает значения, близкие к единице (30). Усредняя (30), имеем

$$\bar{\rho} = 1 - \frac{1}{2\sqrt{2}u_s} \sqrt{-\frac{\alpha^v}{\xi}} \left(\frac{\beta^s}{\beta^v} + \frac{\alpha^s}{\alpha^v} \right) \frac{1}{\frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{2} \sqrt{-\frac{\alpha^v}{\xi}} \left(\frac{\alpha^s}{\alpha^v} - 3 \frac{\beta^s}{\beta^v} \right) - u_s}. \quad (37)$$

На основе полученных результатов можно проанализировать поведение термодинамического потенциала в состоянии равновесия при любом значении концентрации примеси, температуры и толщины сегнетоэлектрической пленки. Учитывая (1), получаем

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{2}{u_s} \left[\alpha^v \rho_\infty^2 \int_0^{u_s} \left(\rho^2 - \frac{1}{2} \rho^4 - \rho'^2 \right) du + \sqrt{-\frac{\alpha^v}{\xi}} \rho_s^2 \rho_\infty^2 \left(\alpha^s + \frac{1}{2} \beta^s \rho_s^2 \rho_\infty^2 \right) \right]. \quad (38)$$

Для упрощения полученного соотношения удобно перейти от ρ' к ρ'' и использовать уравнение (126). Действительно,

$$\int_0^{u_s} \rho'^2 du = \rho_s \rho'_s - \int_0^{u_s} \rho \rho'' du, \quad (39)$$

откуда

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{u_s} \left[\alpha^v \rho_\infty^2 \int_0^{u_s} \rho^4 du - \sqrt{\frac{\alpha^v}{\xi}} \beta_s \rho_\infty^2 \rho'_s \right], \quad (40)$$

Для удобства дальнейшего изложения запишем полученное соотношение (40) в форме

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha^v \rho_\infty^2 \rho_0^4 + \frac{1}{u_s} \alpha^v \rho_\infty^2 \left[\sqrt{\frac{\alpha^v}{\xi}} \frac{\beta_s}{\beta^v} \rho_0^4 - \int_0^{u_s} (\rho_0^4 - \rho^4) du \right], \quad (41)$$

откуда видно, что в предельном случае равномерного распределения параметра упорядочения

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha^v \rho_\infty^2 \rho_0^4 - \frac{1}{u_s} \beta_s \sqrt{\frac{\alpha^v}{\xi}} \rho_\infty^2 \rho_0^4 = \Phi_0 - \frac{(\alpha^v + \frac{\alpha^s}{d})^2}{(\beta^v + \frac{\beta^s}{d})} \quad (42)$$

и для бесконечных систем ($u_s \rightarrow \infty$) приводится к своему классическому виду /8/

$$\lim_{u_s \rightarrow \infty} \Phi = \Phi_0 - \frac{(\alpha^v)^2}{\beta^v} \quad (43)$$

Рассмотрим далее поведение термодинамического потенциала при достаточно больших значениях толщины пленки, когда $\rho_0 \approx 1$. В этом случае последнее слагаемое в (41) можно упростить

$$\int_0^{u_s} (\rho_0^4 - \rho^4) du \approx 4 \int_0^{u_s} (1 - \rho) du, \quad (44)$$

что позволяет рассчитать, с учетом (30), общий вид соотношения (41):

$$\Phi = \Phi_0 - \frac{(\alpha^v)^2}{\beta^v} + \frac{1}{u_s} \alpha^v \rho_\infty^2 \left[\sqrt{\frac{\alpha^v \beta^s}{\xi \beta^v}} + \frac{2 \sqrt{\frac{\alpha^v}{\xi}} \left(\frac{\alpha^s}{\alpha^v} + \frac{\beta^s}{\beta^v} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \sqrt{\frac{\alpha^v \beta^s}{\xi \beta^v}} \right)}{1/\sqrt{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\alpha^v}{\xi} \left(\frac{\alpha^s}{\alpha^v} - 3 \frac{\beta^s}{\beta^v} \right)} - u_s} \right] \quad (45)$$

Аналогичным образом можно провести анализ и для случая тонких пленок ($u_s \rightarrow 0$). Используя (26), соотношение (40) приводится к виду

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha^v \rho_0^2 \rho_0^4 \left[1 + \frac{1}{u_0} - \left[\frac{\alpha^v}{\xi} \frac{\beta^s}{\beta^v} \right] \right], \quad (46)$$

если ограничиться приближением $u_0^2 \ll 1$ и отбросить все члены, пропорциональные более высоким степеням u_0 . В точке ОП (23а) поляризация в центре пленки обращается в нуль и второе слагаемое в (46) исчезает.

Проанализируем далее аналитическую зависимость термодинамического потенциала сегнетозлектрической тонкой пленки в зависимости от размеров системы. Действительно, значение плотности термодинамического потенциала в состоянии устойчивого равновесия системы (40) также является функцией толщины сегнетозлектрической пленки и в зависимости от размеров системы может варьироваться в достаточно широких пределах. Поэтому правомерно поставить вопрос об энергетически наиболее выгодной толщине пленки, которая будет минимизировать (40) и устанавливать оптимальное соотношение между вкладами поверхностной и объемной энергиями, переводя систему в состояние абсолютного минимума (т.е. плотность термодинамического потенциала системы одновременно минимизируется сразу по двум параметрам: параметру упорядочения и толщине пленки). Это сводится к минимизации функции Z по величине u_0 , где

$$Z = \rho_0^4 + \frac{1}{u_0} \left[\sqrt{-\frac{\alpha^v}{\xi} \frac{\beta^s}{\beta^v}} \rho_0^4 - \int_0^{u_0} (\rho_0^4 - \rho^4) du \right]. \quad (47)$$

При достаточно больших размерах системы или при выполнении условия (8) значение параметра упорядочения становится постоянной величиной, не зависящей от координат и интеграл в (47) обращается в нуль. Минимизация плотности термодинамического потенциала (42) по размерам системы приводит в этом случае к следующему значению толщины сегнетозлектрической тонкой пленки:

$$d_{\text{экстр}} = \frac{\alpha^s \beta^s}{\alpha^s \beta^s - 2\alpha^s \beta^v}, \quad (48)$$

откуда абсолютный минимум плотности термодинамического потенциала представляется согласно (42) в виде

$$\Phi = \Phi_0 - \frac{4\alpha^2}{(\beta^2)^2} (\alpha^2\beta^2 - \alpha^2\beta^2),$$

что влечет за собой естественное ограничение на коэффициент β^2 ($\beta^2 < 0$). Таким образом, оптимальный размер сегнетоэлектрической пленки, минимизирующий плотность термодинамического потенциала задается соотношением (48) для любой температуры системы. При температуре же ФП $\alpha^2 = -\frac{\alpha^2}{\alpha}$ выражение (48) упрощается и приводится к виду

$$d_{\text{экстр}} = -\frac{\beta^2}{\beta^2} \quad (49)$$

Из (48) и (27) видно, что оптимальный размер системы больше критической толщины сегнетоэлектрической тонкой пленки (при толщине меньшей критической — упорядочение в системе отсутствует (27)) для области температур, когда $\alpha^2 < \frac{\alpha^2}{\beta^2} \beta^2$. Следовательно, при достаточно высоких температурах система в упорядоченном состоянии не может достичь оптимальных размеров, так как достигает при этом критических размеров, когда происходит ФП.

Наличие неравномерности в распределение параметра упорядочения (47) значительно уложняет расчет оптимальных размеров системы, в то время как поправка к результату (48) будет незначительной. Действительно, при достаточно больших значениях толщины пленки интеграл (47) стремится к нулю. При небольших значениях размеров системы температура ФП уменьшается, и следовательно, приведенная поляризация $p < 1$, откуда с учетом (26) видно, что интеграл в (47) пропорционален u_0^3 и при малых значениях u_0 пренебрежимо мал. Оптимальный размер сегнетоэлектрической тонкой пленки $d_{\text{экстр}}$ (48) существенно зависит от температуры, хотя параметр упорядочения при этом является постоянной величиной, независимой от температуры, равной

$$p^2(d_{\text{экстр}}) = -\frac{2\alpha^2}{\beta^2},$$

что может служить условием нахождения оптимальной толщины сегнетоэлектрических тонких пленок. В заключение важно под-

черкнуть, что проведенная выше оптимизация геометрических размеров системы исходила из условия минимизации плотности термодинамического потенциала сегнетоэлектрических тонких пленок, а не всего потенциала системы, как это сделано в [7] для сегнетоэлектрических частиц сферической формы. В рассмотренном выше случае не имеет смысла говорить о термодинамическом потенциале всей системы ввиду её неограниченности, так как пленка имеет лишь один конечный размер (толщина), а два других неограничены.

3. Условия термодинамического равновесия

Поведение термодинамической системы во многом определяется второй производной от термодинамического потенциала, определяющей условия устойчивости. Учитывая (5), получаем

$$2d\delta^2\varphi = 2 \int_{-d}^d [(\alpha^v + 3\beta^v p^2)(\delta p)^2 + \xi(\delta p')^2] dz + \left. \frac{\partial^2 \Psi}{\partial p_s^2} (\delta p)^2 \right|_{z=d} + \left. \frac{\partial^2 \Psi}{\partial p_s^2} (\delta p)^2 \right|_{z=-d} > 0 \quad (50)$$

Для удобства дальнейшего анализа введём функцию $\mu(z)$, удовлетворяющую соотношению

$$\mu^2 = \xi(\alpha^v + 3\beta^v p^2 + \mu^{(1)}) \quad (51)$$

Прибавляя и отнимая от (50) интеграл

$$2 \int_{-d}^d [\mu(z)(\delta p)^2]^{(1)} dz, \quad (52)$$

в (50) можно освободиться от члена, пропорционального $(\delta p)^2$, и привести вторую вариацию к виду

$$\begin{aligned} 2d\delta\varphi = & 2 \int_{-d}^d \left[\frac{\mu^2}{\xi} (\delta p)^2 + 2\mu \delta p \delta p^{(1)} + \xi (\delta p')^2 \right] dz + \\ & + \left. \left(-2\mu + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial p_s^2} \right) (\delta p)^2 \right|_{z=d} + \left. \left(2\mu + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial p_s^2} \right) (\delta p)^2 \right|_{z=-d} = \\ = & 2\xi \int_{-d}^d \left(\frac{\mu}{\xi} \delta p + \delta p^{(1)} \right)^2 dz + \left. \left(-2\mu + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial p_s^2} \right) (\delta p)^2 \right|_{z=d} + \\ & + \left. \left(2\mu + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial p_s^2} \right) (\delta p)^2 \right|_{z=-d} > 0, \quad (53). \end{aligned}$$

откуда получаем систему условий устойчивости:

$$\begin{cases} \xi > 0, \\ -2\mu(d) + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial p_s^2} > 0, \\ 2\mu(-d)' + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial p_s^2} > 0. \end{cases} \quad (54)$$

Данная система применима как для упорядоченного состояния, так и для парафазы. Однако анализ системы (54) затруднителен в общем виде и для её упрощения введём ряд последовательных переобозначений. Обозначая

$$\mu(z) = -\xi \frac{v^{(ii)}(z)}{v(z)}, \quad (55)$$

соотношение (51) может быть преобразовано к дифференциальному уравнению

$$-\xi v_z^{(ii)} + v(\alpha v + 3\beta v p^2) = 0, \quad (56)$$

где нижний индекс описывает переменную дифференцирования. Переходя к безразмерным переменным, уравнение (56) может быть преобразовано к виду

$$v_u^{(ii)} + v(1 - 3\rho^2) = 0, \quad (57)$$

причем величину v удобно рассматривать как функцию от приведенного параметра упорядочения вместо приведенной координаты. В этом случае

$$v_u^{(ii)} = v \frac{(ii)}{p} \rho_u^{(ii)}, \quad v_u^{(ii)} = v \frac{(ii)}{p} (\rho_u')^2 + v \frac{(ii)}{p} \rho_u^{(ii)}, \quad (58)$$

откуда вместо (57) получаем

$$v \frac{(ii)}{p} \rho_u^{(ii)2} + v \frac{(ii)}{p} \rho_u^{(ii)} + v(1 - 3\rho^2) = 0. \quad (59)$$

Величину $(\rho_u^{(ii)})^2$ обозначим через функцию $f(\rho)$. Учитывая введенное обозначение, уравнение (13) можно записать как

$$(\rho_u^{(ii)})^2 = \frac{1}{2} \rho^4 - \rho^2 + \rho_0^2 - \frac{1}{2} \rho_0^4 = f(\rho). \quad (60)$$

Дифференцируя последнее равенство (60) по ρ , получаем

$$\rho^3 - \rho = \frac{1}{2} f_p^{(i)}(\rho). \quad (61)$$

Кроме того, из (12) видно, что левая часть равенства (61) может быть представлена через $\rho_u^{(u)}$. Дальнейшее дифференцирование (61) дает

$$1 - 3\rho^2 = -\frac{1}{2} f_p^{(u)}, \quad (62)$$

откуда уравнение (59) может быть преобразовано в виду

$$v_p^{(u)} f(\rho) + \frac{1}{2} v_p^{(u)} f_p^{(u)}(\rho) - \frac{1}{2} v f_p^{(u)}(\rho) = 0 \quad (63)$$

или в более компактном виде

$$(v_p^{(u)} f(\rho))^{(u)} = v f_p^{(u)}(\rho) - v_p^{(u)} f(\rho). \quad (64)$$

Интегрирование (64) приводит к результату

$$v_p^{(u)} f(\rho) = \int v f_p^{(u)}(\rho) d\rho - \int v_p^{(u)} f(\rho) d\rho + C_1, \quad (65)$$

откуда после интегрирования по частям получаем

$$v_p^{(u)} - f_p^{(u)}(\rho) v / 2f(\rho) = C_1 / 2f(\rho). \quad (66)$$

Для упрощения нахождения решения уравнения (66) предположим функцию v в виде произведения двух дополнительных функций $M(\rho)$ и $N(\rho)$, откуда (66) можно привести к виду

$$N [M_p^{(u)} - M f_p^{(u)} / 2f] + M N_p^{(u)} = C_1 / 2f. \quad (67)$$

Потребуем, чтобы функция $M(\rho)$ упрощала полученное уравнение, удовлетворяя соотношению

$$M_p^{(u)} = M f_p^{(u)} / 2f, \quad (68)$$

откуда

$$M(\rho) = f^{1/2}(\rho). \quad (69)$$

Это в свою очередь позволяет на основе (67) и (69) получить уравнение по определению функции $N(\rho)$:

$$M N_p^{(u)} = C_1 / 2f(\rho), \quad (70)$$

что приводит к результату

$$N(\rho) = \frac{C_1}{2} \int \frac{d\rho}{f^{3/2}} + C_2 \quad (71)$$

и позволяет получить окончательный вид решения уравнения

$$(59) \quad v(\rho) = \frac{1}{2} C_1 \rho^{(u)} \int \frac{d\rho}{(\rho_u^{(u)})^3} + C_2 \rho^{(u)}. \quad (72)$$

Для определения постоянной интегрирования C_2 рассмотрим предельный случай, когда под влиянием геометрического эффекта система находится вблизи точки ФП, т.е. $\rho_0 \rightarrow 0$, а следовательно, поведение параметра упорядочения можно представить обычным косинусом

$$\rho \approx \rho_0 \cos u, \quad (73)$$

откуда

$$\int \frac{d\rho}{(\rho_u)^2} = \int \frac{du}{(\rho_u)^2} = -\frac{1}{\rho_0^2} \operatorname{ctg} u, \quad (74)$$

а соотношение (72) приводится к виду

$$v(u) = \frac{C_1}{2\rho} \cos u - C_2 \rho_0 \sin u, \quad (75)$$

Из соображений симметричности задачи (все характеристики сегнетоэлектрической пленки симметричны относительно ее центра) очевидно, что $C_2 = 0$. Величину C_1 можно выбрать произвольной величиной (для простоты положим, что $C_1 = 2$), так как функция $\mu(z)$ не зависит от 0_1 (55). Получаем

$$v(u) = \rho_u^{(1)} \int \frac{du}{(\rho_u)^2}, \quad (76)$$

откуда следует, что провести анализ устойчивости системы в общем виде (55), (54) затруднительно и необходимо рассматривать отдельные приближения, когда величина $d \rightarrow 0$ или $d \rightarrow \infty$.

В заключение авторы считают приятным долгом поблагодарить В.Н.Кузовкова и В.А.Ивина за постоянные дискуссии и полезные критические замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Томашпольский Ю.Я. Сегнетоэлектрические тонкие слои: состояние исследований. - Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах, 1975, т.235, с. 44-116.
2. Вербицкая Т.Н., Александрова Л.М., Широкова Е.И. Электрические свойства пленочных варикандов с прямоугольной петлей гистерезиса. - Известия АН СССР. Сер. физич., 1965, т.29, № II, с.2104-2106.

3. Вербицкая Т.Н., Александрова Л.М., Соколова Л.С., Журавлева Н.И., Раевская Э.Б., Широбокова Е.И., Филиппов В.В. Исследование нелинейных и переключающих свойств пленочных варикондов.- Известия АН СССР.Сер.Физич. , 1967, т.31, № II, с.1853-1857.
4. Rolov B.N., Yurkevich V.E. Thermodynamics of solid solutions with ferroelectric subsystem. Preprint, MIT, Cambridge, USA, 1976, pp.3-298.
5. Пузырев В.А. Тонкие ферромагнитные пленки в радиотехнических цепях.М., Советское радио , 1974, с.4-62.
6. Каганов М.И., Омельянчук К.Л. К феноменологической теории фазового перехода тонкой ферромагнитной пластины. - ЖЭТФ , 1971, вып.4(10), т.61, с.1679-1685.
7. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Application of the Landau-Ginzburg-Devonshire theory to microferroelectrics. - Bull. of the American Physical Soc. ,1976, april, p.685.
8. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария.Р., Зинатне ,1971,с.3-227.
9. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., Наука , 1971, с.3-476.
10. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений.М.,Изд-во физ.-мат.лит.,1963,с.10-1098.
11. Byrd F.E., Friedman M.D. Handbook of elliptic integrals for engineers and physicists. Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1954, pp.3-78.
12. Журавский А.М. Справочник по электрическим функциям. М.-Л., Изд.АН СССР, 1941, с.3-84.
13. Binder K., Nehenberg P.C. Monte Carlo and Series Expansion Investigations of Magnetic Surfaces. - IEEE Transactions on Magnetics , 1976, vol.Mag.-12, No2, pp.66-74.
14. Сакорский Ю.С. Элементы теории эллиптических функций с приложениями к механике. М.-Л.,ОНТИ,1936, с.3-54.

Я.Я.Фоминс, И.Н.Маджулис, В.Э.Юркевич, Б.Н.Ролов
ЛГУ им. П.Стучки (Рига)

СЕГНЕТОВЛЕКТРИЧЕСКИЕ ТОНКИЕ ПЛЕНКИ В ОКРЕСТНОСТИ ТОЧКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ВТОРОГО РОДА

Предлагаемая работа является дальнейшим развитием исследований основных закономерностей сегнетовлектрических тонких пленок в области фазового перехода (ФП) второго рода [1] и сохраняет все обозначения, введенные в [1]. Рассмотрим наиболее важные характеристики системы и начнем анализ с условий устойчивости фаз.

I. Условия устойчивости состояний

Данная проблема в общем случае была рассмотрена в [1], где получена система неравенств, определяющих устойчивое состояние системы относительно к фазе, в которой она находится. Поэтому рассмотрим более подробно конкретные условия, накладываемые на коэффициенты термодинамического разложения в сегнетофазе, парафазе, а также непосредственно в точке ФП. Начнем анализ с наиболее простого случая парафазы, когда $P(z) = 0$. Как было показано в [1], устойчивость системы однозначно характеризуется функцией μ , которая в свою очередь может быть представлена через поведение функции V , определяемой в случае парафазы согласно [1] (соотношение (56)) из уравнения

$$-\xi v_z^{(n)} + \alpha^v v = 0, \quad (1)$$

откуда

$$v(z) = \cos(\sqrt{-\alpha^v/\xi} z). \quad (2)$$

Это позволяет в свою очередь в соответствии с [1] найти функцию, определяющую устойчивость системы

$$\mu(z) = -\xi \frac{v^{(n)}(z)}{v(z)} = \sqrt{-\alpha^v \xi} \operatorname{tg}(\sqrt{-\alpha^v/\xi} z), \quad (3)$$

а само условие термодинамического равновесия системы записать в виде

$$-\sqrt{-\alpha^v \xi} \operatorname{tg}(\sqrt{-\alpha^v/\xi} d) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \psi}{\partial p_s^2} \right|_{p_s=0} > 0, \quad (4)$$

откуда получаем

$$\operatorname{tg}(\sqrt{-\alpha^v \xi} d) < \frac{\alpha^s}{\sqrt{-\alpha^v \xi}} \quad (5)$$

Для определения точки ФП системы граничное условие, накладываемое на параметр упорядочения на поверхности сегнетоэлектрической тонкой пленки, удобно преобразовать. Действительно, учитывая основное дифференциальное уравнение, поведение параметра упорядочения в системе [1], граничное условие можно записать в виде

$$\xi \frac{d\rho}{dz} \Big|_{z=d} = - \frac{\partial \Psi}{\partial \rho_s} \Big|_{z=d} \quad \text{или} \quad \frac{\partial \Psi}{\partial \rho_s} \Big|_{u=u_s} = -2\rho_\infty^2 \sqrt{-\alpha^v \xi} \rho' \Big|_{u=u_s} \quad (5a)$$

Здесь необходимо отметить, что такая форма граничного условия правомерна лишь для конечных значений толщины сегнетоэлектрической тонкой пленки, так как в случае её неограниченного роста поверхностные эффекты незначительно влияют на общее поведение системы, а граничное условие в пределе совпадает непосредственно с дифференциальным уравнением. Форма (5a) граничного условия, в принципе, согласно [1] содержит при каждом выражении слева и справа множитель $1/d$ и, таким образом, при бесконечном росте d соотношение (5a) выполняется автоматически. При конечных же d , можно произвести обычную операцию сокращения на величину $1/d$ и привести граничное условие к виду (5a). Учитывая, что согласно [1]

$$\rho'^2 = \frac{1}{2} \rho^4 - \rho^2 + \rho_0^2 - \frac{1}{2} \rho_0^4$$

граничное условие (5a) можно привести к форме

$$\left(\frac{\alpha^v}{\beta^v}\right)^2 (\beta^s)^2 \rho_s^6 + \left(\frac{1}{2} \alpha^v \xi + 2\rho_\infty^2 \alpha^s \beta^s\right) \rho_s^4 + \left(\alpha^{s^2} - \alpha^v \xi\right) \rho_s^2 + \alpha^v \xi \left(\rho_0^2 - \frac{1}{2} \rho_0^4\right) = 0 \quad (6)$$

Если ФП происходит под действием геометрических эффектов, то вблизи точки ФП величины ρ_0 и ρ_s близкие к нулю и уравнение (6) упрощается

$$\left(\alpha^{s^2} - \alpha^v \xi\right) \rho_s^2 + \alpha^v \xi \rho_0^2 = 0, \quad (7)$$

так как более высокими степенями по приведенным параметрам упорядочения можно пренебречь. Кроме того, можно упростить

и аналитическую зависимость приведенной поляризации

$$\rho_s^2 = \rho_0^2 \operatorname{cn}^2 \left[(1 - \rho_0^2)^{1/2} u_s; \sqrt{\frac{\rho_0}{2(1 - \rho_0^2)}} \right] \approx \rho_0^2 \cos^2 u_s, \quad (8)$$

откуда условие ФП системы с учётом (7) можно представить в форме

$$\operatorname{tg}(\sqrt{-\alpha^s/\xi} d) = \frac{\alpha^s}{\sqrt{-\alpha^s/\xi}} \quad (9)$$

Аналогичным образом рассмотрим область сегнетофазы, для чего в уравнении (6) учтем еще и член, пропорциональный четвертой степени параметра упорядочения, откуда

$$\rho_s^2 = \left[\left(\frac{\alpha^s}{\alpha^s \xi} + 1 \right) - \sqrt{\left(1 - \frac{\alpha^s}{\alpha^s \xi} \right)^2 - 4 \left(\rho_0^2 - \frac{\rho_0^4}{2} \right) \left(\frac{\xi}{2} - \frac{2\alpha^s \beta^s}{\beta^s} \right)} \right] / \left(1 - \frac{4\alpha^s \beta^s}{\beta^s} \right) \approx \xi \left(\rho_0^2 - \frac{\rho_0^4}{2} \right) / \left(\xi - \frac{\alpha^s}{\alpha^s} \right). \quad (10)$$

Учитывая (8), из (10) имеем

$$\rho_0^2 \approx 2 \cos^2 u_s \left[\operatorname{tg}^2 u_s + \frac{\alpha^s}{\alpha^s \xi} \right], \quad (11)$$

откуда из условия $\rho_0^2 > 0$ получаем

$$\operatorname{tg}(\sqrt{-\alpha^s/\xi} d) > \frac{\alpha^s}{\sqrt{-\alpha^s/\xi}} \quad (12)$$

Таким образом, условие устойчивости в парафазе и сегнетофазе определены соответственно соотношениями (5) и (12), а в точке ФП — формулой (9). Температура ФП, рассчитанная на основе (9), полностью совпадает с результатом /1/. Действительно, для тонких пленок, условия (5), (9) и (12) могут быть записаны в виде

$$d < -\frac{\alpha^s}{\alpha^s}, \quad d = -\frac{\alpha^s}{\alpha^s}, \quad d > -\frac{\alpha^s}{\alpha^s}, \quad (13)$$

откуда явно видны ограничения на коэффициент термодинамического разложения α^s , характеризующие вклад поверхностной энергии. Напомним, что из выражения, определяющего оптимальный размер сегнетоэлектрической тонкой пленки (энергетически наиболее выгодный размер) [1], следует, что коэффициент $\beta^s < 0$. Следовательно, имеем

$$\alpha^s > 0, \quad \beta^s < 0. \quad (14)$$

2. Метод графического анализа

Рассмотрим поведение параметра упорядочения в сегнетоэлектрических тонких пленках в зависимости от температуры системы, толщины пленки и текущей координаты. Как уже неоднократно отмечалось ранее [1], поведение поляризации однозначно определяется значением поляризации в центре пленки. Зависимость приведенной поляризации от координаты при различных значениях поляризации в центре системы представлено на рис. 1а. Значение же поляризации в центре пленки определяется из граничных условий и является функцией температуры системы и её размеров. С этой точки зрения рис. 1а иллюстрирует лишь общую закономерность поведения поляризации, так как толщина пленки всегда меньше значения координаты, при которой поляризация обращается в нуль [1]. Для простоты ограничимся лишь первыми членами разложения в поверхностной энергии, что позволяет на основе [1] получить полезное соотношение непосредственно из граничного условия (5а). Имеем

$$\rho_s^{(1)} / \rho_s = -\alpha^s / \sqrt{-\alpha^v \epsilon_s^v} \quad (15)$$

являющееся постоянным для данного конкретного кристалла при данной температуре. Обозначим для конкретности эту постоянную через D_1 . С другой стороны, эту же величину можно рассчитать согласно [1] на основе

$$-\frac{\rho_s^{(1)}}{\rho_s} = \frac{1}{\rho_s} \sqrt{\frac{\rho_s^4}{2} - \rho_s^2 + \rho_0^2 - \frac{\rho_0^4}{2}} = \sqrt{\left(\frac{\rho_s^2}{2} - 1\right) - \left(\frac{\rho_0}{\rho_s}\right)^2 \left(\frac{\rho_0^2}{2} - 1\right)} \quad (16)$$

Проведенный расчет проиллюстрирован на рис. 1в в зависимости от толщины сегнетоэлектрической пленки для различных значений поляризации в центре пленки. Естественно, что этот график не может дать ответ на вопрос о функциональной зависимости значения поляризации в центре пленки от геометрических размеров системы. Расчеты проведены на основе полученных выше соотношений с учетом параметрического задания эллиптических функций [2-4]. Графики 1а и 1в являются базовыми, позволяющими сравнительно легко рассчитать

непосредственно поведение параметра упорядочения в сегнето-электрической тонкой пленке для конкретного значения толщины пленки. Действительно, кривые 1-8 на рис. 1б рассчитаны на основе (16) для различных значений ρ_0 , где ρ_s рассчитаны уже на рис. 1а. Полученные кривые дают возможность осуществить поставленную задачу, принимая во внимание, что соотношение (15) можно переписать в виде

$$\rho_s^{(1)} / \rho_s = D_1 = \frac{\alpha^5}{\sqrt{\alpha_0^1 \xi}} (T_0 - T)^{-1/2} - D_{01} (T_0 - T)^{1/2} \quad (17)$$

и учесть, что приведенная толщина пленки может быть представлена в виде /I/

$$u_s = \sqrt{-\alpha^4 / \xi} d = \sqrt{\alpha_0^1 / \xi} d (T_0 - T)^{1/2} = D_{02} (T_0 - T)^{1/2} \quad (18)$$

Это позволяет получить обратно-пропорциональную зависимость между толщиной пленки и функцией $\rho_s^{(1)} / \rho_s$

$$-\frac{\rho_s^{(1)}}{\rho_s} = D_{01} D_{02} / u_s \quad (19)$$

Задавая численные значения величины $D_{01} D_{02}$, можно рассчитать общее поведение параметра упорядочения в зависимости от координаты для различных температур системы и различных значений толщины сегнетоэлектрической пленки. На рис. 1б соотношение (19) представлено кривой 9, которая пересекает все остальные восемь кривых и позволяет для заданного набора $D_{01} D_{02}$ определить связь между значением поляризации в центре пленки и её толщиной, например, согласно рис. 1 в для $\rho_0 = 0.697$ величина $u_s = 1.25$. На рис. 1с и 1д представлено поведение уже непосредственно приведенной поляризации в зависимости от координат и толщины пленки для $D_{01} D_{02} = 0.25$ и $D_{01} D_{02} = 1$ соответственно. Из представленных выше аналитических соотношений следует

$$\frac{\alpha^5 d}{\xi} = \frac{\alpha^5 u_s}{\sqrt{-\alpha^4 \xi}} = D_{01} D_{02} \quad (20)$$

откуда легко видеть влияние толщины и коэффициенты поверхностной энергии на общее поведение параметра упорядочения

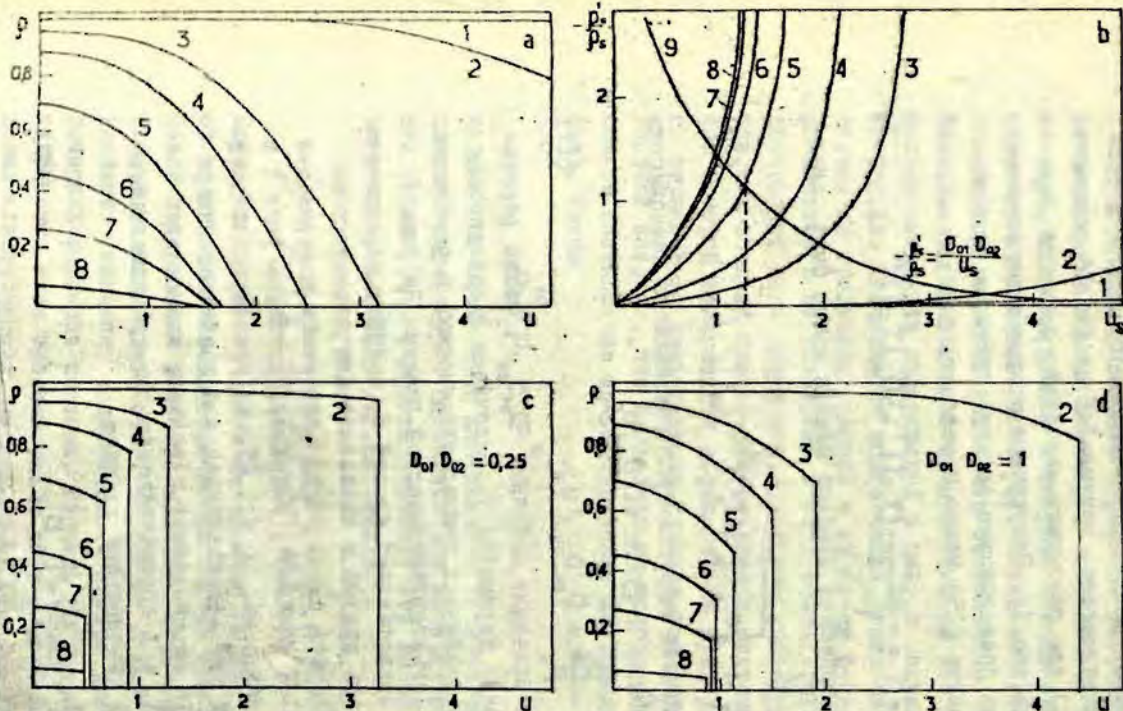


Рис. 1. Поведение параметра упорядочения в сегнетоэлектрических пленках в зависимости от температуры, толщины и координаты: а) поведение поляризации при различных значениях l_s : 1 - 0,99999; 2 - 0,9994; 3 - 0,955; 4 - 0,878; 5 - 0,697; 6 - 0,454; 7 - 0,267; 8 - 0,071; б) поведение P_s/P_0 при различных значениях z_s : 1 - 0,99999; 2 - 0,9994; 3 - 0,955; 4 - 0,878; 5 - 0,697; 6 - 0,454; 7 - 0,071; кривая 9 описывает P_s/P_0 в зависимости от U_s при $D_{01} D_{02} = 1,5$; в) поведение поляризации при $D_{01} D_{02} = 0,25$ для различных значений z_s : 1 - 3,27; 2 - 1,27; 3 - 0,9; 4 - 0,65; 5 - 0,52; 6 - 0,45; 7 - 0,45; 8 - 0,448; г) поведение поляризации при $D_{01} D_{02} = 1$ для различных значений z_s : 1 - 4,4; 2 - 1,9; 3 - 1,47; 4 - 1,13; 5 - 0,95; 6 - 0,9; 7 - 0,85.

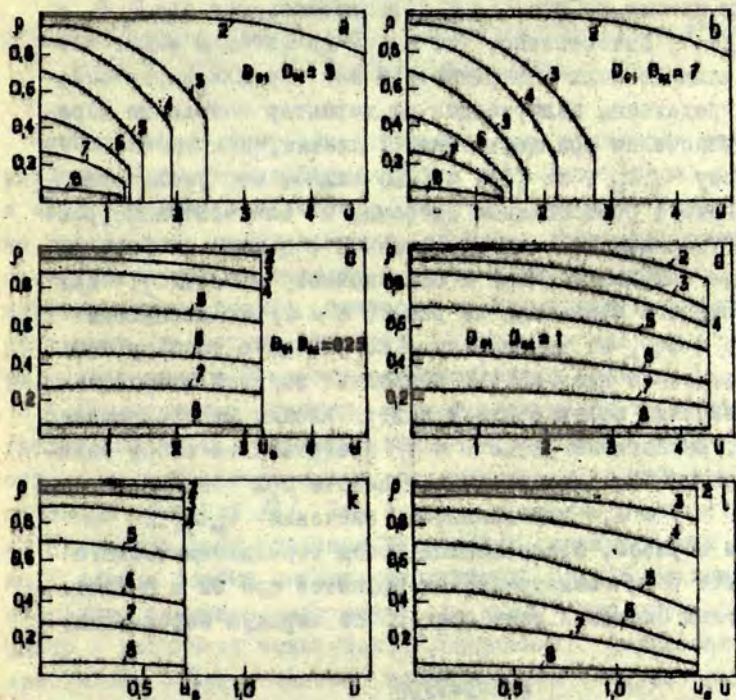


Рис. 2. Поведение параметра упорядочения в сегнетоэлектрических пленках в зависимости от температуры, толщины и координаты: а) поведение поляризации при $D_0, D_{02} = 3$ для следующих значений U_s : 2 - 5,3; 3 - 2,5; 4 - 1,95; 5 - 1,55; 6 - 1,35; 7 - 1,25; б) поведение поляризации при $D_0, D_{02} = 7$ для следующих значений U_s : 2 - 6,5; 3 - 2,7; 4 - 2,15; 5 - 1,7; 6 - 1,5; 7 - 1,4; 8 - 1,35; в) сравнительное поведение поляризации при $D_0, D_{02} = 0,25$ для следующих значений U_s : 2 - 0,9994; 3 - 0,955; 4 - 0,878; 5 - 0,697; 6 - 0,454; 7 - 0,267; 8 - 0,071, рассчитанных на условную толщину $U_s = 3,25$; г) сравнительное поведение поляризации при $D_0, D_{02} = 1$ для следующих значений U_s : 2 - 0,9994; 3 - 0,955; 4 - 0,878; 5 - 0,697; 6 - 0,454; 7 - 0,267; 8 - 0,071, рассчитанных на условную толщину $U_s = 4,4$; д) поведение поляризации для $U_s = 0,7$ при различных значениях D_0, D_{02} : 1 - 0,001; 2 - 0,02; 3 - 0,07; 4 - 0,14; 5 - 0,31; 6 - 0,49; 7 - 0,56; 8 - 0,57; е) поведение поляризации для $U_s = 1,4$ при различных значениях D_0, D_{02} : 1 - 0,003; 2 - 0,05; 3 - 0,35; 4 - 0,84; 5 - 2,24; 6 - 4,69; 7 - 6,85; 8 - 7,00.

в сегнетоэлектрических тонких пленках. Аналогичным образом рассчитаны кривые на рис.2(а и б) соответственно для $D_{01} D_{02} = 3$ и $D_{01} D_{02} = 7$. Естественно, что таким же методом можно рассмотреть влияние лишь поверхностной энергии или неравномерности распределения поляризации на характер поведения параметра упорядочения при постоянной T пленки, непрерывно изменяя величину $D_{01} D_{02}$. Из (19) и (20) видно, что увеличение $D_{01} D_{02}$ означает рост толщины системы, а следовательно, рост параметра упорядочения непосредственно в центре пленки, так как система находится ближе к бесконечному кристаллу. Для более наглядного сравнения на рис.2(с и d) представлены графики I_c и I_d , но рассчитанные на условную толщину сегнетоэлектрической пленки, что позволяет оценить в сравнении влияние значения поляризации в центре пленки на её характер поведения. Аналогично рис.2(к и л) представляют собой зависимости кривых поляризации от координаты при толщине пленки $u_s = 0,7$ и $u_s = 1,4$ для различных значений $D_{01} D_{02}$.

Таким образом, предложенный метод термодинамического рассмотрения роли геометрических эффектов при ФП в сегнетоэлектрических системах дает достаточно широкую информацию.

Литература

1. Маджумо И.Я., Фомин Я.Я., Юркевич В.Э., Ролов В.Н. Поведение основных характеристик сегнетоэлектрических тонких пленок вблизи фазового перехода второго рода. - (См. наст. сборник).

2. Кори Г., Кори Т. Справочник по математике. М., Наука, 1974, с. 748-766.

3. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М., Изд-во физ.-мат.лит., 1963, с.918-973.

4. Бедяков В.М., Кравцова Р.И., Ралопорт И.Г. Таблицы эллиптических интегралов. М., Изд-во АН СССР, 1962, т.1, с.3-98.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ВО ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Сегнетоэлектрические тонкие пленки являются весьма удобным объектом исследования как в теоретическом, так и в экспериментальном аспекте, так как позволяют одновременно исследовать целый комплекс основных закономерностей в сегнетоактивных кристаллах и влияния на них различных воздействий: концентрации примеси в сегнетоактивных твердых растворах, размерных эффектов — толщины пленки, наконец, роли постоянного внешнего электрического поля.

Исследование тонких сегнетоэлектрических слоев позволило получить ряд новых закономерностей, существенно отличающих поведение сегнетоэлектрических тонких пленок от объемных образцов [1]. Это отличие проявляется практически на поведение всех основных физических характеристик системы, однако особый интерес заслуживает анализ влияния постоянного внешнего электрического поля, что принципиально важно в различных технических применениях сегнетоактивных кристаллов. При анализе этого вопроса следует различать случаи больших и малых значений внешнего электрического поля, так как в первом случае для объемных кристаллов наблюдаются значительные нелинейные эффекты [2] и нет оснований предполагать их отсутствие в тонких пленках. Поведение диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектрических тонких пленках при отсутствии внешнего электрического поля рассмотрено в работе [3], данная же работа посвящается анализу комплекса всех основных физических характеристик сегнетоэлектрических тонких пленок в окрестности точки фазового перехода (ФП) второго рода и их зависимости от внешнего электрического поля.

Термодинамический потенциал системы в случае сегнетоэлектрической тонкой пленки отличается от потенциала бесконечного кристалла тем, что включает дополнительный член, определяющий вклад поверхностной энергии [1]. Предполагая, что толщина пленки $2d$, вклад обеих поверхностей в энергию системы одинаков, а ось z перпендикулярна плоскости пленки и её начало расположено в центре пленки, термодинамический потенциал системы, с учетом [1], можно записать в виде

$$\Phi(T, x, d, E) = \Phi_0 + \int_0^d [\alpha^v(T, x)P^2 + \frac{1}{2}\beta^v(x)P^4 + \delta(\text{grad } P)^2 - EP] dz +$$

$$+ [\alpha^s(x)P_s^2 + \frac{1}{2}\beta^s(x)P_s^4 - EP_s], \quad (1)$$

где Φ_0 - термодинамический потенциал парафазы, T - температура системы, x - концентрация примеси, E - напряженность внешнего электрического поля, P - поляризация, P_s - значение поляризации на поверхности пленки, α и β - коэффициенты термодинамического разложения. Индексом "v" определены коэффициенты, описывающие вклад объемной энергии системы, а индексом "s" - поверхностной. Величина δ характеризует вклад энергии, вызванной неравномерностью распределения параметра упорядочения в системе и в случае равномерного распределения поляризации обращается в нуль, т. е.

$$\delta(\text{grad } P)^2 = 0, \quad (2)$$

что значительно упрощает общий вид термодинамического потенциала системы (1). Коэффициенты термодинамического разложения для тонких пленок из сегнетоэлектрических твердых растворов согласно [2] имеют вид

$$\alpha^v(T, x) = \frac{2\pi}{C_w(x)} [T - T_0(x)], \quad \beta^v(x) = \beta_{01}^v(1-x) + \beta_{02}^v x, \quad \delta(x) = \delta_{01}(1-x) +$$

$$+ \delta_{02} x, \quad \alpha^s(x) = \alpha_{01}^s(1-x) + \alpha_{02}^s x, \quad \beta^s(x) = \beta_{01}^s(1-x) + \beta_{02}^s x, \quad (3)$$

где индексы "01" и "02" определяют первую и вторую компоненты твердого раствора соответственно, $C_w(x)$ - постоянная Кюри-Вейсса, а $T_0(x)$ - температура ФП системы. Концентрационная зависимость последних двух величин имеет вид

$$C_w(x) = \frac{C_w^{01} C_w^{02}}{C_w^{02} + (C_w^{01} - C_w^{02})x - C_w^{02}x(1-x)k},$$

$$T_0(x) = T_{01} - \frac{C_w(x)}{C_w^{02}} [(T_{01} - T_{02})x - \frac{C_w^{02}}{2\pi} [x(1-x)]], \quad (4)$$

где k и l - подгоночные параметры, которые в отдельных случаях могут быть положены равными нулю [2].

В целом, решение поставленной задачи можно провести в два этапа: найти точное решение, определяющее зависимость поведения физического свойства системы как функции внешнего электрического поля, а затем учесть поправку, характеризующую неравномерность распределения параметра упорядочения по объему системы. Принимая во внимание, что результаты [1] показали незначительность зависимости поляризации от координаты (при этом наблюдается оущественная зависимость от толщины пленки) - такое рассмотрение представляется целесообразным и оправданным.

Поведение параметра упорядочения в случае его равномерного распределения в системе может быть определено из алгебраического уравнения

$$(\alpha^v + \frac{\alpha^s}{d})p + (\beta^v + \frac{\beta^s}{d})p^3 = \frac{E}{2}, \quad (5)$$

которое в зависимости от соотношения между собой параметров сегнетоэлектрической тонкой пленки (T, x, d и E) имеет три различных решения. Так для области переменных, когда удовлетворяется требование

$$E^2 < \frac{16}{27} \frac{(\alpha^v + \alpha^s/d)^3}{(\beta^v + \beta^s/d)} = \frac{2}{\beta^v(x) + \beta^s(x)/d} \left\{ \frac{2}{3} \left[\frac{2\pi}{C_w(x)} (T - T_0(x)) + \frac{\alpha^s(x)}{d} \right] \right\}^3 \quad (6)$$

поляризация представляется в виде произведения двух сомножителей

$$P(T, x, d, E) = P(T, x, d) F_p^E(T, x, d), \quad (7)$$

где первый из них описывает поведение поляризации в зависимости от концентрации примеси и толщины пленки при нулевом значении постоянного внешнего электрического поля

$$P(T, x, d) = \sqrt{-\frac{\alpha^v + \alpha^s/d}{\beta^v + \beta^s/d}} =$$

$$= \sqrt{[\beta^v(x) + \beta^s(x)/d]^{-1} \cdot \left[\frac{2\pi}{\epsilon_w(x)} [T_0(x) - T] - \frac{\alpha^s(x)}{d} \right]}, \quad (8)$$

а второй - поправку, вызванную влиянием внешнего электрического поля

$$F_p^E(T, x, d) = \frac{2}{\sqrt{3}} \cos \frac{1}{3} \arccos \Psi(x), \quad \Psi(x) = \frac{E}{4} \sqrt{-\frac{27(\beta^v + \beta^s/d)}{(\alpha^v + \alpha^s/d)^3}}. \quad (9)$$

Соотношение (7) позволяет рассчитать значение внешнего электрического поля и толщину пленки, когда эти эффекты взаимно уничтожаются

$$P(T, x, \infty, 0) = P(T, x, d, E). \quad (10)$$

Действительно, электрическое поле увеличивает величину параметра упорядочения, индуцируя дополнительную поляризацию, в то время как геометрический эффект вызывает обратное явление. Ограничиваясь небольшими значениями внешнего электрического поля, когда выполняется условие

$$\Psi(x) = \frac{E}{4} \sqrt{-\frac{27(\beta^v + \beta^s/d)}{(\alpha^v + \alpha^s/d)^3}} \ll 1 \quad (11)$$

соотношение (10) может быть упрощено, что позволяет определить эквивалентное значение размеров системы ($d_{\text{экв}}$), когда геометрический эффект подавляет влияние поля (так как электрические поля, согласно (11), незначительны по величине, то и толщина сегнетоэлектрической тонкой пленки в этом случае также достаточно велика, а поведение системы не существенно отличается от поведения бесконечного кристалла). Получаем

$$(\alpha^v + \alpha^s/d) + \frac{E}{4} \left[\frac{1}{p_\infty} + \frac{p_\infty}{2} \frac{\alpha^s \beta^v - \alpha^v \beta^s}{(\alpha^v)^2} \cdot \frac{1}{d} \right] = -p_\infty^2 (\beta^v + \beta^s/d), \quad (12)$$

где p_∞ - определяет величину поляризации в бесконечной системе при отсутствии поля, а эквивалентная толщина пленки представляется в виде

$$d_{\text{экв}}^p = -\frac{4P_{\infty}}{E} \left[\alpha^s + \beta^s p_{\infty}^2 + \frac{p_{\infty}}{8(\alpha^v)^2} (\alpha^s \beta^v - \alpha^v \beta^s) \right] \quad (13)$$

Для области переменных, когда удовлетворяется неравенство

$$E^2 > -\frac{16(\alpha^v + \alpha^s/d)^3}{27(\beta^v + \beta^s/d)} = \frac{2}{\beta^v(x) + \beta^s(x)/d} \left[\frac{2\pi}{3} \left[C_w(x)(T - T_0(x)) + \frac{\alpha^s(x)}{d} \right] \right]^3 \quad (14)$$

поляризация может быть представлена в виде

$$P(T, x, d, E) = \sqrt[3]{A_1(x)} + \sqrt[3]{A_2(x)}, \quad \beta(x, d) = \beta^v(x) + \beta^s(x)/d,$$

$$A_{1,2}(x) = \frac{E}{4[\beta^v(x) + \beta^s(x)/d]} \pm A(x) = A_0(x) \pm A(x), \quad (15)$$

где

$$A(T, x, d) = \sqrt{A_0^2 + \frac{[\alpha^v(x) + \alpha^s(x)/d]^3}{27[\beta^v(x) + \beta^s(x)/d]^2}} \quad (16)$$

На границе областей (6) и (14) имеем

$$P(T, x, d, E) = 2 \sqrt[3]{A_0(x)} \quad (17)$$

При наличии внешнего электрического поля температура ФП кристалла перестает быть выделенной точкой, где меняется скачкообразно симметрия кристалла, а выбирается как наиболее характерная точка кривой того или другого физического свойства системы. Для поляризации за точку ФП системы выбирается точка перегиба (4). Обозначая температуру ФП кристалла через T_p^* , получаем

$$T_p^*(d, E) = T_0(x) + \frac{0,43}{\pi} [\beta^v(x) + \beta^s(x)/d]^{1/2} E^{2/3} C_w(x) - \frac{\alpha^s(x) C_w(x)}{2\pi d}, \quad (18)$$

откуда видно, что варьируя величину внешнего электрического поля и размеры системы, можно изменить характер ФП от точечного к размытому, не изменяя температуры ФП кристалла. Учитывая (18), можно рассчитать это эквивалентное значение внешнего поля $E_{\text{экв}}^{T, p}$

$$E_{\text{экв}}^{T, p} = (\alpha^s(x)/0,86 d)^{3/2} [\beta^v(x) + \beta^s(x)/d]^{-1/2}, \quad (19)$$

при котором температура ФП системы не изменяется и совпа-

дает в точке Φ бесконечного кристалла при нулевом электрическом поле. Величина упорядочения в точке Φ при наличии постоянного внешнего электрического поля не обращается в нуль, а принимает конечное значение, равное

$$\rho(T_p^*) = 0,73 \sqrt{A_0(x)} = 0,85 \sqrt{\frac{\alpha^v(x) + \alpha^s(x)/d}{3[\beta^v(x) + \beta^s(x)/d]}} \quad (20)$$

которое при выполнении условия (19) преобразуется к виду

$$\rho(T_p^*(d, E_{\text{эkv}}^{T,p})) = 0,5 \sqrt{\frac{\alpha^s/d}{\beta^v(x) + \beta^s(x)/d}} \quad (21)$$

Приведенные выше аналитические результаты позволяют получить дополнительное соотношение, позволяющее определить один из коэффициентов термодинамического разложения, определяющих вклад поверхностной энергии. Так на основе (19) и (21) получаем

$$\alpha^s(x) = \frac{d}{2,52} \frac{E_{\text{эkv}}^{T,p}}{\rho(T_p^*(E_{\text{эkv}}^{T,p}))} = \frac{d}{2,52} \frac{E_{\text{эkv}}^{T,p}}{\rho(T_0^*(x))} \quad (22)$$

В общем же случае из (19) и (20) имеем соотношение

$$(E_{\text{эkv}}^{T,p})^2 / \rho^2(T_p^*) = 16 \left(\frac{\alpha^s(x)}{d} \right)^2 / E \quad (23)$$

которое в частном случае $E = E_{\text{эkv}}^{T,p}$ переходит в (22).

Рассмотрим далее поведение диэлектрической проницаемости $\epsilon(T, x, d, E)$. Подобно рассмотренному выше случаю поведения параметра упорядочения, для ϵ также получаем в зависимости от соотношения между параметрами T , x , d и E три аналитических выражения. Так для случая выполнения условия (6) получаем

$$\epsilon(T, x, d, E) = \epsilon(T, x, d) F_{\epsilon}^E(T, x, d), \quad (24)$$

где каждое из сомножителей представляется следующим образом

$$\epsilon(T, x, d) = \frac{C_w(x)}{2[T_0(x) - T - \alpha^s(x)C_w(x)/2\pi d]} \cdot F_{\epsilon}^E(T, x, d) = \frac{2}{4 \cos^2 \frac{1}{3} \arccos \psi(x) - 1} \quad (25)$$

В случае выполнения неравенства (14) получаем

$$\epsilon(T, x, d, E) = \frac{\pi}{3A(T, x, d) [\beta^v(x) + \beta^s(x)/d]} \left[\sqrt{A_1(x)} - \sqrt{A_2(x)} \right]. \quad (26)$$

Наконец, на стыке областей (6) и (14) имеем

$$\epsilon(T, x, d, E) = \frac{4\pi}{9[\beta^v(x) + \beta^s(x)/d]} \sqrt{\frac{2[\beta^v(x) + \beta^s(x)/d]}{E^2}}. \quad (27)$$

Из полученных аналитических соотношений (24)–(27) видно, что кривая диэлектрической проницаемости под влиянием внешнего электрического поля подобно поляризации качественно меняет характер своего поведения и во всей области температур принимает конечные значения. Представляется полезным определение максимального значения ϵ_{\max} и соответствующему этому значению величину T_E^* :

$$\epsilon_{\max} = \epsilon(T_E^*) = \frac{4\pi}{3} [\beta^v(x) + \beta^s(x)/d]^{-1/3} E^{-2/3},$$

$$T_E^* = T_0(x) + \frac{0,375}{\pi} [\beta^v(x) + \beta^s(x)/d]^{1/3} E^{2/3} C_w(x) - \frac{\alpha^s C_w(x)}{2\pi d}, \quad (28)$$

откуда можно получить аналитические выражения, характеризующие поведение коэффициента термодинамического разложения, определяющего в свою очередь вклад поверхностной энергии

$$\beta^s(x) = d \left[\left(\frac{\pi}{3 \epsilon_{\max}} \right)^3 \left(\frac{\theta}{E} \right)^2 - \beta^v(x) \right]. \quad (29)$$

Кроме того, из (28) видно, что, подобно (19) для кривой диэлектрической проницаемости путем вариации внешнего электрического поля и геометрических размеров системы можно изменить характер ФП от точечного к размытому, не изменяя температуры ФП кристалла. Из (28) получаем

$$E_{\text{экв}}^{T, \epsilon} = [\alpha^s(x)/0,75 d]^{3/2} [\beta^v(x) + \beta^s(x)/d]^{-1/2}. \quad (30)$$

Таким образом, при напряженности электрического поля, равной $E_{\text{экв}}^{T, \epsilon}$, температура ФП системы не изменяется, хотя величина диэлектрической проницаемости уже не обращается в бесконечность, а принимает конечное значение

$$\epsilon_{\text{max}}(T_{\epsilon}^*(E_{\text{экв}}^{T, \epsilon})) = \epsilon(T_0(x)) = \frac{\pi d}{\alpha^s(x)}, \quad (31)$$

что дает ещё одну возможность численного определения коэффициента α^s . Интересно отметить, что если сейчас снять электрическое поле ($E \equiv 0$), то значение диэлектрической проницаемости в этой точке станет в два раза больше, так как имеет место своеобразный закон двойки [4]

$$\epsilon_{E=0}(T_{\epsilon}^*) / \epsilon_{\text{max}}(T_{\epsilon}^*) = 2. \quad (32)$$

Представленные выше аналитические соотношения позволяют получить ряд новых полезных соотношений

$$\epsilon_{\text{max}}(T_{\epsilon}^*) \rho^2(T_{\epsilon}^*) = \frac{4\pi}{3[\beta^v(x) + \beta^s(x)/d]}, \quad \epsilon_{\text{max}}^{-1}(T_{\epsilon}^*) \rho(T_{\epsilon}^*) = \frac{3}{4\pi} E.$$

$$\rho^2(T_{\rho}^*(E_{\text{экв}}^{T, \rho})) \epsilon_{\text{max}}(T_{\epsilon}^*(E_{\text{экв}}^{T, \epsilon})) = \frac{0,25\pi}{\beta^v(x) + \beta^s(x)/d}. \quad (33)$$

Интересное поведение диэлектрической проницаемости может быть описано полушириной кривой ϵ , причем необходимо отметить, что это поведение несимметрично относительно максимума, т.е.

$$\Delta T_{\epsilon}(x, d) = \Delta T_{\epsilon}^{-}(x, d) + \Delta T_{\epsilon}^{+}(x, d), \quad (34)$$

$$\begin{aligned} \Delta T_{\epsilon}^{-}(x, d, E) &= \frac{0,783}{\pi} E^{2/3} C_w(x) [\beta^v(x) + \beta^s(x)/d]^{1/3}, \\ \Delta T_{\epsilon}^{+}(x, d, E) &= \frac{1,074}{\pi} E^{2/3} C_w(x) [\beta^v(x) + \beta^s(x)/d]^{1/3}, \end{aligned} \quad (35)$$

откуда получаем,

$$\epsilon_{\text{max}}(T_{\epsilon}^*) \Delta T_{\epsilon}(x, d) = 2,48 C_w(x), \quad \rho(T_{\rho}^*) \Delta T(x, d, E) = \frac{0,85}{\pi} E C_w(x). \quad (36)$$

В частном случае (30) соотношение (35) значительно упрощается и приводится к виду

$$\Delta T_{-}^{\epsilon}(x, d, E_{\text{эkv}}^{\tau, \epsilon}) = \frac{1,04}{\pi d} \alpha^{\text{в}}(x) C_{\text{w}}(x), \quad \Delta T_{+}^{\epsilon}(x, d, E_{\text{эkv}}^{\tau, \epsilon}) = \frac{1,44}{\pi d} \alpha^{\text{в}}(x) C_{\text{w}}(x) \quad (37)$$

откуда

$$\Delta T_{\epsilon}^{\tau}(x, d, E_{\text{эkv}}^{\tau, \epsilon}) (E_{\text{эkv}}^{\tau, \epsilon})^{-2/3} = \frac{1,86}{\pi} C_{\text{w}}(x) [\beta^{\text{в}}(x) + \beta^{\text{с}}(x)/d]^{1/3} \quad (38)$$

В отдельных случаях представляется удобным анализ поведения диэлектрической проницаемости в зависимости от величины направленности электрического поля при постоянной температуре. Так для области температур, удовлетворяющих неравенству (14), кривая диэлектрической проницаемости при некотором значении поля $E_{\epsilon}(T, x, d)$ имеет точку перегиба, что может служить дополнительной характеристикой системы. Анализируя соотношение (26), получаем

$$E_{\epsilon}^*(T, x, d) = 4 \left[\frac{8\pi}{15 C_{\text{w}}(x) [\beta^{\text{в}}(x) + \beta^{\text{с}}(x)/d]^{1/2} [T - T_0(x) + \frac{\alpha^{\text{в}}(x) C_{\text{w}}(x)}{2\pi d}]^2} \right]^{3/2}$$

$$\epsilon_{\text{р}} = \epsilon(E_{\epsilon}^*) = \frac{0,32}{\beta^{\text{в}}(x) + \beta^{\text{с}}(x)/d} \frac{C_{\text{w}}(x)}{T - T_0(x) + \frac{\alpha^{\text{в}}(x) C_{\text{w}}(x)}{2\pi d}} \quad (39)$$

откуда

$$\epsilon_{\text{р}}^3 (E_{\epsilon}^*)^2 = \frac{0,08 \pi^6}{[\beta^{\text{в}}(x) + \beta^{\text{с}}(x)/d]^4}, \quad E_{\text{р}}^{-1} (E_{\epsilon}^*)^2 = \frac{7,5 \pi^2}{C_{\text{w}}^4(x)} [T - T_0(x) + \frac{\alpha^{\text{в}}(x) C_{\text{w}}(x)}{2\pi d}]^4 \quad (40)$$

Следовательно, в этом случае температура и размеры пленки могут в значительной степени взаимно погашать влияние друг друга.

Зависимость основных физических характеристик системы от напряженности внешнего электрического поля в общем случае достаточно сложная и лишь при малых значениях поля можно ограничиться линейным приближением. Поэтому естественно ввести дополнительную характеристику системы, определяющую степень нелинейности. Представляется удобным ввести эту характеристику на основе поведения диэлектрической проницаемости

$$N(T, x, d, E) = \frac{1}{\varepsilon(T, x, d, E)} \frac{d}{dE} \varepsilon(T, x, d, E), \quad (41)$$

откуда для области (14) имеем

$$N(T, x, d, E) = \frac{1}{12 A^2 [\beta^v(x) + \beta^s(x)/d]} \left\{ A \frac{[A_1(x)]^{1/3} + [A_2(x)]^{1/3}}{[A_1(x)]^{1/3} - [A_2(x)]^{1/3}} - \frac{3E}{4[\beta^v(x) + \beta^s(x)/d]} \right\}, \quad (42)$$

аналогично для области (6)

$$N(T, x, d, E) = - \left\{ 3 [\beta^v(x) + \beta^s(x)/d] \left[4 \cos^2 \frac{1}{3} \arccos \cos \varphi(x) - 1 \right]^{-1} \right. \\ \left. \sin \frac{2}{3} \arccos \varphi(x) \right. \\ \left. \left[A_0^2(x) + \frac{[\alpha^v(T, x) + \alpha^s(x)/d]^3}{27 [\beta^v(x) + \beta^s(x)/d]^3} \right]^{1/2} \right\}^{-1} \quad (43)$$

На границе же этих областей величина нелинейности может быть представлена в виде

$$N(T, x, d, E) = - \left(\frac{2}{3} \right)^3 E^{-1} = - \frac{2}{9} \sqrt{- \frac{3 [\beta^v(x) + \beta^s(x)/d]}{[\alpha^v(x) + \alpha^s(x)/d]^3}} \quad (44)$$

Полученные результаты показывают, что кривая нелинейности в зависимости от температуры имеет резко выраженный минимум, наблюдаемый при

$$T_N^* = T_0(x) + \frac{0,2}{\pi} [\beta^v(x) + \beta^s(x)/d]^{1/3} E^{2/3} C_w(x) - \frac{\alpha^s(x) C_w(x)}{2\pi d}, \quad (45)$$

а само экстремальное значение нелинейности равно

$$N(T_N^*(x, d, E)) = - \frac{0,84}{E}. \quad (46)$$

Легко рассчитать напряженность электрического поля (45), которое компенсирует сдвиг температуры Φ за счет геометрического эффекта.

$$E_{\text{екв}}^{T, N} = \left(\frac{\alpha^s(x)}{0,2d} \right)^{3/2} [\beta^v(x) + \beta^s(x)/d]^{-1/2}, \quad (47)$$

откуда нелинейность в точке экстремального значения в этом случае преобразуется от вида (46) к оледующему выражению

$$N(T_{*}^{N}(E_{\text{екв}}^{T,N})) = -0,84 \left(\frac{\alpha^s(x)}{0,2d} \right)^{-1/2} [\beta^y(x) + \beta^s(x)/d]^{1/2} \quad (48)$$

Подобно диэлектрической проницаемости, для интегрального описания кривой нелинейности вводится понятие её полуширины

$$\Delta T^N = \Delta T_{-}^N(x, d, E) + \Delta T_{+}^N(x, d, E), \quad (49)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta T_{-}^N(x, d, E) &= \frac{0,75}{\pi} [\beta^y(x) + \beta^s(x)/d]^{1/2} E^{2/3} C_w(x), \\ \Delta T_{+}^N(x, d, E) &= \frac{0,45}{\pi} [\beta^y(x) + \beta^s(x)/d]^{1/2} E^{2/3} C_w(x). \end{aligned} \quad (50)$$

В частном случае (47), соотношения (50) значительно упрощаются

$$\Delta T_{-}^N(E_{\text{екв}}^{T,N}) = \frac{3,75}{\pi} \frac{\alpha^s(x) C_w(x)}{d}, \quad \Delta T_{+}^N(E_{\text{екв}}^{T,N}) = \frac{2,25}{\pi} \frac{\alpha^s(x) C_w(x)}{d}, \quad (51)$$

что может быть использовано при численном определении коэффициента термодинамического разложения $\alpha^s(x)$. Однако в отдельных случаях представляется удобным рассматривать кривую нелинейности в зависимости от внешнего электрического поля. Причем естественно, что в этом случае вид кривой зависит от области температур, при которой проводится анализ. Так, например, в случае, когда имеет место неравенство (14), при напряженности постоянного внешнего электрического поля, равного

$$E_N^*(T, x, d) = 3,77 [\beta^y(x) + \beta^s(x)/d] \left\{ \left[\frac{2\pi}{C_w(x)} (T - T_0(x)) + \frac{\alpha^s(x)}{d} \right] / 3 [\beta^y(x) + \beta^s(x)/d] \right\}^{3/2} \quad (52)$$

имеет место минимум, величину которого можно представить в виде

$$N(E_N^*) = -\frac{0,11}{\beta^y(x) + \beta^s(x)/d} \left\{ \left[\frac{2\pi}{C_w(x)} (T - T_0(x)) + \frac{\alpha^s(x)}{d} \right] / 3 [\beta^y(x) + \beta^s(x)/d] \right\}^{-3/2}, \quad (53)$$

откуда получаем

$$E_N^* \cdot N(E_N^*) = -0,41. \quad (54)$$

Аналогично (49), в данном случае можно ввести интегральную характеристику кривой - её полуширину; $\Delta E^N = \Delta E_{-}^N + \Delta E_{+}^N$.

$$\text{Получаем } \Delta E_-^N = 2,65 \left[\beta^y(x) + \beta^s(x)/d \right] \left\{ \left[\frac{2\pi}{C_w(x)} (T - T_0(x)) + \frac{\alpha^s(x)}{d} \right] / \right. \\ \left. / 3 \left[\beta^y(x) + \beta^s(x)/d \right] \right\}^{3/2}, \quad \Delta E_+^N = \frac{9,47}{2,65} \Delta E_-^N \quad (55)$$

Рассмотрим далее поведение пьезомодуля в окрестности точки ФПП с учетом постоянного внешнего электрического поля. Необходимо отметить, что влияние механических полей в общем случае подобно влиянию электрических полей может приводить к нелинейным эффектам. Поэтому величину пьезомодуля согласно [4] целесообразно вводить как производную по механической напряжению от поляризации. Для области (I4) получаем

$$d(T, x, d, E) = \frac{\pi}{3C_w(T, x) [\beta^y(x) + \beta^s(x)/d]} \cdot \frac{[A_2(x)]^{2/3} - [A_1(x)]^{2/3}}{A} \quad (56)$$

Аналогичным образом можно записать аналитическую форму кривой пьезомодуля для области (6)

$$d(T, x, d, E) = \frac{2\pi}{3C_w(T, x) [\beta^y(x) + \beta^s(x)/d]} \sqrt{\frac{3C_w(T, x) [\beta^y(x) + \beta^s(x)/d]}{2\pi [T_0(x) - T - C_w(x) \alpha^s(x)/2\pi d]}} \\ \left\{ \frac{A_0(x) \sin \frac{1}{3} \arccos \varphi(x)}{\left[- (A_0^2(x) + \frac{[(2\pi/C_w(x))(T - T_0(x)) + \alpha^s(x)/d]^3}{27 [\beta^y(x) + \beta^s(x)/d]^3}) \right]^{1/2}} - \right. \\ \left. - \cos \frac{1}{3} \arccos A_0(x) \sqrt{\frac{27 [\beta^y(x) + \beta^s(x)/d]}{\left[\frac{2\pi}{C_w(x)} (T - T_0(x)) + \alpha^s(x)/d \right]^3}} \right\} \quad (57)$$

где $C_w(T, x)$ - постоянная, связанная с механическими свойствами системы [2]. На границе областей (6) и (I4) пьезомодуль представляется в виде

$$d(T, x, d, E) = -0.705 \pi E^{-1/3} \left[\beta^y(x) + \beta^s(x)/d \right]^{-2/3} C_w^{-1}(T, x) \quad (58)$$

Из полученных аналитических соотношений видно, что $T_d^* = T_0(x) - \frac{\alpha^S(x)C_w(x)}{2\pi d}$ кривая пьезомодуля имеет экстремум

$$d(T_d^*) = -0,8\pi E^{-1/3} [\beta^V(x) + \beta^S(x)/d]^{-2/3} C_w^{-1}(x), \quad (59)$$

а сама кривая может быть описана интегральными характеристиками - полушириной слева и справа от экстремального значения

$$\begin{aligned} \Delta T_-^d &= \frac{2,631}{\pi} [\beta^V(x) + \beta^S(x)/d]^{1/3} E^{2/3} C_w(x), \\ \Delta T_+^d &= \frac{0,654}{\pi} [\beta^V(x) + \beta^S(x)/d]^{1/3} E^{2/3} C_w(x), \\ \Delta T^d &= \Delta T_-^d + \Delta T_+^d, \end{aligned} \quad (60)$$

откуда получаем

$$d(T_d^*) \Delta T^d = -2,628 [\beta^V(x) + \beta^S(x)/d]^{-1/3} E^{1/3}. \quad (61)$$

При постоянной температуре, удовлетворяющей условию (14), анализируемая кривая имеет экстремум при следующем значении постоянного внешнего электрического поля

$$E_d^* = 8 [\beta^V(x) + \beta^S(x)/d] \left[\frac{2\pi}{C_w(x) [T - T_0(x)] + \frac{\alpha^S(x)}{d}} \right]^{3/2} \frac{1}{3 [\beta^V(x) + \beta^S(x)/d]}, \quad (62)$$

равный

$$d(E_d^*) = -\frac{\pi}{3 C_w(x) [\beta^V(x) + \beta^S(x)/d]} \left[\frac{3 [\beta^V(x) + \beta^S(x)/d]}{C_w(x) [T - T_0(x)] + \frac{\alpha^S(x)}{d}} \right]^{1/2}, \quad (63)$$

где полуширина по полю имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta E_-^d &= 1,64 [\beta^V(x) + \beta^S(x)/d] \left[\frac{2\pi}{C_w(x) [T - T_0(x)] + \frac{\alpha^S(x)}{d}} \right]^{3/2}, \\ \Delta E_+^d &= 128 [\beta^V(x) + \beta^S(x)/d] \left[\frac{2\pi}{C_w(x) [T - T_0(x)] + \frac{\alpha^S(x)}{d}} \right]^{3/2}. \end{aligned} \quad (64)$$

Это позволяет, в свою очередь, получить ряд дополнительных соотношений

$$\Delta E^d \cdot [d(E^d)]^3 = -4,8 \left(\frac{\pi}{C_w(x)} \right)^3 \frac{1}{[\beta^v(x) + \beta^s(x)/d]}, \Delta E^d = \Delta E_-^d + \Delta E_+^d. \quad (65)$$

Аналогичным образом, можно представить поведение скачка теплоемкости. Так для области температур, соответствующих неравенству (I4), имеем

$$\Delta C(T, x, d, E) = \frac{4\pi^2 T}{3[\beta^v(x) + \beta^s(x)/d] C_w^2(x)} \left\{ 2 - \frac{2\pi [T - T_0(x)] \alpha^s(x)}{C_w(x) d} \cdot \frac{[A_1(x)]^{1/3} - [A_2(x)]^{1/3}}{A(T, x, d)} \right\}, \quad (66)$$

а для области температур, удовлетворяющей условию (6), получаем

$$\Delta C(T, x, d, E) = - \frac{8\pi^2 T}{3[\beta^v(x) + \beta^s(x)/d] C_w^2(x)} \cos \frac{1}{3} \arccos \varphi(x) \cdot \left\{ \frac{A_0(x) \sin \frac{1}{3} \arccos \varphi(x)}{\left[- \left[\frac{A_0^2(x) [\alpha^v(T, x) + \alpha^s(x)/d]^3}{27[\beta^v(x) + \beta^s(x)/d]^3} \right]^{1/2}} - \cos \frac{1}{3} \arccos \varphi(x) \right\}, \quad (67)$$

причём в зависимости от постоянного внешнего электрического поля, величина скачка теплоемкости имеет точку перегиба

$$E_{\Delta C}^* = 4[\beta^v(x) + \beta^s(x)/d] \left[\frac{3\pi}{46[\beta^v(x) + \beta^s(x)/d]} \left[\frac{2\pi}{C_w(x)} (T - T_0(x)) + \frac{\alpha^s(x)}{d} \right] \right]^{3/2}, \quad (68)$$

где представляется в виде

$$\Delta C(E_{\Delta C}^*) = T \frac{0,08\pi^2}{[\beta^v(x) + \beta^s(x)/d] C_w^2(x)}. \quad (69)$$

В заключение рассмотрим электрокалорический эффект. Учитывая [2], зависимость температуры системы от внешнего электрического поля при адиабатических условиях можно представить в виде

$$\frac{dT}{dE} = \frac{C_w(x)}{4\pi} \rho^{-1}(T, x, d, E), \quad (70)$$

откуда в точке перегиба кривой поляризации

$$\frac{dT}{dE} = \frac{0,545}{\pi} C_w(x) [\beta^4(x) + \beta^5(x)/d]^{1/3} E^{-1/3},$$

$$\Delta T_{T_1-T_2} = \frac{0,817}{\pi} C_w(x) [\beta^4(x) + \beta^5(x)/d]^{1/3} E^{2/3}. \quad (71)$$

Полученные выше аналитические результаты дают широкую информацию о влиянии размеров сегнетоэлектрической тонкой пленки и напряженности внешнего электрического поля на основные закономерности поведения физических свойств пленки: электрическое поле размывает процесс ФП от точечного и размытому (когда перестройка внутренней структуры системы происходит не при одной выделенной температуре, а в некотором температурном интервале) и сдвигает температуру ФП вправо по оси температур, в то время, как уменьшение толщины сегнетоэлектрической пленки при ФП второго рода уменьшает температуру ФП и при наличии поля изменяет характер ФП в сторону точечного ФП, т.е. уменьшает температурный интервал, в котором происходит перестройка внутренней структуры кристалла. Естественно, что это открывает дополнительные возможности технического применения сегнетоактивных материалов.

Таким образом, проведенный термодинамический анализ даёт достаточно широкую информацию о поведении основных физических характеристик и их взаимосвязей сегнетоэлектрических тонких пленок в окрестности ФП второго рода. Полученные результаты могут быть легко обобщены и для случая сегнетополупроводниковых тонких пленок. Кроме того, на основе полученных результатов сравнительно легко рассмот-

реть влияние неравномерности распределения поляризации по объему кристалла, а также провести анализ для ФП первого рода и сравнить теоретические результаты с экспериментом.

В заключение авторы считают приятным долгом поблагодарить проф. И.Валенту и докт. М.Марвана (ЧССР, г. Прага, Карлов университет) за полезные дискуссии и внимание к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маджулис И.Я., Фомино Я.Я., Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамика сегнетоэлектрических тонких пленок в окрестности фазового перехода второго рода. - Известия АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1978, № I, с. 53-62.

2. Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Критические явления в твердых растворах. Р., ЛГУ им. П.Стучки, 1976, ч. I, с. 3 - 99; ч. II, с. 3 - 86; ч. III, с. 3 - 76.

3. Гительсон А.А., Лерер А.М., Михалевский В.С., Мухортов В.М., Орлов С.В. Физические свойства тонких сегнетоэлектрических пленок $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ в слабых электрических полях. - ФТТ, 1977, т. 19, № 7, с. 1913-1919.

4. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Нелинейные характеристики сегнетоактивных твердых растворов в области фазовых переходов. - Известия АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1975, № 4, с. 6 - 13.

В.Э.Юревич, Б.Н.Ролов, М.В.Марван

ЛДУ им. П.Стучки (Рига), Карлов университет (Прага)

АНИЗОТРОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТОНИХ ПЛЕНКАХ

Согласно литературным данным [1] доменная структура тонких пленок сегнетоэлектрических материалов должна существенно образом отличаться от структуры бесконечного кристалла преимущественным направлением параметра упорядочения перпендикулярно плоскости пленки (С-доменизация). Следовательно, последовательное уменьшение толщины кристалла в конечном итоге должно приводить к С-доменизации, что и наблюдается экспериментально на сегнетоэлектрических пластинках толщиной $20 + 40$ мкм. Однако при дальнейшем уменьшении толщины пленки (менее 10 мкм) в системе наблюдается А-доменизация [2,3], а при размерах менее 1 мкм в отсутствии внешнего электрического поля система вообще не содержит С-доменов [2,3]. Такая тенденция к А-доменизации в работе [3] объясняется на основе теории поляризационных волн в направлении, нормальном к плоскости пленки, спонтанная поляризация не может установиться потому, что в этом направлении не могут распространяться достаточно длинные поляризационные волны, неустойчивость по отношению к которым и обуславливает фазовый переход.

Предлагаемая работа представляет собой попытку термодинамического описания анизотропии сегнетоэлектрических тонких пленок и её зависимости от размеров системы. Анализ проведем в рамках теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира [4] и для простоты ограничимся случаем равномерного распределения параметра упорядочения в системе [5].

Предполагая, что плоскость сегнетоэлектрической тонкой пленки совпадает с координатной плоскостью ХУ, толщина пленки равна $2d$, а вклад обеих поверхностей пленки в общий энергетический баланс системы одинаков, плотность термодинамического потенциала на единицу поверхности системы с учетом [5] может быть представлена в виде

$$\Phi' = \Phi'_0 + \int_0^d \rho^v(z) dz + \rho^s, \quad (1)$$

где ρ^v и ρ^s представляют собой соответственно объемную и поверхностную плотность термодинамического потенциала:

$$\rho^v = \alpha^v (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2} \beta_1^v [(p_x^2 + p_y^2)^2 + 2(p_x^2 + p_y^2)p_z^2 + p_z^4] + \beta_2^v (p_x^2 p_y^2 + p_y^2 p_z^2 + p_z^2 p_x^2) + \frac{1}{3} \gamma_1^v [(p_x^2 + p_y^2)^3 + (p_x^2 + p_y^2)^2 p_z^2 + 3(p_x^2 + p_y^2)p_z^4 + p_z^6] + \gamma_2^v [p_x^4 (p_y^2 + p_z^2) + p_y^4 (p_x^2 + p_z^2) + p_z^4 (p_x^2 + p_y^2)] + \gamma_3^v p_x^2 p_y^2 p_z^2, \quad (2)$$

$$\rho^s = \alpha_1^s (p_x^2 + p_y^2) + \alpha_2^s p_z^2 + \frac{1}{2} [\beta_1^{s1} (p_x^2 + p_y^2)^2 + \beta_1^{s2} p_z^4] + \beta_2^{s1} p_x^2 p_y^2 + \beta_2^{s2} p_z^2 (p_x^2 + p_y^2) + \frac{1}{3} [\gamma_1^{s1} (p_x^2 + p_y^2)^3 + \gamma_1^{s2} 3(p_x^2 + p_y^2)^2 p_z^2 + \gamma_2^{s1} p_x^4 (p_y^2 + p_z^2) + \gamma_2^{s2} p_y^4 (p_x^2 + p_z^2) + \gamma_3^{s1} p_x^2 p_y^2 p_z^2], \quad (3)$$

а Φ'_0 определяет термодинамический потенциал парафазы. Величины α , β и γ являются коэффициентами термодинамического разложения, где индекс "v" или "s" указывает на принадлежность к объемной или поверхностной составляющей энергии системы. Принимая во внимание, что при данном рассмотрении проблемы не учитывается координатная зависимость параметра упорядочения (т.е. в термодинамическом потенциале пренебрегается членом, пропорциональным градиенту поляризации), усредняя плотность термодинамического потенциала системы с учетом (2) и (3) может быть представлена в виде (здесь и далее анализ проводится для сегнетофазы):

$$\rho = A_1 (p_x^2 + p_y^2) + A_2 p_z^2 + \frac{1}{2} [\beta_1 (p_x^2 + p_y^2)^2 + \beta_2 p_z^4] + \beta_3 p_x^2 p_y^2 + \beta_4 (p_x^2 + p_y^2) p_z^2 + \frac{1}{3} [C_1 (p_x^2 + p_y^2)^3 + C_2 (p_x^2 + p_y^2)^2 p_z^2 + C_3 p_z^4] + C_4 [p_x^4 (p_y^2 + p_z^2) + p_y^4 (p_x^2 + p_z^2)] + C_5 (p_x^2 + p_y^2) p_z^4 + C_6 p_x^2 p_y^2 p_z^2, \quad (4)$$

где

$$A_1 = \alpha^v + \frac{\alpha_1^s}{d}, \quad A_2 = \alpha^v + \frac{\alpha_2^s}{d}, \quad B_1 = \beta_1^v + \frac{\beta_1^{s1}}{d}, \quad B_2 = \beta_1^v + \frac{\beta_1^{s2}}{d}, \quad B_3 = \beta_2^v + \frac{\beta_2^{s1}}{d},$$

$$B_4 = \beta_2^v + \frac{\beta_2^{s2}}{d}, \quad C_1 = \gamma_1^v + \frac{\gamma_1^{s1}}{d}, \quad C_2 = \gamma_1^v + \frac{\gamma_1^{s2}}{d}, \quad C_3 = \gamma_3^v + \frac{\gamma_3^{s1}}{d},$$

$$C_4 = \gamma_2^v + \frac{\gamma_2^{s1}}{d}, \quad C_5 = \gamma_2^v + \gamma_1^v + \frac{\gamma_2^{s1}}{d}, \quad C_6 = \gamma_3^v + \frac{\gamma_3^s}{d}, \quad (5)$$

величины А, В и С являются модифицированными коэффициентами термодинамического разложения и зависят от размеров системы. Поведение поляризации определяется из условий экстремальности термодинамического потенциала

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p_x} = \frac{\partial \Phi}{\partial p_y} = \frac{\partial \Phi}{\partial p_z} = 0, \quad (6)$$

откуда вытекают следующие решения

$$\begin{aligned} & \text{I } p_x = p_y = p_z = 0, \\ & \text{II a) } p_x \neq 0, p_y = p_z = 0, \\ & \quad \text{b) } p_y \neq 0, p_x = p_z = 0, \\ & \quad \text{c) } p_z \neq 0, p_x = p_y = 0, \\ & \text{III a) } p_x \neq 0, p_y \neq 0, p_z = 0, \\ & \quad \text{b) } p_y \neq 0, p_z \neq 0, p_x = 0, \\ & \quad \text{c) } p_x \neq 0, p_z \neq 0, p_y = 0, \\ & \text{IV } p_x \neq 0, p_y \neq 0, p_z \neq 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Таким образом, поведение поляризации в каждой из фаз может быть найдено из следующих алгебраических уравнений

$$\begin{aligned} & \text{I } p_x = p_y = p_z = 0, \\ & \text{II a) } A_1 + B_1 p_x^2 + C_1 p_x^4 = 0, p_x^2 = p^2, \\ & \quad \text{b) } A_1 + B_1 p_y^2 + C_1 p_y^4 = 0, p_y^2 = p^2, \\ & \quad \text{c) } A_2 + B_2 p_z^2 + C_3 p_z^4 = 0, p_z^2 = p^2, \\ & \text{III a) } A_1 + B_1 p_x^2 + \frac{1}{2} B_3 p_x^2 + C_1 p_x^4 + \frac{3}{4} C_4 p_x^4 = 0, \\ & \quad p_x^2 + p_y^2 = p^2, p_x^2 = p_y^2, \\ & \text{b) } \begin{cases} A_1 + B_1 p_x^2 + B_4 p_x^2 + C_1 p_x^4 + \frac{2}{3} C_2 p_x^2 p_y^2 + 2 C_3 p_x^2 p_y^2 + C_5 p_x^4 = 0, \\ A_2 + B_2 p_z^2 + B_4 p_z^2 + \frac{1}{3} (C_2 p_x^4 + 3 C_3 p_x^4) + C_4 p_x^4 + 2 C_3 p_x^2 p_y^2 = 0, \\ p_x^2 + p_z^2 = p^2, p_y^2 \neq p_z^2, \end{cases} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\text{IV } A_1 + 2B_1 p_x^2 + B_2 p_x^2 + B_3 p_x^2 + 4C_1 p_x^4 + \frac{4}{3} C_2 p_x^2 p_z^2 + C_4 p_x^2 [3p_x^2 + 2p_z^2] + C_5 p_x^4 + C_6 p_x^2 p_z^2 = 0,$$

$$A_2 + B_2 p_x^2 + 2B_4 p_x^2 + \frac{1}{3} [4C_2 p_x^4 + 3C_3 p_z^4] + 2C_4 p_x^4 + 4C_5 p_x^2 p_z^2 + C_6 p_x^4 = 0,$$

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = p^2, \quad p_x^2 = p_y^2 = p_z^2.$$

Кроме того, для III фазы ещё возможно состояние а), когда $p_x^2 = p_x^2 + p_z^2$, где $p_x^2 \neq p_z^2$, т.е. по сравнению III б) уравнения остаются прежние, если p_y заменить на p_x .

Важно подчеркнуть, что в этом случае координатные оси X, Y и Z теряют свое равноправие и каждая из фаз (кроме парафазы) вырождается. Это может привести к тому, что только под влиянием размеров системы в рамках одной фазы (например, тетрагональная фаза) система может потерять устойчивость относительно поляризации в направлении X или Y и стать более устойчивой по отношению поляризации в направлении Z или наоборот.

Другими словами, система в рамках одной фазы будет иметь ненулевыми те составляющие параметра упорядочения, которые приведут систему к более глубокому (абсолютному) минимуму термодинамического потенциала. По этой причине особое значение приобретает расчет термодинамического потенциала в состоянии равновесия. Получаем

$$\begin{aligned} \text{I } p &= 0, & \text{III а) } p &= A_1 p_x^2 + \frac{1}{2} B_1 p_x^4 + \frac{1}{4} B_3 p_x^4 + \frac{1}{3} C_1 p_x^6 + \frac{1}{4} C_4 p_x^6, \\ \text{II а) } p &= A_1 p_x^2 + \frac{1}{2} B_1 p_x^4 + \frac{1}{3} C_1 p_x^6, & \text{б) } p &= A_1 p_y^2 + A_2 p_z^2 + \frac{1}{2} (B_1 p_y^4 + B_2 p_z^4) + B_4 p_y^2 p_z^2 + \\ & & & + \frac{1}{3} (C_1 p_y^6 + C_2 p_y^4 p_z^2 + C_3 p_z^6) + C_4 p_y^4 p_z^2 + \\ & & & + C_5 p_y^2 p_z^4, \\ \text{б) } p &= A_1 p_y^2 + \frac{1}{2} B_1 p_y^4 + \frac{1}{3} C_1 p_y^6, & \text{в) } p &= A_1 p_x^2 + A_2 p_z^2 + \frac{1}{2} (B_1 p_x^4 + B_2 p_z^4) + B_4 p_x^2 p_z^2 + \\ \text{с) } p &= A_2 p_z^2 + \frac{1}{2} B_2 p_z^4 + \frac{1}{3} C_3 p_z^6, & & + \frac{1}{3} (C_1 p_x^6 + C_2 p_x^4 p_z^2 + C_3 p_z^6) + C_4 p_x^2 p_z^2 + C_5 p_x^2 p_z^4, \\ \text{IV } p &= 2A_1 p_x^2 + A_2 p_z^2 + \frac{1}{2} [4B_1 p_x^4 + B_2 p_z^4] + B_3 p_x^4 + 2B_4 p_x^2 p_z^2 + \frac{1}{3} [8C_1 p_x^6 + \\ & & & + 4C_2 p_x^4 p_z^2 + C_3 p_z^6] + 2C_4 p_x^4 (p_x^2 + p_z^2) + 2C_5 p_x^2 p_z^4 + C_6 p_x^4 p_z^2. \end{aligned}$$

Устойчивость системы определяется поведением вторых производных от термодинамического потенциала по проекциям параметра упорядочения, т.е.

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 p}{\partial p_x^2} & \frac{\partial^2 p}{\partial p_y \partial p_x} & \frac{\partial^2 p}{\partial p_z \partial p_x} \\ \frac{\partial^2 p}{\partial p_x \partial p_y} & \frac{\partial^2 p}{\partial p_y^2} & \frac{\partial^2 p}{\partial p_z \partial p_y} \\ \frac{\partial^2 p}{\partial p_x \partial p_z} & \frac{\partial^2 p}{\partial p_y \partial p_z} & \frac{\partial^2 p}{\partial p_z^2} \end{vmatrix} > 0, \quad (10)$$

причем условие (10) должно выполняться не только для всего детерминанта (10), но и для всех детерминантов, ограниченных штриховыми линиями.

Полученные аналитические результаты позволяют провести конкретный анализ условий устойчивости для каждого из возможных состояний системы. Наиболее простым случаем является неупорядоченное состояние кристалла, когда условие (10) сводится к простому неравенству

$$A_1 > 0. \quad (11)$$

Согласно (7), в тетрагональной фазе также возможны различные состояния системы, зависящие от направления поляризации. Так в состоянии IIa соотношения (10) упрощаются и приводятся к виду

$$A_1 + 3B_1 p_x^2 + 5C_1 p_x^4 > 0, \quad A_1 + (B_1 + B_3) p_x^2 + (C_1 + C_3) p_x^4 > 0, \quad (12)$$

$$A_2 + B_4 p_x^2 + \left(\frac{1}{3} C_2 + C_4\right) p_x^4 > 0.$$

Состояние IIb определяется теми же аналитическими соотношениями (12), что и IIa (p_x необходимо поменять на p_y). Это вполне закономерно, так как плотность термодинамического потенциала (4) обладает определенной симметрией по отношению к X и Y направлениям. Для состояния IIc эти условия изменяются, так как соотношения (10) в этом случае имеют вид

$$A_2 + 3B_2 p_z^2 + 5C_3 p_z^4 > 0, \quad A_1 + B_4 p_z^2 + C_5 p_z^4 > 0. \quad (13)$$

Ромбическая фаза в случае сегнетоэлектрической тонкой пленки также вырождена, так как направления поляризации в плоскости пленки и в направлении нормали к плоскости пленки неравноправны. Действительно, состояние IIIa приводит к следующим упрощениям соотношений (10)

$$\begin{aligned} (11) \quad & A_1 + (4B_1 + B_3)P_x^2 + (12C_1 + 7C_4)P_x^4 > 0, \\ & A_2 + 4B_4P_x^2 + \left(\frac{4}{3}C_2 + 2C_4 + C_6\right)P_x^4 > 0, \\ & A_1 + (2B_1 - B_3)P_x^2 + (4C_1 - C_4)P_x^4 > 0. \end{aligned} \quad (14)$$

Состояния IIIb и IIIc эквивалентны, так как поведение вторых производных в обоих случаях определяется одинаковыми соотношениями, если P_y заменить на P_x . Таким образом, условия устойчивости в состоянии IIIb определяются следующим образом

$$\begin{aligned} & B_3 + C_4P_y^2 + (C_6 - 2C_4)P_z^2 > 0, \quad B_2 + 2C_3P_z^2 + 2C_5P_y^2 > 0, \\ & B_1 + 2C_1P_y^2 + 2\left(\frac{1}{3}C_2 + C_4\right)P_z^2 > 0, \quad [B_1 + 2C_1P_y^2 + 2\left(\frac{1}{3}C_2 + \right. \\ & \left. + C_4\right)P_z^2][B_2 + 2B_3P_z^2 + 2C_5P_y^2] - [B_4 + 2\left(\frac{1}{3}C_2 + C_4\right)P_y^2 + 2C_5P_z^2]^2 > 0. \end{aligned} \quad (15)$$

Наиболее сложной для описания является ромбоэдрическая фаза. Так соотношения (10) в этом случае наиболее громоздки и упрощаются незначительно

$$\begin{aligned} & B_1 + 2(2C_1 + C_4)P_x^2 + \left(\frac{2}{3}C_2 + 2C_4\right)P_z^2 > 0, \quad B_2 + C_3P_z^2 + 2C_5P_x^2 > 0, \\ & B_3 + 2C_4P_x^2 + (C_6 - 2C_4)P_z^2 < 0, \quad [B_1 + 2(2C_1 + C_4)P_x^2 + \left(\frac{2}{3}C_2 + 2C_4\right)P_z^2] \cdot \\ & \cdot (B_2 + C_3P_z^2 + 2C_5P_x^2) - [B_4 + \left(\frac{4}{3}C_2 + 2C_4 + C_6\right)P_x^2 + 2C_5P_z^2]^2 > 0, \\ & P_x^2[(2B_1 + B_3) + 2(4C_1 + 3C_4)P_x^2 + \left(\frac{4}{3}C_2 + 3C_6\right)P_z^2][B_2 + C_3P_z^2 + 2C_5P_x^2] - \\ & - 2P_z[B_4 + \left(\frac{4}{3}C_2 + 2C_4 + C_6\right)P_x^2 + 2C_5P_z^2] > 0, \\ & (2B_1 + B_2) + 2(4C_1 + 3C_4)P_x^2 + \left(\frac{4}{3}C_2 + 3C_6\right)P_z^2 > 0. \end{aligned} \quad (16)$$

Таким образом, размеры кристалла существенным образом влияют на основные закономерности поведения системы в окрестности точки фазового перехода и вызывают вырождение тетрагональной и ромбической фаз, что формально напоминает влияние механических полей [6], когда под влиянием давления вектор поляризации меняется как по величине, так и по направлению. Для сегнетоэлектрических тонких пленок это особенно наглядно будет проявляться согласно (7) в состоянии Ш_B и Ш_C.

Кроме того, необходимо подчеркнуть, что в предельном случае бесконечного кристалла ($d \rightarrow \infty$) система будет характеризоваться согласно (4) классическим разложением Ландау-Гинзбурга-Девоншира, так как поправки, характеризующие влияние поверхностной энергии в этом случае пренебрежимо малы. Существует также нижняя граница размеров сегнетоэлектрической тонкой пленки, ниже которой в системе невозможно упорядочение электрических диполей системы и она всегда находится в парафазе [7]. Это критическое значение толщины пленки может быть легко определено из условий устойчивости системы. Следовательно, в общем случае влияние размеров системы на поведение основных закономерностей кристалла проявляется через функциональные зависимости коэффициентов термодинамического разложения от толщины сегнетоэлектрической пленки и описывается вышеприведенными аналитическими соотношениями.

Рассмотрим более подробно частный случай, когда система близка к бесконечной и влияние поверхностной энергии можно рассматривать как незначительное возмущение, что позволяет оценить влияние размеров пленки на величину и направление поляризации в системе. Для тетрагональной фазы можно предположить, что общая поляризация системы может быть представлена как сумма поляризации бесконечной системы и некоторой добавки, характеризующей вклад поверхностной энергии, т.е.

$$P^2 = P_{\infty}^2 + \Delta P^2 \quad (17)$$

Учитывая (8), легко рассчитать эту поправку. Получаем

$$\text{II а) } \Delta P_x^2 = -\frac{1}{d} \frac{\alpha_1^5 + \beta_1^{51} P_\infty^2 + \gamma_1^{51} P_\infty^4}{\beta_1^v + 2\gamma_1^v P_\infty^2}, \quad \text{II б) } \Delta P_y^2 = \Delta P_x^2, \quad (18)$$

$$\text{III с) } \Delta P_z^2 = -\frac{1}{d} \frac{\alpha_2^5 + \beta_1^{52} P_\infty^2 + \gamma_2^{52} P_\infty^4}{\beta_1^v + 2\gamma_1^v P_\infty^2}.$$

Полученные аналитические результаты характеризуют численное изменение вектора поляризации, однако возможно также и изменение вектора поляризации по направлению (энергетически выгодной может стать не ось X, а ось Y или z, так как согласно проведенному выше анализу имеет место вырождение и оси становятся неравноправными) на угол $\pi/2$. Аналогичный анализ можно провести также для ромбической и ромбоэдрической фаз. Из-за громоздкости аналитических результатов конечные соотношения опускаются для этих фаз. Однако из (8) для случая III б, III с и IV очевидно, что наряду с изменением вектора поляризации по модулю, происходит изменение поляризации и по направлению (компоненты вектора поляризации согласно (8) отличны друг от друга, а следовательно, под влиянием поверхностной энергии вектор поляризации в ромбической фазе уже не направлен по диагонали грани (в ромбоэдрической фазе по диагонали куба), а несколько отличен от него).

Рассмотрим несколько более подробно тетрагональную фазу. Учитывая функциональную зависимость коэффициентов термического разложения, условия устойчивости системы можно представить для фазы IIа и IIб в следующем виде

$$\left(\alpha^v + \frac{\alpha_1^5}{d}\right) + 3\left(\beta_1^v + \frac{\beta_1^{51}}{d}\right)P^2 + 5\left(\gamma_1^v + \frac{\gamma_1^{51}}{d}\right)P^4 > 0,$$

$$\left(\alpha^v + \frac{\alpha_1^5}{d}\right) + \left[\left(\beta_1^v + \frac{\beta_1^{51}}{d}\right) + \left(\beta_2^v + \frac{\beta_2^{51}}{d}\right)\right]P^2 + \left[\left(\gamma_1^v + \frac{\gamma_1^{51}}{d}\right) + \left(\gamma_2^v + \frac{\gamma_2^{51}}{d}\right)\right]P^4 > 0, \quad (19)$$

$$\left(\alpha^v + \frac{\alpha_2^5}{d}\right) + \left(\beta_1^v + \beta_2^v + \frac{\beta_2^{52}}{d}\right)P^2 + \left[\left(\gamma_1^v + \frac{\gamma_1^{52}}{d}\right) + \left(\gamma_2^v + \frac{\gamma_2^{51}}{d}\right)\right]P^4 > 0.$$

Состояние IIc определяется оледующим набором неравенств

$$\begin{aligned}
 (\alpha_1^v + \frac{\alpha_1^s}{d}) + (\beta_1^v + \beta_2^v + \frac{\beta_2^{s2}}{d})p^2 + (\gamma_1^v + \gamma_2^v + \frac{\gamma_2^{s2}}{d})p^4 > 0, \\
 (\alpha^v + \frac{\alpha^s}{d}) + 3(\beta_1^v + \frac{\beta_1^{s2}}{d})p^2 + 5(\gamma_1^v + \frac{\gamma_2^{s2}}{d})p^4 > 0.
 \end{aligned}
 \tag{20}$$

Естественно, что в предельном случае бесконечного кристалла соотношения (19) и (20) упрощаются и совпадают друг с другом, так как в этом случае все направления эквивалентны и вырождение не наблюдается: условия устойчивости состояний IIIa, IIIb и IIIc совпадают между собой и переходят в классическую форму [6]. Из полученных соотношений (19) и (20) очевидно, что находясь в тетрагональной фазе система еще имеет определенную свободу и может переходить из состояний IIa и IIb в IIc и наоборот. Действительно, условия (19) и (20) содержат явную функциональную зависимость от толщины сегнетоэлектрической тонкой пленки и, таким образом, состояние IIa и IIb либо состояние IIc может терять устойчивость и вызывать передоменизацию от A к C или наоборот. Кроме того, возможен случай, когда условия (19) и (20) выполняются одновременно - в этом случае система занимает то состояние, в котором величина термодинамического потенциала минимальна. Следовательно, в рамках термодинамического формализма изменение характера доменов (A и C-доменизация) в сегнетоэлектрической пленке в зависимости от её размеров является обоснованным и закономерным.

На основе полученных условий устойчивости (19), (20) легко найти совокупность физических параметров (температура, давление, размер пленки), при которых состояния IIa, IIb теряют устойчивость и переходят в состояние IIc или наоборот. Для этой цели необходимо приравнять любое из неравенств (19) и (20) нулю.

В заключение авторы считают приятным долгом поблагодарить проф. Л. Валенту за внимание к работе и полезные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурсиан Э.В., Нелинейный кристалл. М., Наука, 1974, с.7-295.
2. Бурсиан Э.В., Зайковский О.И. Особый сегнетоэлектрический электромеханический эффект в титанате бария. - Учен. зап. Ленингр. гос. пед. ин-та им. А.И.Герцена, 1967, т.384, № 3, с.30-37.
3. Bursian E.V., Zaikovskii O.I., Smirnova N.P., Shapkin V.V. Magnitude of spontaneous polarization in thin crystals and fine particles of BaTiO₃. - Proc. Int. Meet. Ferroel., Prague, vol.1, 1966, p.387-393.
4. Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Критические явления в твердых растворах. Р., 1976, ч.1, с. 3-99.
5. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамическая теория геометрических эффектов в сегнетоэлектриках. - Известия АН УССР, Сер. физ. и техн. наук, 1977, № 2, с.61-69.
6. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Р., Зинатна, 1971, с.9-118.
7. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamics of Microferroelectrics. - Ferroelectrics, vol.15, 1977, p.129-134.

Р.Е.Пасынков

г. Ленинград

ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Настоящая работа, которая в значительной мере написана в плане постановки задачи, ставит своей целью рассмотрение возможности и целесообразности описания электромеханических свойств моно- и поликристаллов в терминах термодинамической устойчивости вдали и вблизи области фазовых переходов (ФП). Естественно, что подобный подход не может привести к новым, неизвестным до сих пор, результатам, поскольку заранее имеет в виду лишь изменение интерпретации существующих, а не получение новых формул. Вместе с тем нам кажется, что используемая здесь методология обладает известной эвристической ценностью, поскольку позволяет рассматривать весьма разнообразные свойства сегнетоэлектриков, в том числе особенности различных сложных систем и пьезокерамики с единой термодинамической точки зрения. Подобный подход может оказаться полезным при определении направлений поиска различных модификаций сегнетоэлектрических систем.

1. Термодинамическая устойчивость сегнетоэлектриков

Все аномалии, присущие сегнетоэлектрическим монокристаллам (большие значения диэлектрических проницаемостей ϵ_1 , пьезомодулей d_{ik} , упругих постоянных c_{ij} , их зависимости от температуры T , механических напряжений σ_k и поля \vec{E}) являются результатом относительной близости системы к области ФП второго рода (ФП II) или первого рода (ФП I), близкого к критической точке Кюри. Эти аномалии могут быть количественно выражены через величины, характеризующие термодинамическую устойчивость, которые для сегнетоэлектриков оказываются как правило необычно малыми. Это утверждение распространяется на поляризованные поликристаллические сегнетоэлектрики -

пьезокерамику, т.к. несмотря на сложность структуры и процессов, реализующихся в ней, основой, нулевым приближением, физической интерпретацией её свойств является теория Ландау-Гинзбурга-Девоншира [1-3] и её приложения [4-8]. Представление о низкой термодинамической устойчивости предопределено основным предположением теории Φ_{III} и Φ_{II} , близких к критической точке, т.е. малой величиной и температурной зависимостью коэффициента при инварианте второй степени разложения вблизи точки Кюри Θ термодинамического потенциала Φ по степеням поляризации P_i :

$$\alpha_i = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P_i^2} \right)_0 = \alpha'_i (T - \Theta). \quad (I)$$

Именно эта зависимость в конечном итоге приводит к повышенной чувствительности сегнетоэлектрика к действию электрического поля E_i , механических напряжений σ_k и температурным аномалиям, которые можно рассматривать как результат смещения термодинамического равновесия в ту или иную сторону вблизи точки потери устойчивости системы. Это положение становится ясным, если проследить с позиций термодинамики взаимосвязь формулы (I) и соответствующих выражений для величин ϵ_i и d_{ik} , например, для перовскитов.

Запись $\Phi(P_i, \sigma_k)$ в виде полинома содержит инварианты P_i^n и σ_k^n , которые необходимы для описания сегнетоэлектрических переходов, связанных с изменением симметрий

$$m\bar{3}m(O_h) \rightleftharpoons 4mm(C_{4v}); m\bar{3}m(O_h) \rightleftharpoons (C_{2v}); m\bar{3}m(O_h) \rightleftharpoons (C_{3v})$$

т.е. переходами между кубической, тетрагональной, ромбической и ромбоэдрической фазами. Для пьезокерамики форма записи $\Phi(P_i, \sigma_k)$ не меняется, поскольку при переходах типа (∞)

$C_{\infty} \rightleftharpoons \infty mm(C_{\infty v})$ инварианты оказываются теми же, что и в случае переходов между фазами с низкой симметрией, образуемых путем малых искажений ячейки высокосимметричной фазы. Таким образом,

$$\Phi(T, P_i, \sigma_k) = \Phi_0(T) + \alpha P^2 + \frac{1}{2} \beta_1 P^4 + \beta_2 (P_x^2 P_y^2 + P_x^2 P_z^2 + P_y^2 P_z^2) +$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{3} \gamma_1 p^6 + \gamma_2 [p_x^4 (p_y^2 + p_z^2) + p_y^4 (p_x^2 + p_z^2) + p_z^4 (p_x^2 + p_y^2) + \gamma_3 p_x^2 p_y^2 p_z^2 - \\
 & - p(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) - \frac{1}{2} s_1^p (\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2) - s_{12}^p (\sigma_1 \sigma_2 + \sigma_1 \sigma_3 + \sigma_2 \sigma_3) - \\
 & - \frac{1}{2} s_{44}^p (\sigma_4^2 + \sigma_5^2 + \sigma_6^2) - [\alpha_1 \sigma_1 + \alpha_2 (\sigma_2 + \sigma_3)] p_x^2 - [\alpha_1 \sigma_2 + \alpha_2 (\sigma_1 + \sigma_3)] p_y^2 + \\
 & - \alpha_4 (\sigma_4 p_x p_y + \sigma_5 p_x p_z + \sigma_6 p_y p_z) + O(\sigma_k^3, \sigma_k^2 p_i^2, \sigma_k p_i^4).
 \end{aligned} \quad (2)$$

По поводу формулы (2) необходимо сделать следующие замечания. Во-первых, входящие в Φ члены обеспечивают его инвариантность по отношению к преобразованиям симметрии высокосимметричной фазы (отсутствие членов нечетного порядка относительно P_i и др.). Использование этого выражения для описания эффектов в низкосимметричной фазе есть, по существу, применение теории возмущения, корректной, если изменение энергии после перехода и величины энергии внешних воздействий малы по сравнению с энергией основного состояния Φ_0 . Можно показать, что это условие является необходимым (хотя и недостаточным), чтобы была справедлива формула (I) [9].

Во-вторых, член, содержащий линейную комбинацию σ_k , является инвариантом для любого класса кристаллов и описывает эффекты температурного расширения. Вследствие "электромеханического зацепления" с электрострикционными членами $\sigma_k p_i^2$ и в полярной фазе он влияет на пьезоэффект. Для свободного однодоменного монокристалла, у которого переход обусловлен потерей устойчивости, влияние этого члена несущественно. Оно может оказаться существенным для некоторых случаев "жесткого" перехода первого рода [9], а также при учёте электромеханических эффектов, связанных с затуханием кристаллов и электрической проводимостью [10].

Далее следует отметить, что члены порядка $O(\sigma_k^3, \sigma_k^2 p_i^2, \sigma_k p_i^4)$ при малых возбуждениях можно не учитывать, так как их влияние сводится к слабому изменению характера перехода (смещению либо в сторону ФП, либо ФПІІ). Однако они существенны при сильных механических воздействиях и в непосредственной близости от перехода.

Отметим так же, что разложение $\Phi(D_i, \sigma_k)$, где D_i - составляющая вектора индукции, вместо $\Phi(P_i, \sigma_k)$ было бы более строгим, т.к. Φ является термодинамическим потенциалом по отношению к D_i [9, II]. При $\vec{E} = 0$ и $\sigma_k = 0$ в силу $\vec{D}_s = 4\pi\vec{P}_s$ оба разложения эквивалентны. При наличии внешних возбуждений ($\vec{E} \neq 0$) или для разомкнутого конденсатора разница по порядку величины становится существенной, если нарушается условие

$\frac{4\pi P_i}{E} \gg 2$ и $4\pi \frac{\partial P}{\partial E} \gg 2$, например, если $\epsilon \ll 10$, для ряда несобственных переходов и в области наощения петли гистерезиса, имевшей выраженную прямоугольную форму. Для перовскитов и пьезокерамики указанное неравенство как правило хорошо выполняется.

Наконец, в разложении (2) выделены изотропные члены $\beta_i P^4$ и $\gamma_j P^6$. Более употребительной является такая форма записи Φ , когда эти члены выражаются в виде многочленов $\beta_i^*(P_x^4 + P_y^4 + P_z^4)$ и $\gamma_j^*(P_x^6 + P_y^6 + P_z^6)$. Обе записи эквивалентны, если принять $\beta_1^* = \beta_1$, $\gamma_1^* = \gamma_1$, $\beta_2^* = \beta_1 + \beta_2$; $\gamma_2^* = \gamma_1 + \gamma_2$; $\gamma_3^* = 2\gamma_1 + \gamma_3$.

В данном рассмотрении изотропные члены удобно выделять, поскольку в низкотемпературной фазе все тензоры приведены к главным осям и запись становится более компактной.

Зависимости $P_i(T, E, \sigma_k)$ и $u_k(T, E, \sigma_k)$ (u_k - деформации) находятся в результате решения системы уравнений состояния

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P_i} = E_i; \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \sigma_k} = u_k \quad (3)$$

Система (3) получена в результате наложения требования равновесия, т.е. обращения первой вариации в нуль:

$$\delta \Phi = \delta \int \Phi dV,$$

где интегрирование осуществляется по всему объему, занятому кристаллом. Достаточные условия минимума тождественны условию устойчивости системы и формулируются как требование положительности второй вариации полного термодинамического потенциала:

$$\delta^2 \Phi = \delta^2 \int \Phi dV = \int_V \left[\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P_i \partial P_s} \right)_{T, E} \delta P_i \delta P_s + \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \sigma_k \partial \sigma_l} \right) \delta \sigma_k \delta \sigma_l + \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P_i \partial \sigma_k} \right)_{T, E} \delta P_i \delta \sigma_k \right] dV > 0. \quad (4)$$

Суммирование осуществляется по дважды повторяющимся индексам. Условие (4) для квадратичных форм типа (2) сводится к требованию положительности всех главных миноров M_l^0 матриц, составленных из стоящих под интегралами производных, определенных при значениях P_l , удовлетворяющих (3). Здесь Θ - кристаллографический класс данной фазы; l - номер минора для этой фазы. При $\bar{E} = 0$; $\bar{b}_k = 0$; $T > \Theta$ это условие совпадает с (I) и требует, чтобы α'_0 было положительно, т. е. $M_1^R = 2\alpha = 2\alpha'_0(T - \Theta)$. Ниже точки перехода для всех допустимых симметрией фаз условие устойчивости формулируется следующим образом:

Фаза II - тетрагональная (T)

$$p_s^T = p_{sz}^T; p_{sy}^T = p_{sx}^T = 0 \quad M_1^T = p_s^2(\beta_1 + 2\gamma_1 p_s^2) > 0 \quad \text{а)} \quad \text{или}$$

$$M_1^T = \beta_1 p_s^2 + 2\alpha < 0 \quad (5)$$

$$M_2^T = p_s^2(\beta_2 + \gamma_2 p_s^2) > 0 \quad \text{б)}$$

Фаза III - орторомбическая (O)

$$p_s^0 = \sqrt{2} p_{sx}^0; p_{sx}^0 = p_{sy}^0; p_{sz}^0 = 0 \quad M_1^0 = p_s^2(\beta_2 + \gamma_2 p_s^2) < 0 \quad \text{а)}$$

$$p_s^2 = \frac{1}{2(\gamma_1 + 3/4 \gamma_2)} [(-\beta_1 + 1/2 \beta_2) + \sqrt{(\beta_1 + 1/2 \beta_2)^2 - 4\alpha(\gamma_1 + 3/4 \gamma_2)}] \quad M_2^0 = p_s^2[2\beta_2 - (\gamma_1 + \gamma_2) p_s^2] > 0 \quad \text{б)}$$

$$M_3^0 = p_s^2[2\beta_1 + \beta_2 + (4\gamma_1 + 3\gamma_2) p_s^2] > 0 \quad \text{в)}$$

$$M_3^0 = 4\alpha + (2\beta_1 + \beta_2) p_s^2 < 0 \quad \text{или}$$

Фаза IV - ромбоэдрическая (R)

$$p_s^R = \sqrt{3} p_{sz}^R; p_{sx}^R = p_{sy}^R = p_{sz}^R \quad M_1^R = (3\beta_2 + \gamma_3 p_s^2) p_s^2 < 0 \quad \text{а)}$$

$$p_s^2 = \frac{1}{2(\gamma_1 + 2/3 \gamma_2 + 1/3 \gamma_3)} [(\beta_1 + 2/3 \beta_2) + \sqrt{(\beta_1 + 2/3 \beta_2)^2 - 4\alpha(\gamma_1 + 2/3 \gamma_2 + 1/3 \gamma_3)}] \quad M_2^R = p_s^2 [3\beta_1 + 2\beta_2 + (6\gamma_1 + 4\gamma_2 + 2/3 \gamma_3) p_s^2] > 0 \quad \text{б)}$$

$$p_s^2 (3\beta_1 + 2\beta_2) + 6\alpha < 0 \quad \text{в)}$$

Переход из одной фазы в другую у ВаТ O_3 связан, во-первых, с невыполнением хотя бы одного из этих условий и, во-вторых, поскольку все эти переходы - первого рода, с выравниванием вблизи точек потери устойчивости соответствующих термодинамических потенциалов при $P_s \neq 0$. Заметим, что эти фазовые переходы могли бы произойти и без потери устойчивости: просто одна из фаз оставаясь устойчивой становилась бы

метастабильной, т.е. энергетически менее выгодной. В этом случае мы имели бы "жесткий" ФП, который мог бы осуществляться и без выраженных аномалий ϵ_i и d_{ik} , как это имеет место в аммониевой сегнетовой соли [9]. Однако, записав α согласно (I) тем самым предопределены малые величины M_i^6 и достаточно ощутимая даже вдали от Θ температурная зависимость $P_s(T)$. Следовательно, создана возможность реализации точки потери устойчивости, сопровождаемой выраженными аномалиями ϵ_i и d_{ik} . То, что система обладает "малым запасом" устойчивости следует из сопоставления с экспериментом выражений для диэлектрических проницаемостей, полученных для (3а) после линейризации относительно индуцированной поляризации:

$$I \quad \epsilon'_x = \epsilon'_y = \epsilon'_z = \frac{4\pi}{M^k} = \frac{2\pi}{\alpha} \quad (8)$$

$$II \quad \epsilon'_x = \epsilon'_y = \frac{2\pi}{M_2^k}; \quad \epsilon'_z = -\frac{\pi}{M_2^k} \quad (9)$$

$$III \quad \epsilon'_x = \frac{8\pi}{M_2^k}; \quad \epsilon'_y = -\frac{2\pi}{M_1^k}; \quad \epsilon'_z = -\frac{2\pi}{M_3^k} \quad (10)$$

$$IV \quad \epsilon'_x = \epsilon'_y = -\frac{9\pi}{M_1^k}; \quad \epsilon'_z = \frac{3\pi}{M_3^k} \quad (11)$$

Здесь и дальнейшем штрих означает приведение к главным кристаллографическим осям.

Теперь могут быть сделаны некоторые выводы относительно малого "запаса устойчивости" сегнетозлектрика. Действительно при $\epsilon \sim 10^3 + 10^4$, $M_i^6 \sim 3 \cdot 10^{-3} + 6 \cdot 10^{-4}$. В обычном случае (например, для ионных кристаллов кубической системы $\epsilon \sim 10 + 10^2$, $M^k \sim 0,3 + 6 \cdot 10^{-2}$, что оставляет разницу на 2-3 порядка).

В низкотемпературных фазах величины M_i^6 также оказываются аномально малыми. Это следует также из сопоставления (9)-(11) с данными эксперимента. В теоретическом плане это вытекает из условия минимума, а также условия переходов между фазами. Так, например, для фазы II имеем

$$\left\{ \begin{aligned} \alpha + \beta_1 P_s^2 + \gamma_1 P_s^4 &= 0 \end{aligned} \right. \quad (12)$$

$$\left\{ \begin{aligned} (\alpha + 1/2 \beta_1 P_s^2 + 1/3 \gamma_1 P_s^4)_{T \rightarrow T_1} &\approx 0 \end{aligned} \right. \quad (13)$$

Следовательно, все слагаемые должны во всяком случае иметь один и тот же порядок, определяемый величиной α .

Большие значения пьезомодулей сегнетоэлектриков и их температурные зависимости непосредственно вытекают из формул (8)-(II), так как используя уравнения состояния (3а) и (3б), легко получить общие для всех сегнетоэлектриков, принадлежащих к рассматриваемым классам, симметрии, соотношения:

$$\begin{aligned} \text{Фаза II} \quad d'_{33} &= \frac{1}{2\pi} \alpha_1 P_3 \epsilon'_z \\ d'_{31} &= \frac{1}{2\pi} \alpha_2 P_3 \epsilon'_z \\ d'_{15} &= \frac{1}{2\pi} \alpha_3 P_3 \epsilon'_z \end{aligned} \quad (I4)$$

$$\begin{aligned} \text{Фаза III} \quad d'_{33} &= \frac{1}{4\pi} (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) P_3 \epsilon'_z \\ d'_{31} &= \frac{1}{2\pi} (\alpha_2 P_3 \epsilon'_z) \\ d'_{32} &= \frac{1}{4\pi} (\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3) P_3 \epsilon'_z \end{aligned} \quad (I5)$$

$$\begin{aligned} \text{Фаза IV} \quad d'_{24} &= \frac{1}{2\pi} (\alpha_1 - \alpha_3) P_3 \epsilon'_y \\ d'_{33} &= \frac{1}{6\pi} (\alpha_1 + 2\alpha_2 + \alpha_3) P_3 \epsilon'_z \\ d'_{31} &= \frac{1}{6\pi} (\alpha_1 + 2\alpha_2 - \alpha_3) P_3 \epsilon'_z \\ d'_{15} &= \frac{1}{3\pi} (2\alpha_1 - 2\alpha_2 + \alpha_3) P_3 \epsilon'_z \end{aligned} \quad (I6)$$

Таким образом в конечном итоге на основании формул (8)-(II) все пьезомодули при прочих равных условиях определяются также главными минорами M_1^6 , характеризующими устойчивость системы. Физическая природа этой потенциальной неустойчивости, т.е. больших величин ϵ_1 согласно формул (8)-(II) в свете динамики решетки связано с наличием мягкой фононной моды оптической ветви, т.е. аномально малыми, так называемыми "затравочными частотами", зависящими от температуры в парафазе в соответствии с законом, определяемым формулой (I).

Возникновение пьезоэлектрических аномалий можно подробно проследить, исследуя все главные миноры матриц, составленные с помощью формулы (4). Однако простые качественные представления могут быть легко получены, если обратиться непосредственно к формулам (I) и (2). Пусть например, $P_3^0 \neq 0$, тогда полный коэффициент при P_3^2 имеет вид:

$$\alpha_0 = \alpha - \alpha_1 \sigma_3 = \alpha'_0 (T - \Theta) - \alpha_1 \sigma_3$$

Теперь условия устойчивости (5)+(7) и формулы (8)+(13) запишутся с использованием новой величины α_0 , а так как величина α мала $\sim \left(\frac{1}{\epsilon_2}\right)_{\epsilon=0}$, то следовательно даже при нормальных значениях электроотрицационных коэффициентов ϵ_i величины P_3 , равновесие системы и соответственно сама точка Кюри Θ и точка перехода T_1 будут заметно смещаться вправо или влево по температурной шкале в зависимости от знака ϵ_2 . Отсюда ясно, что величины изменения $\epsilon(\theta)$ и следовательно пьезомодуля могут быть выражены через смещение точки Кюри Θ , т.е. точки потери устойчивости системы.

Следует заметить, что картина принципиально не изменится при рассмотрении перехода между кубической и тетрагональной или кубической и ромбоэдрической фазами, как это имеет место для некоторых твердых растворов системы.

2. Устойчивость и свойства пьезокерамики

Переход от "нулевого приближения" к реальному поляризованному поликристаллу даже при малых E_0 и ϵ_2 исключительно сложен, и в настоящее время не существует теории, которая могла бы претендовать на хорошее согласие с экспериментом. Действительно, трудно ожидать другой ситуации, когда и теория полидоменных превращений в монокристаллах в настоящее время основывается на весьма приближенных представлениях. Тем более она становится сложной для поликристалла, представляющего из себя совокупность отдельных кристаллитов - зерен. Основное предположение, которое часто делается при расчетах, что каждый кристаллит можно рассматривать как один домен, до поляризации произвольно ориентированный (в пределах разрешенных кристаллографических направлений), не является совершенно очевидным. Осложняет дело также различие размеров кристаллитов, существование стеклофазы и "набора" действующих на них механических напряжений, в частности, за счет их зажатия при тепловом расширении. Кроме того, заметное влияние на свойства пьезокерамики оказывают дефекты струк-

туры, к которым она еще больше предрасположена чем монокристалл. Можно было бы перечислить много особенностей пьезо-керамики, отличающих её от однодоменного и полидоменного монокристаллов, и тем самым осложняющих аналитическое описание её свойств [7, 13, 17]. Вместе с тем следующее приближение теории, которое заключается в осреднении полученных для однодоменных кристаллов результатов с учетом возможных распределений направлений векторов \vec{P}_i кристаллитов, по крайней мере при слабых внешних воздействиях, дает качественное совпадение с экспериментом. Это обстоятельство, как нам представляется, благоприятствует рассмотрению свойств пьезо-керамики с позиций устойчивости.

Расчеты параметров пьезокерамики, произведенные рядом авторов [18-21], сделаны для двух случаев: 1) поляризации P_3 , после снятия поляризующего поля образует конус с $\theta_1 = 90^\circ$, образованный в результате 180° -ной переориентации доменов и без участия 90° -ной переориентации; 2) для составов $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ это предположение заведомо не является корректным и требуется учет как 180° , так и 90° -ных перебросов. При этом "эффективный" угол конуса $\theta \approx 55^\circ$.

Вычисленные таким образом величины определяются для тетрагональной и ромбоэдрической фаз нижеследующими выражениями:

$$1) \theta_1 = 90^\circ$$

$$P_0 = 0,5 P_s; \quad \bar{\epsilon}_x = \bar{\epsilon}_y = \bar{\epsilon}_z = 2/3 \epsilon_x^1 + 1/3 \epsilon_z^1 \quad (17)$$

или

$$\epsilon_i^T = \frac{\pi}{8} \left(\frac{4M_1^T - M_2^T}{M_2^T M_1^T} \right); \quad \epsilon_i^R = -\pi \left(\frac{4M_3^R + M_4^R}{M_1^R M_5^R} \right) \quad (18)$$

$$\bar{d}_{31} = \frac{1}{8} (d'_{33} + 3d'_{31} - 2d'_{15}) \quad (19)$$

$$d_{33} = \frac{1}{4} (d'_{33} + d'_{31} + 2d'_{15})$$

$$d_{15} = \frac{1}{8} (d'_{33} - d'_{31} + 2d'_{15})$$

$$2) \theta = 55^\circ; \quad P_0 = 0,8 P_s$$

$$\bar{\epsilon}_{yx} = \bar{\epsilon}_{yy} = \frac{1}{18} [(13 + \sqrt{3})\epsilon'_x + (5 - \sqrt{3})\epsilon'_z]$$

$$\bar{\epsilon}_z = \frac{1}{9} [(5 - \sqrt{3})\epsilon'_x + (4 + \sqrt{3})\epsilon'_z] \quad (20)$$

$$\epsilon_y^T = \epsilon_x^T = \frac{\pi}{18} \frac{2(13 + \sqrt{3})M_1^T - (5 - \sqrt{3})M_2^T}{M_1^T M_1^T}$$

$$\bar{\epsilon}_z^T = \frac{\pi}{9} \frac{2(5 - \sqrt{3})M_1^T - (4 + \sqrt{3})M_2^T}{M_2^T M_1^T} \quad (21)$$

$$\bar{\epsilon}_x^R = \bar{\epsilon}_y^R = -\frac{\pi}{9} \frac{(13 + \sqrt{3})M_1^R + (5 + \sqrt{3})M_3^R}{M_1^R M_3^R}$$

$$\bar{\epsilon}_z^R = -\frac{\pi}{3} \frac{(5 - \sqrt{3})M_1^R + (4 + \sqrt{3})M_3^R}{M_1^R M_3^R} \quad (22)$$

$$d_{31} = \frac{3 + \sqrt{3}}{36} (5d'_{31} - 2d'_{15} + d'_{33}); \quad d_{33} = \frac{3 + \sqrt{3}}{18} (d'_{31} + 2d'_{15} + 2d'_{33});$$

$$d_{15} = \frac{3 + \sqrt{3}}{36} (-d'_{31} + 4d'_{15} + 4d'_{33})$$

Хотя количественное совпадение теории и эксперимента составляет желать лучшего, температурные зависимости и характер $\bar{\epsilon}_i$ и \bar{d}_{ik} аналогичны соответствующим зависимостям для монокристалла и имеют ту же природу. Существенно то, что все диэлектрические и пьезоэлектрические аномалии выражаются в конечном итоге через главные миноры M_i^6 и связаны с малым запасом или потерей устойчивости системой.

Весьма важным направлением является построение теории сегнетоэлектрических твердых растворов, конечной целью которой является не только описание и объяснение, но и прогнозирование свойств пьезокерамики. Интересная попытка создания подобной теории была сделана Б.Н.Роловым и В.Э.Юркевичем [17].

Термодинамический потенциал однодоменного кристалла (кристаллита) в соответствии с теорией растворов Ландау представляется в виде:

$$\Phi(T, P, \sigma) = \Psi(T, P, \sigma) + \chi T \left[\ln \frac{\chi}{N} + \chi \Psi_1(T, P, \sigma) + \chi^2 \Psi_2(T, P, \sigma) \right] \quad (23)$$

где концентрация $\chi = \frac{n}{N}$, n - число молекул растворимого вещества, N - число молекул растворителя.

Первое слагаемое соответствует $\Phi_{(\chi=0)}$, второй член

определяет вклад подсистемы, а последние два члена — их взаимодействие. Предполагается, что величины ψ_1 и ψ_2 могут быть разложены в ряд по степеням P_1 , но и с иными коэффициентами чем ψ . Тогда Φ приводится к "канонической" форме полинома, у которого коэффициенты имеют вид:

$$\begin{aligned} \alpha(x) &= (\alpha'_0)'_0 (T-\Theta) + \alpha_1(x) + \alpha_2 x^2, \\ \beta(x) &= \beta_0(x) \beta_1 x + \beta_2 x^2, \\ \gamma(x) &= \gamma_0 + \gamma_1 x + \gamma_2 x^2, \end{aligned} \quad (24)$$

Последующее сводится к определению влияния малых (иначе выражение (24) становится некорректным) концентраций растворимой компоненты на параметры ϵ_i , d_{ik} , s_{kk} и т.д. Согласно [17] эти формулы позволяют описать и проследить тенденции изменения ряда характеристик сегнетоэлектрика при изменении концентрации второй компоненты. Хотя подобный подход не может обеспечить хорошее количественное соответствие с экспериментом даже при последующем осреднении параметров, гораздо важнее качественный результат, следующий из формул (24), а именно — возможность вдали от точки потери устойчивости "растворителя". В области слабой температурной зависимости его основных параметров можно путем изменения концентрации других компонент так повлиять на величины коэффициентов α , β , γ , чтобы ещё уменьшить главные миноры системы (не снижая и даже увеличивая P_2) и тем самым за счет дальнейшего некоторого снижения устойчивости увеличить пьезоэлектрическую активность системы или наоборот, увеличивая M_i , увеличить устойчивость и т.д. Такие возможности имеются как известно для систем твердых растворов $PbTiO_3-PbZr_2O_9$, обладавших дополнительной концентрационной неустойчивостью морфотропной границы.

Часто применяемая классификация пьезокерамики по-прежнему базируется на представлениях с термодинамической устойчивости:

I. Сегнетомягкая пьезокерамика имеет малый запас устойчивости и соответственно высокие значения диэлектрической проницаемости, пьезомодулей, большими потерями; внешние

воздействия легко переориентирует домены.

2. Сегнетожесткая пьезокерамика, обладающая относительно большим запасом устойчивости и соответственно сравнительно малой величиной диэлектрической проницаемости и электрических и механических потерь, большой коэрцитивной силой и критической величиной механических напряжений, вызывающих переориентацию спонтанной поляризации доменов.

К первой группе, т.е. сегнетомягких соединений относятся $BaTiO_3$ и различные модификации системы $PbTiO_3-PbZr_2O_3$ (система РЗТ или ЦТС: ЦТС-19, ЦТСБ-1, ЦТСНВ-1, РТ-5Н и др.); ко второй, т.е. сегнетожесткой системе - $BaTiO_3-CaTiO_3-CoCO_3$ и составы ЦТС-23, ЦТСС-1, РЗТ-8 (см. табл.).

Параметры		$C_{11} \cdot 10^{-5}$ см/сек	ϵ	$d_{33} \cdot 10^6$ ед. СГС	$\frac{1}{Q_M} \cdot 10^3$	tg δ при	
Материал	K_{33}					E = 50 В/см	E = 1 кВ/см
ТБК-3	0,37	4,4	1180	3,4	2,2	1,3	2,5
ЦТС-23	0,41	3,0	1100	4,5	3,3	0,7	2,0
ЦТСС-1	0,55	3,3	1000	5,4	2,0	0,7	1,0
ЦТСБ-3 (ЦТС-10)	0,65	3,2	2400	9,5	2,8	1,2	2,0
РТ-8	0,62	3,1	1000	6,5	1,0	0,4	0,7
ЦТС-19	0,44	3,0	1525	6,0	20,0	3,5	8,0
ЦТСБ-1	0,64	2,8	3900	14,1	33,0	5,0	20,0
ЦТСНВ-1	0,72	2,6	2200	13,0	17,0	1,9	9,5
РТ-5Н	0,75	2,5	3400	17,7	14,4	2,0	9,0

Известны соединения промежуточного типа, например, ЦТС-23 и ЦТСБ-3, обладающие известным универсализмом.

Следует отметить, что системы РЗТ (ЦТС) обладают более выраженной чувствительностью к изменению концентрации примесей, чем к изменению температуры (связано с тем, что

ри) благодаря особенностям главных миноров M_1^T и M_2^T (большая величина $|\alpha|$ и P_S).

Теперь попытаемся дать краткую характеристику наиболее интересным представлениям этой группы твердых растворов, используя выбранную систему классификации и представление об устойчивости.

1. Сегнетомягкие составы (PZT-5Н, ЦТСНВ-1, ЦТЭС-1). Если вводить в систему PZT (ЦТС) ионы с более положительной валентностью, например, Nb^{+5} , Ta^{+5} , W^{+6} , Bi^{+3} , Sb или Fe^{+3} вместо O^{-2} , то возникает вакансии в положении "А" и соответственно донорный эффект, препятствующий проводимости p-типа. При этом изменения коэффициентов разложения таково, что M_1^T заметно снижается при достаточно высокой величине P_S . Как следствие этого подвижность доменов заметно увеличивается. В результате образуется семейство составов, характеризуемых следующими особенностями (см. табл. I): а) высокая диэлектрическая проницаемость; б) высокая пьезоэлектрическая эффективность; в) высокие диэлектрические и механические потери; г) низкое коэрцитивное поле и способность относительно легкой переполяризации; д) высокая механическая податливость и соответственно низкая величина скорости звука; е) несколько повышенная температурная зависимость; ж) быстрое старение, реализующееся в течение нескольких дней после поляризации.

2. Сегнетожесткие составы (PZT-8, ЦТСО-1, PZT-4, ЦТС-23) (казанная группа образуется при замещении ионов Pb^{+2} или $(Ti, Zr)^{+4}$ ионами с более низкой валентностью, например, Sc^{+3} , Mg^{+2} , K^{+1} , Fe^{+3} в результате чего образуются вакансии акценторного типа в положении 0. Эти вакансии уменьшают проводимость n-типа и подвижность доменных стенок и вместе с тем позволяют сохранить достаточно высокую величину P_S . С точки зрения представлений об устойчивости системы эти добавки обуславливают такое изменение коэффициентов разложения Φ , которое, оставляя нормальными и даже несколько повышенными величинами миноров M_1^T и M_2^T , обеспечивает достаточно высокую величину P_S . Соответственно этому эта группа составов должна характеризоваться (табл. I): а) относительно

низкой величиной ϵ ; б) умеренным пьезоэффектом; в) низкими электрическими и механическими потерями; г) высоким коэрцитивным полем и затрудненной переполаризацией; д) относительно слабой температурной зависимостью параметров; е) медленным старением.

Сображения, которые здесь приведены, имеют качественный характер. Вместе с тем, не исключается возможность проведения хотя бы в нулевом приближении количественных оценок влияния различных компонент на основе формул (17) и (24). В этом случае многокомпонентная система может рассматриваться как исходная однокомпонентная с последующим вычислением коэффициентов разложения Φ и величин M_i . При этом коэффициенты α , β , γ и соответственно характер и количественные показатели влияния на коэффициенты разложения Φ и величину P_0 может быть определен на основании данных пробного эксперимента, при осуществлении которого добавки вводятся в минимальных концентрациях, после чего необходимые для оценки характеристики соединения при больших концентрациях добавленных компонент определяются в результате прямых численных расчетов. Несмотря на громоздкость указанной процедуры и расчетов, этот метод позволит сузить область поиска модификаций сложных сегнетоэлектрических систем, обладающих заданными электромеханическими свойствами.

В заключение отметим, что характер поведения сегнетоэлектрических систем при сильных внешних воздействиях (E, I, T) также может быть определен путем исследования величин M_i , которые в этом случае становятся функциями внешнего электрического поля и механических напряжений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика. М., Наука, 1976. 584 с.
2. Гинзбург В.Л. О поляризации и пьезоэффекте титаната бария вблизи точки фазового перехода. - ЖЭТФ, 1949, т.19, вып.1, с.36-41.
3. Devonshire A.F. Theory of Barium titanate. Part.1. - Philos.Mag., 1949, vol.40, No.309, p.1040-1063; Theory of Barium titanate. Part.2. - Philos.Mag., 1951, vol.42, No.333, p.1065-1029.

4. Холоденко Л.П., Ширококов М.Е. Термодинамическая теория сегнетоэлектрических явлений в кристаллах типа $BaTiO_3$. - ЖЭТФ, 1951, т.21, вып.11, с.1239-1349.

5. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа $BaTiO_3$. Р., Зинатне, 1971. 227 с.

6. Смоленский Г.А., Пасынков Р.Е. К вопросу о молекулярной теории сегнетоэлектриков. - ЖЭТФ, 1953, т. 25, вып. 1(7), с.57-73.

7. Смоленский Г.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., Наука, 1971. 476 с.

8. Пасынков Р.Е. Исследование нелинейных свойств монокристаллов и поляризованной керамики $BaTiO_3$ в сильных переменных полях. - ФТТ, 1961, т.3, вып.5, с.1587-1596.

9. Пасынков Р.Е., Зако П.Л. Феноменологическая модель сегнетоэлектрического фазового перехода, далёкого от критической точки. - Размытые фазовые переходы, 1975, вып.8, с.105-126.

10. Pasyonkov R.E. On some problems of the phenomenological theory of ferroelectric-semiconductors. - Ferroelectrics, 1973, vol.6, No.1-2, с.19-27.

11. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М., Физматгиз, 1959. 532 с.

12. Cochran W. Crystal stability and the theory of ferroelectricity. - Phys.Rev.Letts., 1959, vol.3, No.9, p.412-414.

13. Жолудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков. М., Наука, 1968. 463 с.

14. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М., Мир, 1974. 286 с.

15. Богданов С.В., Вул Б.М., Тимонин А.Н. О связи между диэлектрическими, пьезоэлектрическими и упругими свойствами поликристаллической керамики и монокристалла. - Изв. АН СССР, Сер.физич., 1957, т.21, № 3, с.374-378.

16. Marutane M.A. Calculation of physical constants of ceramic barium titanate. - J.Phys.Soc.Japan, 1956, vol.11, No.8, p.807-814.

17. Ролов Б.Н., Юркович В.Э. Фазовые переходы в твердых телах. Р., Изд. ЛГУ, 1977, ч.1. 100 с.; Фазовые переходы в твердых телах. Р., Изд. ЛГУ, 1977, ч. 2. 76 с.

18. Физическая акустика. Под ред. У.Мэзона. М., Мир, 1966, т.1, ч. А. 592 с.

19. Мэзон У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке. М., ИЛ, 1952. 448 с.

20. Феосенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М., Атомиздат, 1972. 331 с.

21. Бородин В.Э. и др. Пьезоэлектрические материалы и преобразователи. Ростов-на-Дону, РГУ, 1971. 286 с.

О МЕТОДАХ РАСЧЕТА ВНУТРЕННИХ ПОЛЕЙ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

При теоретическом исследовании ряда процессов, происходящих в твердых телах, в частности, в сегнетоэлектриках, необходимо использовать микроскопический подход. В качестве примеров можно указать оптические спектры поглощения и люминесценции иона решетки или примесного иона, спектры комбинационного рассеяния, ЭПР, ЯМР, ЯКР и др. Микроскопический подход допускает различные степени приближения: от чисто классической модели решетки до последовательно квантового подхода.

Рассмотрим подробнее так называемое приближение кристаллического поля [1], в котором структура термов иона в решетке описывается гамильтонианом

$$H = \sum V_n^m O_n^m,$$

где O_n^m — операторы-эквиваленты, а параметры кристаллического поля V_n^m являются функционалами электронной плотности и зависят параметрически от структуры решетки. В работе [2] на основе обобщенного метода Гайтлера-Лондона [3,4] гамильтониан возмущения иона в кристаллическом поле был получен в более общей форме, с учетом эффектов прямого обменного взаимодействия. При таком подходе параметры V_n^m оказываются одинаковыми для всех термов одной и той же электронной конфигурации иона.

Параметры кристаллического поля определяют либо из экспериментальных спектров, решая обратную спектральную задачу (что не всегда приводит к однозначным результатам [5]), либо из микроскопических расчетов [6], либо, наконец, из полуфеноменологических моделей, таких, например, как модель обменных зарядов [5,7,8], модель "суперпозиции" полей координационных ионов [9] и др., где параметры кристаллического поля явно выражают через характеристики (заряды, дипольные моменты и пр.) ионов и структурные параметры решетки.

В настоящей статье автор, не претендуя на полноту охвата материала, попытался дать краткий обзор существующих моделей кристаллической решетки.

I. Модель точечных зарядов и диполей

Для изучения внутренних электрических полей в ионных кристаллах в течение долгого времени использовалась модель, в которой в каждом узле решетки находится неподвижный поляризуемый ион с точечным зарядом e_i и электронной поляризуемостью α_i . Точечный дипольный момент \vec{P}_i иона связан с напряженностью электрического поля \vec{E}_i в этом узле соотношением

$$\vec{P}_i = \alpha_i \vec{E}_i \quad (1.1)$$

Отсутствие пространственных степеней свободы иона позволило назвать такую модель статической [10]. Статическая модель была рассмотрена, например, в работах [11-14]. К расчету сегнетоэлектриков многократно применялась статическая ионная модель, развитая в цикле работ [15-20]. В этой модели точечные заряды и дипольные моменты ионов находятся в реальных смещенных положениях, определяемых по рентгенографическим данным (при необходимости модель легко обобщается для учета высших мультипольных моментов [21]).

В статической модели поле решетки зарядов и диполей в l -ом узле решетки равно

$$E_{ix} = v^{-2/3} \sum_j f_{ij,x} e_j + v^{-1} \sum_j \sum_\lambda h_{ij,x\lambda} P_{j,\lambda} \quad (1.2)$$

где $x, \lambda = x, y, z$; v - объем элементарной ячейки; суммирование по j охватывает все подрешетки. Структурные суммы имеют вид

$$f_{ij,x} = v^{2/3} \sum_a \frac{r_{ij,x}}{r_{ij}^3} \quad (1.3)$$

$$h_{ij,x\lambda} = v \sum_a \frac{3 r_{ij,x} r_{ij,\lambda} - r_{ij}^2 \delta_{x\lambda}}{r_{ij}^5} \quad (1.4)$$

Здесь $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$; $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$; \vec{r}_j - смещение j -ой подрешетки; суммирование происходит по бесконечной j -ой подрешетке зарядов и диполей. Уравнения (I.1)-(I.4) дают

$$v^{-1} \sum_{j=1}^m \sum_{\lambda=1}^3 \left\{ \delta_{ij} \delta_{\alpha\lambda} \frac{v}{\alpha_i} - h_{ij, \alpha\lambda} \right\} p_{j, \alpha} = v^{-2/3} \sum_{j=1}^m e_j f_{ij, \alpha}, \quad (I.5)$$

где m - число подрешеток. Задача упрощается при наличии в ячейке комплексов одинаковых атомов, расположенных симметрично. Тогда достаточно найти поле для одного из таких атомов [16]. Суммируя по атомам комплекса, вводят обобщенные структурные суммы

$$F_{ij, \alpha} = \sum_{l=1}^{l_j} f_{ijl, \alpha}; \quad (I.6)$$

$$H_{ij, \alpha\lambda} = \sum_{l=1}^{l_j} h_{ijl, \alpha\lambda}. \quad (I.7)$$

Теперь система (I.5) принимает вид

$$v^{-1} \sum_{j=1}^n \sum_{\lambda=1}^3 \left\{ \delta_{ij} \delta_{\alpha\lambda} \frac{v}{\alpha_i} l_j - H_{ij, \alpha\lambda} \right\} p_{j, \lambda} = v^{-2/3} \sum_{j=1}^n e_j F_{ij, \alpha}, \quad (I.8)$$

где l_j - число атомов в j -ом комплексе, n - число комплексов. Очевидно, $n < m$. В рассмотренном методе задаются эффективные заряды ионов e_i и электронные поляризуемости ионов α_i , а также смещения ионов. Дипольные моменты \vec{P}_i определяются из уравнений (I.5) или (I.8).

В упрощенном варианте теории поле смещенного заряда разлагается в ряд по мультиполям и сохраняется лишь дипольный член. В системе (I.8) при этом следует заменить [17]

$$H_{ij, \alpha\lambda} \rightarrow H_{ij, \alpha\lambda}^0; \quad (I.9)$$

$$F_{ij, \alpha} \rightarrow F_{ij, \alpha}^0 + \sum_{\lambda} (H_{ij, \alpha\lambda}^0 e_j r_{j\lambda} - e_j r_{j\lambda} h_{ij, \alpha\lambda}^0), \quad (I.10)$$

где H^0 , F^0 , h^0 вычисляются при несмещенных положениях ионов. Учет симметрии кристаллической решетки ведет к дальнейшему упрощению расчетных формул.

Формализм статической ионной модели позволяет в явном виде получать выражения для градиентов электрических полей [18, 21]. Например, для перовскитных кристаллов тетрагональной симметрии

$$\nabla E_i = \begin{pmatrix} A_1 & 0 & 0 \\ 0 & A_1 & 0 \\ 0 & 0 & 2A_1 \end{pmatrix},$$

где

$$A_1 = -\frac{1}{2} \frac{\partial E_{1z}}{\partial z}.$$

Статическая модель точечных зарядов и диполей была с успехом применена к изучению ЯКР [20, 22]. Внутренние поля и спонтанная поляризация были рассчитаны в рамках статической модели в сегнетоэлектриках BaTiO_3 [15, 23], PbTiO_3 [24], KNbO_3 [22], SrGeCl_3 [20], а также в NaTaO_3 и CdTiO_3 [17]. Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными позволило сделать вывод [23] об эффективности статической модели для расчета внутренних полей в сегнетоэлектриках, представляющих собой окислы металлов.

2. Модель поляризуемых ионов

Модели, в которых положение ионов или их частей (остовов, внешних электронных оболочек) определяется из условия равновесия действующих на них квазиупругих и электрических сил, называются динамическими [10]. К таким моделям относится широко известная модель поляризуемых ионов [6, 25], в которой принимается, что решетка состоит из ионов с зарядами e_i и электронными поляризуемостями α_{ei} . Под действием поля ионы смещаются на расстояния \vec{r}_i , и их электронные оболочки поляризуются. Условие равновесия сил, действующих на i -й ион, имеет вид

$$\sum_j R_{ij}(\vec{r}_j - \vec{r}_i) + e_i \vec{E}_i = 0, \quad (2.1)$$

где первое слагаемое описывает квазиупругие силы, возникающие при смещении всех j -х подрешеток ($j \neq i$) относительно i -го иона, а второе — электростатические силы, действующие на i -й ион. Поле \vec{E}_i , действующее на i -й ион, удовлетворяет уравнению (\vec{E} — внешнее поле, $\vec{r} = x, y, z$)

$$E_{i\alpha} = E_{\alpha} + \frac{1}{V} \sum_j f_{ij, \alpha} [\alpha_{ij} E_{j\alpha} + e_i (r_{j\alpha} - r_{i\alpha})], \quad (2.2)$$

где f_{ij} - структурная сумма, соответствующая вкладу в поле E_i всех диполей j -й подрешетки.

Модель поляризуемых ионов наиболее пригодна для описания низкочастотных характеристик сегнетоэлектриков, таких, как спонтанная поляризация или электрооптическая постоянная [26], исследования колебаний решетки. Однако в [10] указан способ нахождения и высокочастотной диэлектрической проницаемости в этой модели.

Развитие модели поляризуемых ионов и вывод уравнений, применимых для любых ионных кристаллов, даны в [27]; в уравнения входят поля, создаваемые дипольными, квадрупольными и октупольными моментами ионов решетки. Модель применена к анализу индуцированного и спонтанного двулучепреломления и спонтанной поляризации сегнетоэлектриков LiNbO_3 , BaTiO_3 , SrTiO_3 и KTaO_3 [27, 28]; получено согласие с экспериментальными данными.

3. Модель точечных обменных зарядов

Существующее между электронами соседних ионов обменное взаимодействие можно приближенно описать в классической модели путем введения так называемых обменных зарядов. Им приписывается свойство участвовать во взаимодействии типа кулоновского с зарядами электронов и ядер и друг с другом [29]. Величина обменного заряда определяется степенью перекрывания волновых функций электронных оболочек взаимодействующих ионов.

Теория кристаллического поля в модели точечных обменных зарядов [5, 7, 8, 30-32] использует представление об обменном заряде, который представляется в виде точечного заряда, расположенного на связи между рассматриваемыми ионами в точках, делящих расстояния между ионами пропорционально их ионным радиусом. Перераспределение электронной плотности соседних ионов в связи с перекрыванием волновых функций электронных

оболочек приводит к дополнительному дипольному моменту $\Delta \vec{P}_i$ i -го иона решетки сверх момента \vec{P}_i , обусловленного другими причинами. В рамках модели точечных обменных зарядов $\Delta \vec{P}_i$ представляет собой сумму направленных на ближайшие ионы дипольных моментов, величины которых определяются интегралами перекрывания внешних волновых функций соседних ионов [5].

Для удаленной от примесного иона части решетки используется модель точечных поляризуемых ионов.

Модель точечных обменных зарядов позволила построить микроскопическую теорию пьезоспектроскопических эффектов [7, 33] в активированных кристаллах, вычислить параметры кристаллического поля на примесном ионе в кристаллах типа флюорита [31], исследовать взаимодействие редкоземельного иона с колебаниями решетки [8, 32] и др.

4. Оболочечная модель и модель кулоновского ангармонизма

Как известно, близкие к ядру электроны сильнее связаны с ним и меньше подвержены действию приложенного электрического поля, так что электронная поляризуемость ионов связана главным образом с наружной оболочкой (для случая атомных систем с электронной конфигурацией инертного газа это показано в [34, 35]). Поэтому остов i -го иона (ядро и электроны внутренних оболочек) можно приближенно считать неполяризуемым и рассматривать как точечный заряд e_{ci} , а наружной оболочке сопоставлять другой точечный заряд e_{si} . Смещение этих зарядов друг относительно друга объясняет электронную поляризуемость иона. Такая модель [29, 36] носит название оболочечной.

Обозначив символом e_i любой из точечных зарядов в решетке, можно записать условия равновесия сил, действующих на такой заряд, в виде (2.1). Уравнение для \vec{E}_i примет вид [10]

$$E_{ix} = E_x + v^{-1} \sum_j f_{ij,x} (r_{jz} - r_{iz}), \quad (4.1)$$

где суммирование происходит по всем остовам и оболочкам. Между оболочечной моделью и моделью поляризуемых ионов мо-

жет быть установлено соответствие с помощью уравнения [37]

$$r_{i\lambda} e_{\alpha i} = \alpha_{i,\lambda\mu} E_{i,\mu} = \alpha_{i,\lambda\mu} A_{i,\lambda\mu} E_{\mu}, \quad (4.2)$$

где компоненты тензора A_i определяются из решения системы уравнений для локальных полей.

Оболочечная модель применима, в частности, при описании оптических характеристик сегнетоэлектриков. В этом случае достаточно рассматривать смещение под действием поля световой волны лишь оболочки иона, а остов считать неподвижным.

В рамках оболочечной модели возникает возможность учесть два эффекта, которые вносят вклад в поляризацию ионов и не учитываются в модели поляризуемых ионов. Один из них - поляризация короткодействующего взаимодействия - возникает как дополнительный эффект при смещении ионов в поле и одновременной поляризации их электронных оболочек. Другой эффект - поляризация обменного заряда - состоит в перераспределении обменного заряда при смещении ионов. Указанные механизмы объясняют, по крайней мере частично, отклонение поляризуемости иона в кристалле от поляризуемости свободного иона [29].

Идеи модели поляризуемых ионов и оболочечной модели были использованы при создании модели кулоновокого ангармонизма [38], на основе которой была разработана микроскопическая количественная теория нелинейных оптических свойств кристаллов. Название модели связано с тем, что в ней учитывается ангармонизм лишь в решеточных суммах кулоновокого происхождения. В модели рассматривается случай, когда на ион в решетке действует сильное поле, приводящее к появлению нелинейной, в простейшем случае квадратичной по полю, добавки к индуцированному дипольному моменту \bar{p}_i иона. В рамках оболочечной модели это может быть описано как нелинейность по полю смещения \bar{r}_i заряда $e_{\alpha i}$ оболочки иона:

$$p_{i\lambda} = \sum_{\mu} \alpha_{i,\lambda\mu} E_{\mu} + \sum_{\mu\nu} \gamma_{i,\lambda\mu\nu} E_{\lambda} E_{\mu} \quad (4.3)$$

$$r_{i\lambda} = r_{i\lambda} e_{\alpha i} \quad (4.4)$$

Здесь α_i — линейная восприимчивость i -го иона, γ_i — соответствующий нелинейный коэффициент, E — поле световой волны.

Рассматриваемая модель позволяет исследовать поведение иона в сильном электрическом поле световой волны. При волновом векторе, равном нулю, и в отсутствие поглощения света оредой это сводится к решению системы уравнений движения заряда оболочки иона:

$$m_i \ddot{r}_{i\lambda} + \sum_{\mu\nu} (R_{i\lambda, \mu\nu} - e_{\alpha i} q_{i\lambda, \mu\nu} e_{\alpha k}) r_{i\mu} + \\ + \sum_{\mu\nu} (c_{i\lambda, \mu\nu} - \frac{1}{2} e_{\alpha i} f_{i\lambda, \mu\nu} e_{\alpha k}) r_{i\mu} r_{i\nu} = e_{\alpha i} E_{\lambda} \quad (4.5)$$

Здесь m_i — масса i -го заряда, $R_{i\lambda, \mu\nu}$ и $c_{i\lambda, \mu\nu}$ — постоянные некулоновского происхождения, $q_{i\lambda, \mu\nu} = \beta_{\lambda\mu} \delta_{\lambda\mu} + f_{i\lambda, \mu\nu}$ и $f_{i\lambda, \mu\nu}$ — постоянные кулоновского происхождения. Решение этой системы дает возможность найти смещение оболочки иона \vec{r}_i , а следовательно, и поляризацию кристалла.

Модель кулоновского ангармонизма была применена к расчету спектральных компонент тензора квадратичной восприимчивости и электрооптических коэффициентов линейного электрооптического эффекта в кристаллах AN_2XO_4 ($A=K, Rb, Cs$; $X=P, As$), $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $LiFeO_3$ и $KNbO_3$ [26, 38-40]. Показано, что теория дает качественное и количественное согласие с экспериментом и передает все основные особенности нелинейных оптических характеристик указанных сегнетоэлектриков.

Были исследованы также оптические нелинейности высших порядков. Выяснилось [38], что модель особенно удобна при исследовании нелинейностей нечетных порядков, которые практически не зависят от асимметрии в распределении нелинейных дипольных моментов ионов.

Успех модели кулоновского ангармонизма связан с корректным учетом внутренних электрических полей в кристалле произвольной симметрии и с произвольным числом атомов в элементарной ячейке [39].

5. Параметры моделей

Положения ионов, входящие как параметры в модель точечных зарядов и ионов, определяются по данным рентгеноструктурного анализа (см., например, для BaTiO_3 в орторомбической модификации [41], для BaTiO_3 в тетрагональной модификации [42,43], для CaGeCl_3 [44]).

В ряде рассмотренных моделей фигурируют заряды ионов. В качестве таковых используют не истинные, а эффективные заряды ионов, что позволяет огладить приближенность моделей и достичь лучших результатов [45,46]. Эффективный заряд иона определяется как

$$e_i^* = eZ_i s_i$$

где e - заряд электрона, Z_i - число валентных электронов и s_i - степень ионности [38] (или коэффициент зарядности [20]) иона. Величина s_i является параметром теории. Зачастую его выбирают равным 1/2 [20,22] или определяют на основе полумпирического подхода, например [38,39], пользуясь литературными данными по степени ионности соединений [6, 47], или на основе анализа исследуемой структуры и данных по электроотрицательности атомов [48,49]. При этом учитываются результаты расчетов локальных полей, их градиентов и диэлектрической проницаемости кристаллов [19,22,28]. Погрешность в определении эффективного заряда иона может достигать 20-50% [22].

Эффективный заряд наружной оболочки иона e_{si} (оболочечная модель, модель кулоновского ангармонизма) может быть оценен одновременно с постоянной квазиупругой связи оболочки с остовом полумпирически из значений статической и высокочастотной диэлектрической проницаемости. Такие оценки для атомов и ионов с электронной конфигурацией инертного газа показали, что e_{si} отличается от истинного числа электронов в наружной оболочке [29].

Согласно [38], эффективный заряд оболочки можно выразить в виде

$$e_{si} = e(z_{ati} + s_i Z_i) / \epsilon_i$$

где $Z_{\text{эф}i}$ - число электронов на внешней оболочке нейтрального атома, B_i - постоянная экранировки, учитывающая уменьшение эффективного заряда оболочки в результате эффекта взаимной экранировки электронов. Постоянная экранировки различна для различных типов ионов, однако удовлетворительно аппроксимируется одинаковым для всех ионов значением высокочастотной диэлектрической проницаемости [39, 40, 49, 50]. Точность определения зарядов оболочек ниже, чем эффективных зарядов ионов [51], и данные разных оценок [37, 52] заметно расходятся. Можно высказать предположение, что в разных процессах проявляются различные эффективные значения заряда оболочки иона. Например, в теории нелинейных оптических свойств кристаллов согласие с экспериментом достигается, если предположить, что практически весь эффективный заряд иона участвует в электронной поляризации [28, 51].

Модели точечных обменных зарядов содержит феноменологические параметры (обменные заряды, добавочные дипольные моменты обменного происхождения), описывающие эффекты, связанные с перекрыванием волновых функций электронов примесного иона и лигандов. Эти параметры определяют либо из экспериментальных данных, например, по штарковским расщеплениям энергетических уровней иона [7], либо из расчетов интегралов перекрывания электронных волновых функций.

Во всех моделях, кроме оболочечной, в качестве параметров фигурирует поляризуемость ионов. При этом ионная поляризуемость используется лишь в том варианте статической модели точечных зарядов и ионов, в котором ионы находятся в несмещенных положениях в узлах решетки. В остальных случаях используется электронная поляризуемость. Поляризуемость иона в решетке в связи с наличием сил ближнего действия анизотропна и существенно отличается от поляризуемости свободного иона [53, 54]. Анизотропией поляризуемости зачастую можно пренебречь. Например, в [22] расчетным путем продемонстрировано, что анизотропия электронной поляризуемости атома кислорода в ромбической фазе ниобата калия не влияет на внутрикристаллические электрические поля. Значения электронных поляризуемостей оценивают, используя экспериментальные дан-

ные по линейной восприимчивости кристалла или по рефракциям ионов [38, 55-58]. При отсутствии таких данных либо проводят интерполяцию по таблице Менделеева, как, например, для Ce^{2+} [20], Nb^{5+} [22], либо, варьируя значения поляризуемостей в "модельных" структурах на основе исследуемого сегнетовэлектрика, изучают изменения их характеристик и подбирают поляризуемости, приводящие к разумным результатам. Иногда комбинируют оба подхода [20]. Разумеется, подобное варьирование может быть оправдано лишь в тех случаях, когда последующий расчет даёт совпадение с экспериментом сразу для нескольких физических величин.

Данные об электронных поляризуемостях ионов, полученные разными авторами и различными методами, зачастую сильно отличаются друг от друга и не всегда могут считаться надежными [20, 23]. С другой стороны, большая точность в этих значениях не всегда необходима. Например, расчеты ромбического KNbO_3 [22] и BaTiO_3 [23] показали, что поляризуемости К и Ва практически не влияют на внутрикристаллические поля.

6. Вычислительные аспекты моделей решетки

Трудоемкой задачей, возникающей в теории кристаллического поля, является вычисление решеточных сумм, т.е. полей бесконечной решетки единичных зарядов, диполей или мультиполей. Трудности усугубляются тем, что в ряде случаев (решетка зарядов, диполей, квадрупольей) вычисляемые ряды сходятся лишь условно, что требует внимательного подхода к выбору способа суммирования и исследованию сходимости [59-61]. Для ускорения расчетов и получения физически осмысленных результатов были разработаны различные методы.

В "прямых" методах суммирования [62-66] производится непосредственное вычисление структурных сумм, методы отличаются друг от друга порядком суммирования. При выборе способа суммирования и для ускорения сходимости оказывается полезной теорема [64], согласно которой знакопеременный сходящийся ряд

$$A = \lim_{n \rightarrow \infty} A_n; \quad (6.1)$$

$$A_n = \sum_{k=1}^n (-1)^{n+1} a_n, \quad (6.2)$$

получаемый при объединении членов решеточной суммы в такие наборы, что ни один из них не является выделенным и переход от одного набора к другому задается определенным преобразованием, может быть представлен в виде

$$A = \lim_{n \rightarrow \infty} A_n^{(r)}; \quad (6.3)$$

$$A_n^{(r)} = \frac{1}{2} (A_{n-1}^{(r-1)} - A_n^{(r-1)}); \quad A_n^{(0)} = A_n, \quad (6.4)$$

причем частичные суммы (6.4) также знакопеременные, и сходимость ряда (6.3) гораздо лучше, чем исходного ряда (6.1), и улучшается с ростом r .

В методах работ [64, 65] последовательность суммирования определяется следующим образом. Между узлами решетки кристалла проводится совокупность подобных вложенных замкнутых поверхностей, по форме повторяющих поверхность элементарной ячейки решетки Бравэ. Сначала вычисляются суммы в пределах одной такой поверхности, затем происходит суммирование по поверхностям.

В методе Эвьена [63], развитом для случая кубической решетки, кристалл разбивается на кубические ячейки, вершины которых приходятся на ионы одного знака. При этом заряд иона "делится" поровну между всеми ячейками, на общей вершине, ребре или грани которых находится ион.

Для достижения точности около 0,1% в прямых методах необходимо суммировать до 10-15-й координационной сферы, если члены сумм убывают как n^{-2} , и до 6-9 - если как $n^{-3} - n^{-4}$ (n - номер члена) [28, 31].

Иной подход предлагается в методах, которых можно назвать аналитическими. Широко известен метод Эвальда [6, 67, 68]. Метод состоит в решении уравнения Пуассона для распределения заряда, которое эквивалентно истинному распределению и получается следующим образом. Для каждой составляющей решетки Бравэ к истинному распределению заряда добавляется однородно распределенный нейтрализующий заряд (т.к. кристалл в целом нейтрален, эти заряды для разных решеток

взаимно уничтожаются) и, кроме того, прибавляется и вычитается поле решетки гауссовых распределений заряда, центрированных в положениях ионов решетки и имеющих вид

$$t^3 \pi^{-3/2} \exp(-t^2 r^2).$$

Разность истинного и гауссовского распределений раскладывается в ряд Фурье. В решении уравнения Пуассона постоянная интегрирования выбирается так, чтобы средний потенциал в единичной ячейке был равен нулю. Параметр t ширины гауссиана не влияет на результат вычислений.

В работах [60-62, 69] решеточные суммы были аналитически преобразованы к различным более быстро сходящимся выражениям. Обобщение этих результатов получается при замене [70] точечных зарядов на неперекрывающиеся заряженные шары; сходимость улучшается путем выбора специального распределения заряда. В работе [71] учитывается распределение электронной плотности в ионе. Во всех этих методах используется преобразование Фурье, приводящее к суммам по обратной решетке.

В работе Маттхиза [59] был предложен метод расчета электростатического потенциала в бесконечной кристаллической решетке, в узлах которой расположены точечные мультиполи порядка 2^l . Величина потенциала получается в виде суммы вклада базиса элементарной ячейки, вклада её ближайшего окружения (порядка $n_0 > 1$) и вклада остатка бесконечной решетки.

Вклад остатка можно представить в виде ряда, в котором в неявном виде содержится параметр разложения n_0^{-1} . Члены этого ряда содержат выражения типа фактора базиса и значения определенных решеточных сумм $\sigma_{l,m}^{(n_0)}$ по простым решеткам Бравэ. Суммы σ могут быть затабулированы и использованы при расчетах потенциала. Конкретные методы расчета сумм σ для различных решеток рассмотрены в [72].

Большим удобством метода Маттхиза является то, что электростатический потенциал решетки мультиполей

$$V_{lm}(\vec{r}) = 4\pi \sum_j \frac{z_j^{lm} Y_{lm}(\Omega_{\vec{r}-\vec{r}_j})}{|\vec{r}-\vec{r}_j|^{l+1}},$$

где Z_j^{lm} - заряды мультиполей, связанные с мультипольными моментами, и Y_{lm} - сферические функции, получается в виде, явно зависящем от $V(\vec{r})$, что даёт возможность аналитического дифференцирования:

$$V_{lm}(\vec{r}) = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L A_{LM}^{lm} r^L Y_{LM}(\Omega_{\vec{r}}) + \frac{Z_1}{r}$$

Константы A связаны с вышеупомянутыми решеточными суммами.

Автор благодарен Б.Н.Ролову за внимание к работе, а также Э.М.Андерсону и Ю.К.Вранту, указавшим ряд литературных источников.

ЛИТЕРАТУРА

1. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М., Наука, 1972. 672 с.
2. Еремин М.В., Корниенко А.А. к теории кристаллического поля в диэлектриках. - ФТТ, 1972, т.14, № 3, с.754-760.
3. Дружинин В.В. Понижение параметров Слейтера у примесного иона. - ФТТ, 1967, т.9, № 9, с.2463-2468.
4. Еремин М.В., Корниенко А.А., Леушин А.М. к теории обменного взаимодействия. - ФТТ, 1972, т.14, №2, с.378-381.
5. Богомолова Г.А., Бумагина Л.А., Каминский А.А., Малкин Б.З. Кристаллическое поле в лазерных гранатах с TR^{3+} ионами в модели обменных зарядов. - ФТТ, 1977, т.19, в.8, с.1439-1452.
6. Борн М., Хуан К. Динамическая теория кристаллических решеток. М., ИЛ, 1958. 488 с.
7. Малкин Б.З., Иваненко З.И., Аизенберг И.Б. Кристаллическое поле в одноосно сжатых кристаллах $MeF_2:TR$. - ФТТ, 1970, т.12, № 7, с.1873-1880.
8. Ларионов А.Л., Малкин Б.З. Эффективный гамильтониан валентных электронов редкоземельных элементов в ионных кристаллах. - Опт. и спектроск., 1975, т.39, в.6, с.1109-1113.

9. Newman D.J., Stedmen G.E. Interpretation of Crystal-Field Parameters in the Rare-Earth-Substituted Garnets. - J.Chem.Phys., 1969, v.51, No. 7, p.3013-3023.

10. Койков С.Н. Сопоставление основных теорий поляризации ионных кристаллов. - ФТТ, 1967, т.9, № 10, с.2915-2920.

11. Сканави Г.И. К вопросу о высокой диэлектрической проницаемости некоторых кристаллов. - ЭТФ, 1947, т.17, № 5, с.399-407.

12. Bolton H.C., Fawcett W., Gurney I.D.C. The Electric Field in Crystals: The Refractivity of Rutile. - Proc.Phys.Soc., 1962, v.80, p.199-208.

13. Parker R.A. Lorentz Corrections in Rutile. - Phys.Rev., 1961, v.124, No.6, p.1713-1719.

14. Козловский В.Х. Эффективные поля в титанате бария. - ЖТФ, 1951, т.21, № 11, с.1388-1394.

15. Жданов Г.С., Солсвьев С.П., Веневцев Ю.Н., Иванова В.В. Внутренние поля в ромбической модификации $BaTiO_3$. - Кристаллография, 1959, т.4, № 6, с.855-861.

16. Соловьев С.П., Веневцев Ю.Н., Жданов Г.С. О методе расчета внутренних полей в сложных дипольных структурах. - Кристаллография, 1960, т.5, в.5, с.718-725.

17. Любимов В.Н., Веневцев Ю.Н., Жданов Г.С. Внутренние электрические поля в кристаллах $NaTaO_3$ и $CdTiO_3$. - Кристаллография, 1962, т.7, в.1, с.12-19.

18. Любимов В.Н., Веневцев Ю.Н., Жданов Г.С. О методе расчета градиентов внутренних электрических полей в сложных дипольных структурах. - Кристаллография, 1962, т.7, в.2, с.229-233.

19. Веневцев Ю.Н., Любимов В.Н., Соловьев С.П., Жданов Г.С. Расчет внутренних электрических полей и их градиентов в перовскитовых соединениях с особыми диэлектрическими свойствами. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1964, т. 28, с.630-635.

20. Волков А.Ф., Спергун В.И., Веневцев Ю.Н., Семин Г.К. Ядерный квадрупольный резонанс и расчеты градиентов электрических полей в сегнетоэлектрике SrFeCl_3 и ядерный магнитный резонанс в некоторых цезийсодержащих перовскитах. - Изв.АН СССР. Сер. физ., 1969, т.33, № 2, с.266-271.

21. Любимов В.Н., Веневцев Ю.Н., Койранская Е.И. К расчету градиентов электрического поля в ионных кристаллах. - Кристаллография, 1962, т.7, в.6, с.949-952.

22. Волков А.Ф. Расчеты внутрикристаллических электрических полей, их градиентов и спонтанной поляризации в ромбической фазе сегнетоэлектрика KNbO_3 . - Кристаллография, 1974, т.19, в.4, с.781-787.

23. Висков А.С., Веневцев Ю.Н. Расчет градиентов внутрикристаллического поля ∇E в сегнетоэлектрике BaTiO_3 и модельных кристаллах на его основе. - ФТТ, 1966, т.8, № 2, с.416-423.

24. Веневцев Ю.Н., Иданов Г.С., Соловьев С.П., Иванова В.В. О внутренних полях в сегнетоэлектрике PbTiO_3 . - Кристаллография, 1959, т.4, № 2, с. 255-257.

25. Dvořák V., Janoušek V. On the interpretation of infra-red spectra and the lattice dynamics of cubic BaTiO_3 . - Czech. J. Phys., 1962, v. B12, p.461-470.

26. Стефанович С.И., Веневцев Ю.Н. Использование метода генерации второй гармоники оптического излучения для выявления и изучения материалов с сегнето- и антисегнетоэлектрическими свойствами. - Изв.АН СССР. Сер. физ., 1977, т.41, № 3, с.537-547.

27. Мейснер Л.Б., Рез И.С. К теории диэлектрических и оптических свойств сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа. - Изв.АН СССР. Сер. физ., 1969, т.33, №2, с.222-226.

28. Мейснер Л.Б., Рез И.С. Количественное исследование оптических и диэлектрических свойств монокристаллов со структурой LiNbO_3 и BaTiO_3 . - ФТТ, 1969, т.11, в.10, с.2931-2938.

29. Dick В.G., Overhauser A.W. Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals. - Phys. Rev., 1958, v.112, No.1, p.90-103.

30. Hutchings M.T., Wolf W.P. Crystal field for Yb^{3+} in Garnets. - J.Chem.Phys., 1964, v.41, No.3, pp.617-628.
31. Айзенберг И.Б., Давыдова М.П., Малкин Б.С., Смирнов А.И., Столов А.Л. Тригональные фторовые центры иона Er^{3+} в монокристаллах типа флюорита. - ФТТ, 1973, т. 15, в. 5, с. 1345-1352.
32. Иваненко З.И., Малкин Б.С. Спин-фононное взаимодействие в примесных кристаллах со структурой флюорита. - ФТТ, 1972, т. 14, в. 1, с. 153-158.
33. Иваненко З.И., Малкин Б.С. Деформация решетки и локальные упругие постоянные кристаллов фторидов щелочно-земельных металлов. - ФТТ, 1969, т. II, в.7, с. 1859-1866.
34. Sternheimer R.M. Electronic Polarizabilities of Ions from the Hartree-Fock Wave Functions. - Phys. Rev., 1954, v. 96, No. 4, pp. 951-968.
35. Sternheimer R.M. Electronic Polarizabilities of Ions. - Phys.Rev., 1957, v. 107, No. 6, pp. 1565-1569.
36. Cochran W. Crystal stability and the theory of ferroelectricity. - Adv.Phys., 1960, v.9, pp.387-423.
37. Kelly R.L. Pockels Effect in Zinc-Blende-Structure Ionic Crystals. - Phys.Rev., 1966, v.151, pp.721-726.
38. Мейснер Л.Б. К микроскопической теории квадратичной восприимчивости кристаллов на оптических частотах. - ЖЭТФ, 1975, т. 69, в. 6, с. 2101-2109.
39. Стефанович С.Ю., Мейснер Л.Б. Нелинейная оптическая восприимчивость сегнетоэлектриков группы титаната бария. - Кристаллография, 1977, т. 22, в. 2, с. 242-247.
40. Стефанович С.Ю. Выявление и изучение нецентросимметричных кристаллических фаз окислов металлов методом генерации второй гармоники. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук. М., 1975. 23 с.
41. Shirane G., Danner H., Pepinsky R. Neutron^a Diffraction Study of Orthorhombic BaTiO_3 . - Phys. Rev., 1957, v. 105, No. 3, pp. 856-864.

42. Fraser B.C., Danner H.R., Pepinsky P. Single-Crystal Neutron Analysis of Tetragonal BaTiO₃. - Phys.Rev. , 1955, v.100, No.2, p.745-746.
43. Rhodes R.G. Barium titanate twinning at low temperatures. - Acta Crystallogr. , 1951, v.4, p.105.
44. Christensen A.N., Rasmussen S.E. A Ferroelectric Chloride of Perovskite Type. - Acta Chem.Scand. , 1965, v.19, No. 2, p.421-428.
45. Веневцев Ю.Н., Иданов Г.С., Соловьев С.П., Зубов Ю.А. Внутренние поля в некоторых сегнетоэлектриках со структурой типа перовскита. - Кристаллография , 1958, т.3, №4, с.473-479.
46. Bhide V.G., Shenoy G.K., Multany M.S. Ionic characters from Mössbauer isomer shifts. - Solid State Comm. , 1964, v.2, p.221-223.
47. Tibbs M.R. A Spectroscopic Interpretation of Crystalline Ionicity. - Phys.Stat.Sol. , 1970, v.41, No.1, p.K61-K64.
48. Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. М., Высш.школа , 1976. 304 с.
49. Бацанов С.С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Изд.СОАН СССР, Новосибирск, 1962. 196 с.
50. Levine B.F. Bond-Charge Calculation of Nonlinear Optical Susceptibilities for Various Crystal Structures. - Phys.Rev. , 1973, v.B7, p.2600-2626.
51. Мейснер Л.Б., Рез И.С. К теории нелинейных оптических свойств кристаллов. - Изв.АН СССР. Сер.физ. , 1971, т.35, № 9, с. 1802-1806.

52. Woods A.D.B., Cochran W., Brockhouse B.N. Lattice Dynamics of Alkali Halide Crystals. - *Phys.Rev.*, 1960, v.119, No.3, p.980-999.

53. Петрашень М.И., Абаренков И.В., Кристофель Н.Н. Приближенные волновые функции свободных ионов и монов в кристалле. - *Вестник ЛГУ*, 1960, № 16, с.7-21.

54. Chakraberti S.H., Sarker S.K., Sengupta S. On the Change of Electronic Polarizability of an Ion in a Crystal. - *Phys.Stat.Sol.(b)*, 1976, B.77, No.1, S.329-340.

55. Slater J.C. The Lorentz Correction in Barium Titanate. - *Phys.Rev.*, 1950, v.78, No.6, p.748-761.

56. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М., Физматгиз, 1963. 696 с.

57. Жданов Г.С. Физика твердого тела. М., Изд-во МГУ, М., 1962. 501 с.

58. Cohen M.H. Ferroelectricity versus Antiferroelectricity in Barium Titanate. - *Phys.Rev.*, 1951, v.84, No.2, p.369.

59. Matthies S. Über die Berechnung des elektrostatischen Potentials in Kristallgittern. I. Grundlagen der Berechnungsmethode. - *Phys.Stat.Sol.(b)*, 1976, B.74, S.69-80.

60. Nijboer B.R.A., de Wette F.W. On the calculation of lattice sums. - *Physica*, 1957, v.23, No.4, p.309-321.

61. De Wette E.W., Nijboer B.R.A. The Electrostatic Potential Multipole Lattices. - *Physica*, 1958, v.24, No.12, p.1105-1118.

62. Nijboer B.R.A., de Wette F.W. The internal field in dipole lattices. - *Physica*, 1958, v.24, No.6, p.422-431.

63. Evjen H.M. On the stability of certain heteropolar crystals. - Phys.Rev. , 1932, v.39, p.675-687.
64. Hajj F.Y. Coulomb Potential in Ionic Crystals by Direct Summation. - J.Chem.Phys. , 1972, v.56, No.2, p.891-899.
65. Hajj F.Y. Table of electrostatic potential in cubic ionic crystals. - J.Phys.C: Solid State Phys. , 1973, v.6, p.2757-2764.
66. Hajj F.Y. Electrostatic potential in orthorhombic ionic crystals. - J.Phys.C: Solid State Phys. , 1974, v.7, No.6, p.1069-1075.
67. Ewald P.P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. - Ann.Physik , 1921, B.64, H.3, S.253-287.
68. Tosi M.P. Cohesion of ionic solids in the Born model. - Solid State Phys. , 1964, v.16, p.1-120.
69. De Wette F.W. Effects of atomic polarization in ionic crystals. - Physica , 1959, v.25, No.12, p.1225-1240.
70. Adler S. A generalized Ewald method for lattice sums. - Physica , 1961, v.27, No.12, p.1193-1201.
71. Birman J.L. Calculation of coulomb crystal potentials. - J.Phys.Chem.Solids , 1958, v.6, p.65.
72. Маттиз З. О расчете электростатического потенциала в кристаллических решетках. Кубические решетки. Методы расчета сумм $\sum_{l,m} \epsilon_{l,m}^{(n)}$. Дубна, 1975, ч.2. 23 с.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

1. А. П. Смирнов, Общие закономерности разлития фазовых переходов	3
2. А. П. Смирнов, В. П. Смирнов, Фазовый переход в реальных системах	29
3. Б. Н. Ролов, В. Э. Юркевич, Роль геометрических эффектов в сегнетоактивных кристаллах	42
4. И. Я. Маджулис, Я. Я. Фомино, В. Э. Юркевич, Б. Н. Ролов, Поведение основных характеристик сегнетоэлектрических тонких пленок вблизи фазового перехода второго рода	48
5. Я. Я. Фомино, И. Я. Маджулис, В. Э. Юркевич, Б. Н. Ролов, Сегнетоэлектрические тонкие пленки в окрестности точки фазового перехода второго рода	69
6. В. Э. Юркевич, Б. Н. Ролов, Основные закономерности поведения сегнетоэлектрических тонких пленок во внешних электрических полях	77
7. В. Э. Юркевич, Б. Н. Ролов, М. В. Марван, Анизотропический эффект в сегнетоэлектрических тонких пленках	93
8. Р. Е. Пасынков, Электромеханические свойства и термодинамическая устойчивость сегнетоэлектриков	103
9. Б. П. Заполь, О методах расчета внутренних полей в сегнетоэлектриках	119

РАЗМЫТЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Межведомственный сборник научных трудов

Редактор Р.Довгополова
Технический редактор Э.Бормане
Корректор Э.Бормане

Подписано к печати 25.04.1978. ЯТ I2024. Ф/б 60x84/16.
Бумага №1, 9,0 физ.печ.л. 6,5 уч.-изд.л. Тираж 400 экз.
Зак. № 768. Цена 65 к.

Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Рига 226098, б. Райниса, 19
Отпечатано на ротапринтере, Рига 226050, ул. Вейденбаума, 5
Латвийский государственный университет им. П.Стучки