



**ФИЗИКА
ФАЗОВЫХ
ПЕРЕХОДОВ**

Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР
Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки
Кафедра теоретической физики

ФИЗИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Межведомственный сборник научных трудов

Под общей редакцией Б.Н.Ролова



Латвийский государственный университет им. П. Стучки

Рига 1980

Физика фазовых переходов. Межведомственный сборник научных трудов. Рига, 1980.

Сборник включает в основном результаты теоретических исследований по вопросам фазовых переходов в сегнетоэлектрических кристаллах, выполненных в Латвийском, Лодзинском (ПНР), Пловдивском (БНР), Московском и Ростовском университетах, а также в Физико-техническом институте АН СССР (г. Ленинград), в Институте физических исследований АН Армянской ССР (г. Аштарак 2) и Рижском политехническом институте. Часть материала сборника отражает международные связи и результаты совместных исследований сотрудников кафедры теоретической физики ЛГУ им. П. Стучки с учеными других стран.

По своей тематике сборник посвящен следующим группам вопросов: 1) эффектам размытия фазового перехода, 2) флуктуационным состояниям электронов в сегнетоактивных материалах, 3) размерным эффектам в сегнетоэлектриках, 4) смежным вопросам фазовых переходов.

Материал сборника предназначен для специалистов и научных работников в области теоретической физики, физики твердого тела, теории фазовых переходов, термодинамики и смежных областей, аспирантов и студентов старших курсов этих специальностей.

Иллюстр. - 15, библиогр. - 123 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета ЛГУ им. П. Стучки от 30 мая 1980 года

Ф 20402-074у 108:80.1704020000
М 812(II)-80

© Латвийский
государственный
университет
им. П. Стучки, 1980

L. Wojtczak, B. Mrygón, J. Duszewski, B. Rolov^x

Institut of Physics, University of Łódź
(Łódź, Poland)

SPONTANEOUS POLARIZATION IN A FLUCTUATION REGION

The fluctuations of spontaneous polarization in the pseudospin model of ferroelectrics are considered. The equation for the spatial distribution of polarization in a fluctuation is derived on the molecular field approximation level. The distribution is connected with the static pseudospin correlation function. The correlation length is determined.

Introduction

The existence of fluctuations in a sample is important close to the critical region in two aspects: it influences the thermodynamic properties of a considered system and the fluctuation can be treated as a scattering centre in the case of critical scattering process. All the thermodynamic quantities are usually considered on the basis of the equations of state as well as the caloric equation. In order to describe the properties of global character in the model with fluctuation the influence of an inhomogeneity of the system on the equation of state for ferroelectrics was discussed in our previous paper /1/. For that purpose the fluctuation regions were taken into account by the division of a system into subsystems embeded in a reservoir while the distribution of spontaneous polarization inside a given fluctuation region was assumed to be homogeneous. The present paper is devoted to the problem of the spontaneous polarization distribution inside the fluctuation region. This feature is tightly connected with the function of fluctuation as a centre of critical scattering. Then only the individual fluctuation plays an essential role and its internal structure is very important for the description of the critical scattering cross-section which is propor-

^x Department of Theoretical Physics, Latvian State University, Riga, USSR.

tional to the Fourier transform of the distribution of fluctuation amplitudes inside a scattering region /2/. We would like to remember here that the distribution inside a fluctuation treated as a local deviation of a considered quantity from its equilibrium value can be described by means of the correlation function for spontaneous polarization taken in two points of a fluctuation region.

In order to achieve some results for the spatial distribution of spontaneous polarization we consider below the pseudo-spin model of order disorder ferroelectric phase transitions looking for its solution in the molecular field approximation. The equation for the spontaneous polarization distribution is derived assuming that the work necessary to produce a fluctuation has a minimum with respect to the considered distribution with the fixed amplitude in the central point of a fluctuation region, as well as with the symmetry determined by the crystallographic lattice of a sample.

Equation for spontaneous polarization distribution

In the pseudo-spin model of ferroelectrics /3/ the Hamiltonian can be written in the form

$$H = -2\Omega \sum_r S_r^x - J \sum_{\langle r,r' \rangle} S_r^z S_{r'}^z - \gamma E_0 \sum_r S_r^z, \quad (1)$$

where the summation over r runs over all pseudo-spin positions forming the regular crystallographic lattice. The parameter 2Ω denotes the splitting energy of the ground state for two levels with the tunnelling between them, the coefficient J refers to the pseudo-spin interaction constant and E_0 stands for the external electric field. The parameter γ is a constant assuring proper units for the polarization defined by average value of the fictitious spin S_r^z directed along the axis z . The local polarization is given by

$$P(\tau) = \gamma \langle S_r^z \rangle \quad (2)$$

and the local polarization is a sum over all $P(r)$. The spontaneous polarization corresponds to the polarization given by (2) but calculated for $E_0 = 0$.

The aim of the present paper is to find the distribution $P(r)$ which assures the minimum of the work necessary to produce a fluctuation $L[P(r)]$ calculated under the assumption that the value of the spontaneous polarization at the centre of a fluctuation $P(0)$ is determined as the boundary condition for the obtained solution. This work, as it is well known /2/, is related to the difference between the free energy $F[P(r)]$ found for a system with one fluctuation and the free energy $F(P)$ corresponding to that without fluctuations. Then the variational equation is of the form /2/

$$\sum_{\alpha} \frac{\partial^2}{\partial r_{\alpha}^2} \left(\frac{\partial F[P(r)]}{\partial \left(\frac{\partial^2 P(r)}{\partial r_{\alpha}^2} \right)} \right) - \sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \left(\frac{\partial F[P(r)]}{\partial \left(\frac{\partial P(r)}{\partial r_{\alpha}} \right)} \right) + \frac{\partial F[P(r)]}{\partial P(r)} = 0, \quad (3)$$

where α runs over three axes x, y, z , of the coordinate system.

Taking into account the molecular field approximation we can write the free energy as /4/

$$F[P(r)] = -k_B T \sum_r \ln \left(e^{\frac{\gamma E_r^{\text{eff}}}{2k_B T}} + e^{-\frac{\gamma E_r^{\text{eff}}}{2k_B T}} \right) + 3 \sum_r \langle S_r^z \rangle \sum_{r' \in r} [\langle S_{r'}^z \rangle^{\text{eff}} - \langle S_{r'}^z \rangle], \quad (4)$$

where

$$\gamma E_r^{\text{eff}} = \sqrt{(2\Omega)^2 + \left(\sum_{r' \in r} J \langle S_{r'}^z \rangle^{\text{eff}} + \gamma E_0 \right)^2} \quad (5)$$

and k_B as well as T stand for the Boltzmann's constant and the temperature respectively. Of course, the molecular field approximation leads to the relation $\langle S_r^z \rangle^{\text{eff}} = \langle S_r^z \rangle$ with the average value of pseudo-spin operator calculated in

terms of the pseudo-spin components with respect to the direction of the quantization axis.

Developing $P(r)$ into a series with respect to the lattice constant a we obtain

$$\sum_{r' \in r} P(r') = z P(r) + a^2 \Delta P(r) \quad (6)$$

with the accuracy to the second order terms. Then the variational procedure (3) leads to the equation

$$\Delta P(r) + \frac{z}{a^2} \left[1 - \frac{\sqrt{(\frac{Jz}{2})^2 + (\frac{Jz}{8})^2 (P(r) + \frac{a^2}{z} \Delta P(r) + \frac{J^2}{z^2} E_0)^2}}{\frac{Jz}{2} + \frac{Jz}{2} \sqrt{(\frac{Jz}{2})^2 + (\frac{Jz}{8})^2 (P(r) + \frac{a^2}{z} \Delta P(r) + \frac{J^2}{z^2} E_0)^2}} + \frac{J^2 E_0}{P(r)} \right] P(r) = 0 \quad (7)$$

which describes the behaviour of the polarization inside a fluctuation. The spontaneous polarization satisfies the equation (7) for $E_0 = 0$. In the linear approximation the equation (7) can be reduced then to

$$\Delta P(r) + \frac{z}{a^2} \left[1 - \frac{\frac{Jz}{2}}{\frac{Jz}{2} + \frac{Jz}{2}} \right] P_0(r) = 0, \quad (8)$$

where the relation for the Curie temperature T_C^D

$$\frac{4Jz}{Jz} = \frac{Jz}{k_B T_C^D} \quad (9)$$

is taken into account [1]. We would like to notice here that the Curie temperature T_C^D refers to the temperature in which the spontaneous polarization vanishes in systems when the homogeneity is assumed, i.e., this corresponds to the case of the thermodynamic limit.

The equation (8) is valid for temperatures above the Curie temperature in the region which is the most interesting from the point of view of critical phenomena. Assuming that

the spontaneous polarization is determined as $P(0)$ we can find the distribution of the spontaneous polarization inside a fluctuation above the Curie temperature considered by means of the correlation function for polarization operators at the point r with respect to the centre of fluctuation.

The coefficient

$$\chi^2 = \frac{1}{3} \frac{z}{a^2} \left(\frac{\tanh \Omega / k_B T_C^P}{\tanh \Omega / k_B T} - 1 \right) \quad (10)$$

describes the temperature dependence of the spontaneous polarization behaviour inside a fluctuation. The spatial distribution of $P(r)$ is determined by the equation (8) together with the required boundary conditions given by means of the symmetry for the correlation function $\gamma(\vec{r})$ associated with the polarization distribution, as

$$g(\vec{r}) = \gamma^2 \langle (s^2(0) - \langle s^2(0) \rangle) (s^2(r) - \langle s^2(r) \rangle) \rangle \quad (11)$$

which can be reduced to the form

$$g(\vec{r}) = \langle P(0) \rangle \langle P(r) \rangle \quad (12)$$

in the case of the correlation above the Curie temperature on the molecular field approximation level.

The experimental data for ferroelectrics /5/ confirmed that the symmetry of the correlation function results from the symmetry of the crystallographic lattice. This fact was predicted earlier in connection with the explanation of the behaviour of the scattering intensity in the region of large values for the scattering vectors /2/. For this reason, we assume the symmetry of the simple cubic structure as the boundary condition for eq. (8). Then the solution for $P(r)$ is of the form

$$P(r) = P(0) \exp \left[-\frac{\alpha}{\sqrt{3}} (|x| + |y| + |z|) \right] \quad (13)$$

which leads to the generalized susceptibility expressed as

$$\chi(\vec{q}, \alpha) = \frac{A_0 \alpha^{(3+\eta^*)}}{k_B T \left[\frac{\alpha^2}{3} + q_x^2 \right] \left[\frac{\alpha^2}{3} + q_y^2 \right] \left[\frac{\alpha^2}{3} + q_z^2 \right]} \quad (14)$$

on the basis of the fluctuation dissipation theorem /2/. As it is well known the generalized susceptibility is simply proportional to the cross section for critical scattering. The coefficient A_0 determined by the amplitude $P(0)$ does not depend on temperature while the temperature dependence of $P(0)$ is related to the correlation length ξ^{-1} fitted by the critical index η^{-1} . The correlation length ξ^{-1} can be expressed by the reduced temperature variable in the form of the coefficient κ on the basis of the definition

$$\kappa^{-2} = \kappa_0 \frac{\int |\vec{r}|^2 g(\vec{r}, \kappa) d^3r}{\int g(\vec{r}, \kappa) d^3r} \quad (15)$$

applied by Hanksy and Stanley /6/ in the case of an arbitrary shape of the correlation function. Taking into account the relation (13) we obtained that

$$\kappa = \kappa_0 \xi \quad (16)$$

with $\kappa_0 = 1/\sqrt[3]{12}$. The choice of the coefficient κ_0 assures the correlation length calculated by means of the relation (16) for the Ornstein-Zernike function type to be equivalent to its conventional definition.

The evidence of the crystallographic lattice symmetry appearing in the correlation function can be shown directly from the picture of the measured intensity for the scattered X rays on fluctuations in ferroelectrics /5/. This fact is however independent of the model of ferroelectricity, and therefore we look for other phenomena in the question discussed for the purposes of the present paper based on the pseudo-spin approach to the description of ferroelectric properties. One of them is connected with the appearance of the temperature maximum shift for the scattering intensity which depends on the direction of the crystallographic axis. The position of the scattering maximum put on the temperature axis is determined by the correlation length (16) expressed by the coefficient ξ given by (10) in frames of the model here considered. The qualitative behaviour of the temperature shift with respect to the direction of the scattering vector can be immediately explained by the assumption

of the crystallographic lattice symmetry. Its wave vector for the chosen direction depends on the shape of the parameter α which results from a given theory. In the case of the pseudo-spin model we can compare our results with experimental data /7/. The best fit depends in this case on a properly chosen parameter β which is determined on this way from the critical scattering independently of other methods.

EPR linewidth broadening as a result of a fluctuation

The local fluctuation at the vicinity of the phase transition in ferroelectrics can be investigated by means of the measurements connected with the temperature - dependent linewidth broadening of the paramagnetic resonance line. This broadening is caused by fluctuations in the rotation of the atomic group positions around some crystallographic axis. In perovskites we observe the rotation of the octahedra around a cube diagonal axis so that we can consider the system simple cubic structure formed by the sites treated as symmetry points for the change of octahedra positions.

In the frames of the pseudo-spin model of ferroelectrics the rotation of the octahedra can be represented by the change of the direction of the quantization axis for the pseudo-spin operator. This effect corresponds to the change of the average value of the pseudo-spin component z , i.e., corresponds to a fluctuation in spontaneous polarization. Thus we can characterize in fact the rotation angle correlation for two microscopic angles of the octahedron rotation at two lattice sites with the distance \vec{r} between them as the pseudo-spin component z correlation determined by the function /12/ above the Curie temperature. For the analysis of the experimental effects we confine our considerations to the paraelectric region where the observations are more interesting. Taking into account the expression (13) for the spontaneous polarization distribution we obtain the generalized

susceptibility given by (14). This formula is a starting point for the calculation of the EPR linewidth broadening in the critical region of the temperature where the fluctuations play an essential role bringing an additional contribution to the total linewidth. To isolate the influence of the critical fluctuations on the measured linewidth the background linewidth caused by any other effects should be extracted on the basis of the analysis for the temperature dependence interpolated from the intervals far from the critical interval. Then the deviations from this interpolated behaviour refer to the remaining part of the linewidth which is related to the fluctuations. The expression for the linewidth broadening δH is proportional to the time integral of the correlation function, which can be expressed by the static susceptibility as follows /8/

$$\delta H \sim \kappa_B T \int [\chi(\vec{q}, z)]^2 d^3 q / \int d^3 q, \quad (17)$$

where the integral is taken over the Brillouin zone with the vector $\vec{q}_R = \alpha^{-1}(\pi, \pi, \sqrt{\Delta} \pi)$. The constant Δ describes the anisotropy of the dispersion law. This anisotropy refers to the anisotropic character of interactions and it is not connected with the symmetra of the crystallographic lattice. Its original can be understood qualitatively as the strong coupling between the octahedra inside a plane through the displacement of the common corners as compared with the weak coupling though the octahedra between the planes. This nature of interactions causes that the dependence on the component of \vec{q} parallel to the rotation axis is weaker than that on the other components (c.f. /9/). The integration over \vec{q} is reduced to the case of two dimensional Brillouin zone or, more precisely speaking, to the case of a small part of the three-dimensional Brillouin zone in the direction of z-axis. For this reason the parameters Δ should be much less than unity.

Taking into consideration the expression (14) we obtain

$$(\Gamma \delta H) \sim K - (3 - 2\eta^*) \operatorname{arctg}^2 \frac{\pi}{\kappa \alpha} \left\{ \frac{\operatorname{arctg} \frac{\pi \sqrt{\Delta}}{\kappa \alpha}}{\sqrt{\Delta}} \right\}, \quad (18)$$

where the inverse correlation length is given by (10). Assuming that the phase transition temperature T_c is equal to T_c^D , which is usually treated as a natural feature of homogeneous systems, the relation (18) in the logarithmic scale $\ln(T\delta H)$ as a function of $\ln \epsilon$ with the reduced temperature variable $\epsilon = (T - T_c)/T_c$ represents the almost straight line divergent at T_c . The fit of the proportionality constant allows us to find a very good agreement with experimental data when compared with the curve given by (18) in the temperature interval ($\epsilon = 10^{-1}$, $\epsilon = 10^{-5}$). The behaviour of the formula (18) for the inverse correlation length vanishing at T_c is then the same in fact as that predicted by the conventional, so called fast fluctuation theory, discussed by Schwabl /9/. However, for temperatures very close to the phase transition point ($\epsilon < 10^{-5}$) the fast fluctuation model is no longer valid and the evident discrepancy between the curve given by (18) for $T_c = T_c^D$ and the experimental measurements is observed. The shape of the EPR line-width broadening is usually explained by means of another mechanism, the so-called slow fluctuation theory, responsible for the critical phenomena at the critical region /8/. Of course we should assume then the change of the considered mechanisms near some temperature (about $\epsilon = 10^{-5}$).

In order to explain the behaviour of the EPR line-width broadening in the frames of the same model assumed as the fast fluctuation theory which is useful in much larger interval of temperatures we take into account in this contribution the fact found in our previous paper /1/ that the phase transition point in real samples is shifted in comparison with its value obtained in the case of ideal systems. Then the temperature T_c does not cover with T_c^D but $T_c > T_c^D$ so that $R(T = T_c)$ is different from zero and the formula (18) becomes to be constant when T is tending to T_c . This fact assures the appearance of the rounding in the linewidth broadening close to the phase transition point and simultaneously it does not change its behaviour outside the critical region.

Conclusions

The present paper deals with an individual fluctuation of spontaneous polarisation and its properties in connection with the critical scattering by ferroelectrics as well as with the broadening of the EPR line due to the inhomogeneity of a system. Usually the description in terms of individual fluctuations assumes that the system has all the features as the same for homogeneous one instead of the appearance of a single fluctuation region. In the present paper we took into consideration also the changes in thermodynamic quantities caused by the fact that the total system is a superposition of subsystems embeded in a reservoir. In particular, the shift of the Curie temperature discussed previously /1/ plays a significant role for the assurance of the success in the case of the fast fluctuation theory applied to the explanation of the line-width behaviour in the critical region.

In order to describe the critical scattering effects or the EPR linewidth broadening we have assumed that the decay of the correlation components inside a fluctuation region is of an exponential type. This allowed us to express the measurable quantities by means of the static correlation function which is a subject of the main considerations in this work. The explanation of other, more complicated characteristics of the dynamic behaviour of the spontaneous polarization in ferroelectrics requires deeper analysis of the decay law following from the general considerations in statistical physics /10/. However, it is worth-while to notice here, that the full analysis of the system in which local fluctuations occur cannot be given in frames of rigorous statistical physics without the introduction of these fluctuations "into the system independently of its statistical natures. Thus, the full description of the dynamics in the critical region should be made for a model whose the parameters are determined from the equilibrium conditions for a sample with some number of fluctuations. The state of the considered sample in a given moment is then described by the time-dependent distribution function for the fluctuation.

At the present stage of our theory the influence of the fluctuation distribution on the properties of the individual one was considered only for the static correlation function approximation. We can see that also in this case the results are rather surprised from the conventional point of view since the correlation length is finite at the Curie temperature shifted with respect to the singularity point found directly for the correlation length or the electric susceptibility which is equivalent to it.

In this manner the susceptibility has a maximum at the phase transition point and its shape can be compared with that in the case of diffuse phase transitions. So, we carry out an additional proof that the local fluctuations diffuse phase transitions even if they are of the second order.

REFERENCES

1. Mrygoń B., Rolov B., Wojtczak L., Duszewski J. Fluctuations in ferroelectrics. - Развитие фазовых переходов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1978, с. 34-44.
2. Kocinski J., Wojtczak L. Critical Scattering Theory. An Introduction. PWN-Warszawa, Amsterdam, Oxford, New York, Elsevier Publishing Company, 1978.
3. Novaković L. The Pseudo-spin method in magnetism and ferroelectricity. New York, Pergamon Press, 1975.
4. Тябликов С.В. Методы квантовой теории магнетизма. М., Наука, 1975, 527 с.
5. Przedmojski J., Pura B. X-ray Critical Scattering in BaTiO_3 . - Phys.Lett., 1974, vol. A48, No. 2, pp. 83-84.
6. Hankey A., Stanley H.E. Systematic Application of Generalized Homogeneous Function to Static Scaling, Dynamic Scaling, and Universality. - Phys.Rev.B: Solid State, 1972, vol. 6, No. 9, pp. 3515-3542.
7. Pura B., Przedmojski J. X-Ray Critical Scattering in BaNO_3 . - Phys.Stat.Solidi(b), 1975, vol. 69, No. 1, pp. K37-K39.

8. Von Waldkirch Th., Miller K.A., Berlinger W., Thomas H. Fluctuations and Correlations in SrTiO_3 for $T \gg T_c$. - Phys.Rev.Letters, 1972, vol.28, No.8, pp.503-506. #
9. Schwabl F. Critical Dynamics of SrTiO_3 for $T \gg T_c$. - Phys.Rev.Letters, 1972, vol.28, No.8, pp.500-503.
10. Pak K.N. On the Dynamics of Hydrogen-Bonded Ferroelectrics. - Phys.Stat.Solidi (b), 1976, vol.74, No.2, pp. 673-682.

Л.Войтчек, Б.Мригонь, Е.Душевский, Б.Ролов

СПОНТАННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ВО ФЛУКТУАЦИОННОЙ ОБЛАСТИ

Резюме

Рассматриваются флуктуации спонтанной поляризации в рамках модели псевдоспина для сегнетоэлектриков. Получено уравнение для пространственного распределения поляризации в области флуктуации в приближении молекулярного поля. Распределение связано со статической корреляционной функцией псевдоспина. Найдена корреляционная длина.

The University of Plovdiv "Paisii Hilendarski"
(Plovdiv, Bulgaria)

A SPONTANEOUS CRYOELECTRIC EFFECT IN SINGLE CRYSTALS OF TRIGLYCINE SULPHATE (TGS) PURE AND DOPED

A spontaneous cryoelectret effect (SCE) in single crystals of TGS pure and doped of $K_2Cr_2O_7$ and α -alanine has been reported. A change in pyramid growth of crystal doped of $K_2Cr_2O_7$ in comparison with single crystals pure has been observed.

In different walls of pyramid growth of TGS crystal the SCE is observed. We have investigated the temperature dependence of the pyroelectric current by means of a static method on samples after rejuvenation and heat blow (very quick change in temperature). The samples are at $0^\circ C$ for prolonged time.

INTRODUCTION

A thermoelectret effect /1/, photoelectret effect /2/ and cryoelectret effect /3/ in ferroelectrics single crystals have been observed. A SCE in single crystals of TGS pure and doped of $K_2Cr_2O_7$ and α -alanine has been reported. The samples have been received out of a crystal in (010) plane \perp of ferroelectric axis and other walls of pyramid growth. After rejuvenation and heat blow the samples are under prolonged heating at $0^\circ C$ for a different time. A change in pyramid growth of crystal-doped TGS is observed.

EXPERIMENTAL RESULTS

The samples are received of single crystals of TGS with admixtures of 0,07% $K_2Cr_2O_7$ and 2% α -alanine. After heat blow at different temperatures lower than "Curie point" - T_c , the samples are heated at $0^\circ C$ for different time varying: from 0,5 hours to 30 hours. The temperature of the samples

increases with different heating rate namely, from $0,94^{\circ}\text{C}$ a minute to 3°C a minute. We have investigated the temperature dependence of pyroelectric current by a static method.

Moreover, we have investigated the shape of the domains. Measurements were made with continuous heating at 0°C . We have established the fact that the domain structure depends on the duration of heating at 0°C . The influence of the different time of continuous heating at 0°C created different shapes of domain structure namely: needle, stripe and circle, respectively for (1+6) hours, (6+12) hours and (15+30) hours.

Fig. 1 given for TGS+0,2% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ samples demonstrate the temperature dependence of pyroelectric current which has two maxima. The samples at 40°C after heat blow are put, at 0°C for a different time interval.

We have established the fact that the magnitude of the maxima increases with the increase in the heating duration at 0°C .

It is shown that heating time at 0°C shifts the maximum towards higher temperatures. Moreover, the initial magnitude of pyroelectric current increases (3,4,5-curves) and reaches comparatively large initial magnitude; $I = 24 \cdot 10^{-9}\text{A} + 30 \cdot 10^{-9}\text{A}$, (6,7,8-curves). Fig.2 shows the curves of pyroelectric current of samples cuts in (110) plane of pyramid growth crystal TGS doped of 0,07% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ and heating rate $1,5^{\circ}\text{C}$ a minute. The samples were investigated at 0°C after a heat blow following room temperature. The samples are heated at different times: from 9 hours (1 curve), 18 hours (2 curve) to 30 hours (3 curves). We have observed similar curves of other planes of pyramid growth of crystal. Figure 3 shows the curves which have some anomalies. If the sample after a heat blow following a room temperature is heated at 0°C for 2 hours, after this procedure of heating with heating rate $\alpha = 2^{\circ}\text{C}$ a minute, we have observed wide maximum of approximately 24°C below the temperature axis. If the sample is heated for 15-24 hours after a heat blow from 20°C and after this procedure is heated with heating rate $\alpha = 2^{\circ}\text{C}$ a minute we observe wide maximum approximately $28-30^{\circ}\text{C}$ but above the temperature axis (fig.2). If the sample is heated at 0°C for a short time, less than 1 hour, and after this procedure

the sample is put at 20°C by means of another heat blow and is heated with heating rate $\alpha = 2^{\circ}\text{C}$ a min, then we observe an oscillation with decreasing amplitude of pyroelectric current fig.3 (3 curve).

DISCUSSION

1. In a wide temperature range the polarised charge has been released with various heating rates (from $0,94^{\circ}\text{C}$ a minute to 3°C a minute). The charge has been created during heating at 0°C in samples of TGS pure and doped with $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ and α -alanine.

2. The heat blow and content of the admixtures are responsible for the appearance of big spontaneous electret effect.

3. The curves of pyroelectric current we have observed are below and above temperature axis. Two maxima have been observed (the first one is in ferroelectric phase in wide temperature interval below and above temperature axis, the other one is at Curie point). The appearance of the first maximum has justified our supposition that a relaxation process with a spectrum of relaxation times has been effected.

The probability of the relaxation time of a given kinetic unitsegment being in the interval from τ at $\tau + d\tau$ is equal to $F(\tau)d\tau$ where $F(\tau)$ is the distribution function of relaxation time.

In this case, an approximation, of the relaxation time is:

$$\tau_c = P_c / i_c \approx \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\sigma}, \quad (1)$$

where P_c is the polarisation while i_c is the density of pyroelectric current. We define the polarization by integrating the temperature dependence of the pyroelectric current density - "i" at the finite heating - α

$$P_c = \alpha^{-1} \int_{T_0}^T i dT. \quad (2)$$

The following expression has been obtained for polarization and the density of the thermodepolarization current in the presence of unbroken spectrum of relaxation times in the thermoelectrets /7/ namely:

$$P(T) = P_0 \int_0^{\infty} F(\tau) \exp[-(\alpha\tau_0)^{-1} \int_{T_0}^T e^{-\frac{U}{kT}} dT] d\tau, \quad (3)$$

$$i(T) = -P_0 \int_0^{\infty} \frac{F(\tau)}{\tau} \exp[-(\alpha\tau_0)^{-1} \int_{T_0}^T e^{-\frac{U}{kT}} dT] d\tau. \quad (4)$$

Fig.4 illustrates the temperature dependence of polarization (2) and the relaxation time (1). The increase in the heating time at 0 °C increases the relaxation time and the magnitude of polarization at 30 hours (curves 1;2) - $P_0 = 4,5 \text{ c/m}^2$; $\tau_c = 15 \text{ hours}$.

The investigations of certain authors /4-6/ suggest the existence of dipole and point in the TGS crystals. B.Seliuk /4/ expresses the opinion that polar and dipole defects may cause the electrostatic effects in ferroelectrics. We suppose that the admixtures of $K_2Cr_2O_7$ and α -alanine are included in the crystal grating change pyramid growth,

CONCLUSIONS

1. A spontaneous cryoelectret effect (SCE) has been observed.
2. A SCE in different planes of pyramid growth of TGS pure and doped with admixture of $K_2Cr_2O_7$ and DL- α alanine has been observed.
3. A change in pyramid growth of monocrystal TGS doped in comparison with TGS pure has been observed.
4. An inside electric field shifts the hysteresis loop.
5. A different shape of domain structure has been observed.
6. The heat blow at a definite condition effectively creates oscillation with decreasing amplitude of pyroelectric current.

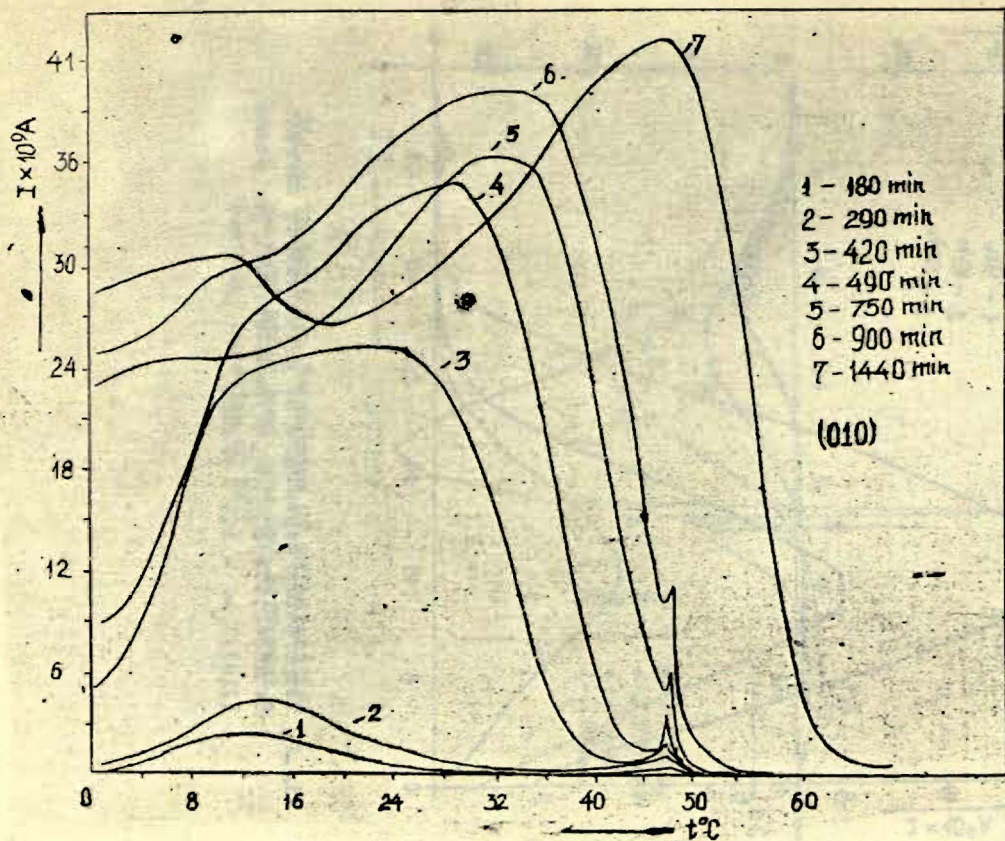


Fig.1. Temperature dependence of pyroelectric current for TGS+0,2% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ after heat blow at 40°C and different heating duration at 0°C , $\alpha = 2^\circ\text{C a min.}$

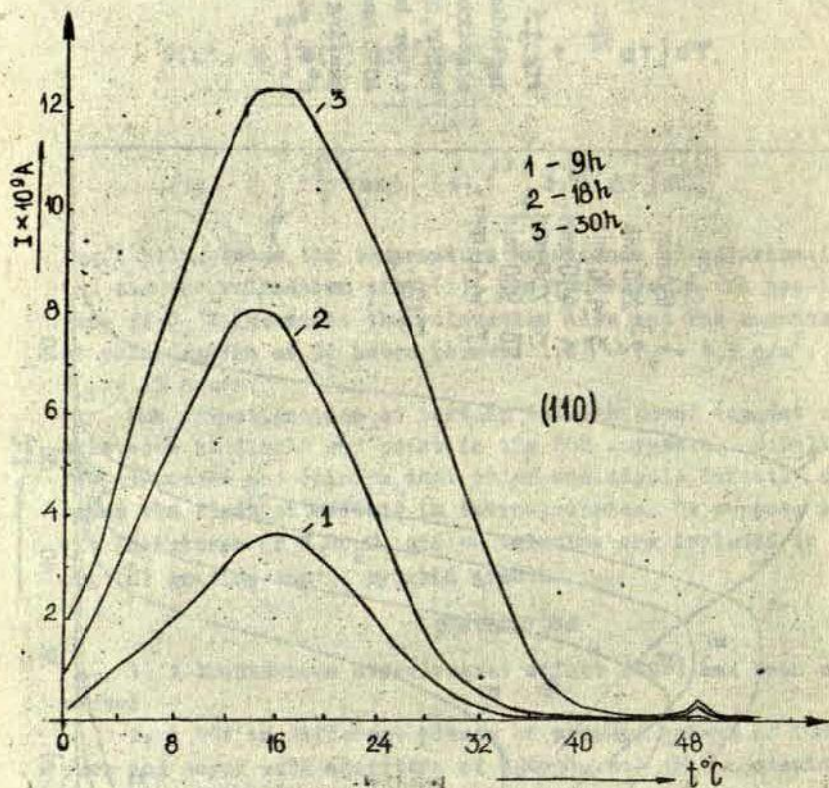


Fig.2. Temperature dependence of pyroelectric current of TGS+0,07% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ of samples cut in plane (110), $\alpha = 1,5^\circ\text{C}$ a min.

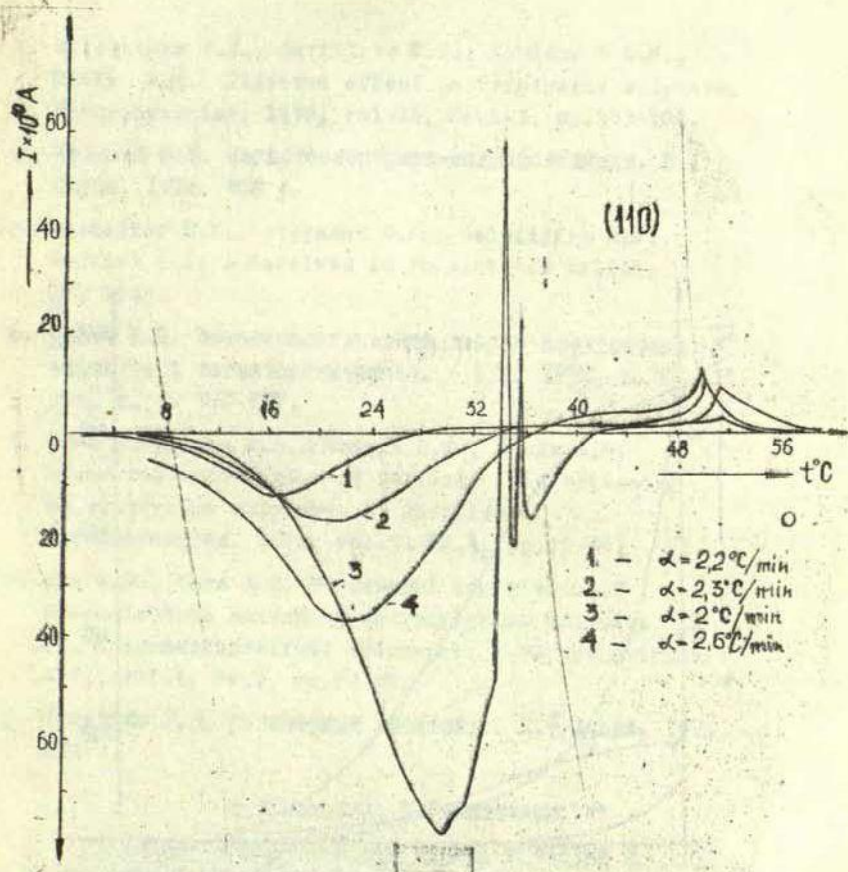


Fig. 3. Temperature dependence of pyroelectric current after heat blow and different heating duration at 0°C .

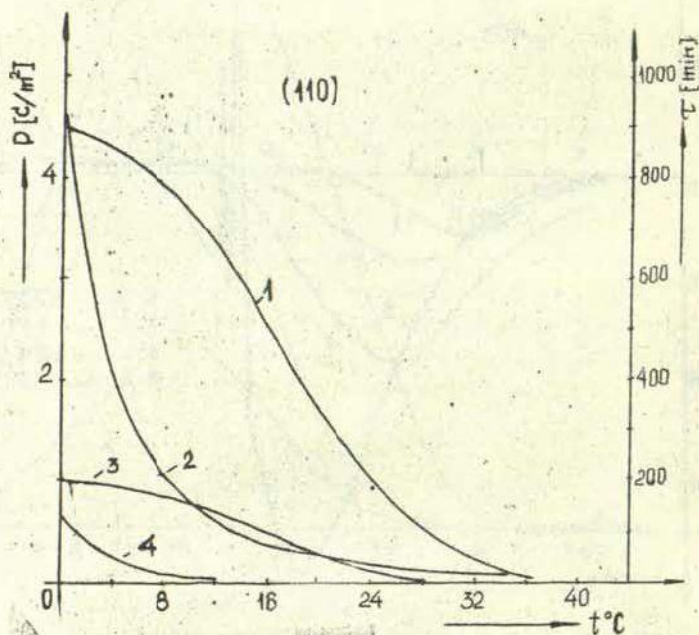


Fig.4. Temperature dependence of polarization (1,3) and relaxation time (2,4).

REFERENCES

1. Milovidova S.D., Gavrilova N.D., Kamicheva L.N., Novik V.K. Electret effect in triglycine sulphate. *Ferroelectrics*, 1978, vol.18, No.1-3, pp.103-104.
2. Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики-полупроводники. М., Наука, 1976. 408 с.
3. Michailov M.P., Stoyanov S.R., Kalaidjiev K.N., Bojanov G.I. - Received in *Phys.status solidi*, IV, 1979.
4. Селюк Б.В. Феноменологическая теория электретных эффектов в сегнетоэлектриках. - *ЖТТ*, 1978, т. 20, вып. 2, с. 570-577.
5. Keve B.T., Bye K.L., Whipps P.W., Annis A.D. Structural inhibition of ferroelectric switching in triglycine sulphate. I. Additives. - *Ferroelectrics*, 1971, vol.3, No.1, pp.39-48.
6. Bye K.L., Keve B.T. Structural inhibition of ferroelectric switching in triglycine sulphate. II. X-irradiation/field treatment. - *Ferroelectrics*, 1972, vol.4, No.2, pp.87-95.
7. Луцкейкин Г.А. Полимерные электреты. М., Химия, 1976. 224 с.

С.Р.Столяков, М.Р.Михайлов

СПОНТАННЫЙ ПИРОЭЛЕКТРЕТНЫЙ ЭФФЕКТ В ЧИСТЫХ И
ОБОГАЩЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА (ТГС)

Резюме

Сообщается об открытии спонтанного пироэлектрического эффекта в чистых и обогащенных кристаллах триглицинсульфата. Проведены исследования температурной зависимости пироэлектрического тока с помощью статического метода.

А.П.Смирнов, В.П.Смирнов

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

РЕАЛЬНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД И СПЕЦИФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Введение

В последнее десятилетие очень интенсивно развиваются исследования по проблеме фазовых переходов (ФП). Особое внимание уделяется попыткам с того доказательства существования ФП различными методами теоретической физики. Центральной темой равновесной статистической физики остается проблема установления и изучения ФП с использованием идей и методов теории гиббсовских состояний, которые являются наиболее адекватной моделью для описания состояний равновесных и бесконечных физических систем. Основной задачей в этих исследованиях представляется создание гипотез, моделей, подходов в рамках термодинамических систем, которые и приводили бы в термодинамическом пределе к "катастрофическим" явлениям, интерпретируемым как неравновесные ФП. Однако уже сейчас ясно, что ценность большинства утверждений о природе и закономерностях неравновесных ФП остается сомнительной до тех пор, пока мы не научимся строго изучать немарковские резервуары и локальные взаимодействия.

Экспериментальная физика на современном этапе развития, рассматривая свою деятельность в основном как опытное подтверждение, в огромном большинстве случаев лишь качественное, выводов теории, не претендуя на установление действительно и несомненно существующих в природе закономерностей, в том числе и закономерностей развития ФП.

Существующее представление о ФП как о "катастрофическом" явлении, как скачкообразном процессе изменения свойств вещества предопределило не только методы теоретического анализа ФП, но и подход к экспериментальному изучению свойств веществ при ФП. Общепринятая модель "скачка" лишила теорию возможности рассматривать собственно ФП, ограничив анализ состояния вещества областью вблизи точки ФП.

Что же дает опыт? Опыт свидетельствует о том, что ФП всегда размыт: изменение состояния вещества, испытывающего ФП, происходит в некотором интервале изменения температуры, давления, магнитного поля и других параметров, которые определяют развитие ФП /1/. Более того, оказалось возможным математически описать изменение состояния в области собственно ФП функцией включения /1/, введенной формально на основе анализа поведения целого ряда физических величин при ФП.

Следует отметить, что функция включения дает наилучшую аппроксимацию опытных данных в области размытия ФП и в существенно большем диапазоне изменения параметров системы, чем это можно обосновать на гиббсовского формализма. Оставалось неясным, что лежит в основе размытия ФП, обеспечивающее столь универсальное поведение веществ в "катастрофическом" состоянии: неоднородность физического состояния и флуктуации, образование зародышей новой фазы и конечность реальных систем или специфические, принципиальные свойства реальных систем, связанные с микроструктурой вещества и определяющие природу ФП и закономерности их развития в реальных ситуациях.

Решению именно этой задачи и посвящены исследования фазовых переходов в различных веществах, подробно изложенные в /2,3/.

Результаты эксперимента

Возможность экспериментально установить общие закономерности развития ФП зависит от выбора объектов и образцов для исследований, выбора физических величин, отражающих изменение состояния вещества при ФП, и точности измерения и контроля исследуемых параметров.

Для изучения изменения состояния вещества в области ФП были избраны такие физические величины, изменение которых представляется сигмоидальной кривой и, как показал анализ в /1/, достаточно хорошо описываются функцией включения. Такое поведение имеют: электросопротивление в сверхпроводниках при разрушении сверхпроводимости температурой, магнитным полем, давлением, током; магнитная восприимчивость в

Ферромагнетиках при ФП в парамагнитное состояние; спонтанная поляризация в сегнетоэлектриках при сегнетоэлектрическом ФП; плотность нормальной компоненты в сверхтекучем гелии с изменением температуры.

Существующая в настоящее время технология изготовления материалов и образцов позволяет иметь столь совершенные для исследований объекты, что в измерениях этих величин точность может быть доведена до 0,1%-0,01%, и при этом еще не достигается проявления неоднородностей.

Нам представлялось, что сначала следует провести прецизионные измерения различных величин при ФП, которые позволяли бы установить общие закономерности в развитии ФП различной природы, и лишь после этого проводить сопоставление с выводами и предположениями различных концепций ФП. Эксперимент действительно обнаружил чрезвычайно много общего в поведении таких величин в области ФП.

1. "Сигмоидальные" кривые в области ФП оказались кусочно-гладкими: во всех исследованных случаях ФП происходит в три стадии.

2. На границах стадий проявляются особенности и в изменении других физических величин, если удается провести измерения с достаточной точностью.

3. На каждой стадии ФП изменение состояния, регистрируемое изменением физической величины сигмоидального вида, может быть представлено в пределах точности прецизионных измерений соотношением одного типа, которое аналогично функции включения

$$\ln \frac{\eta}{1-\eta} = \ln \frac{\eta_i}{1-\eta_i} + \varepsilon_i \left(\frac{D-D_i}{D_i} \right)^{\eta_2}, \quad (1)$$

где η - доля изменения измеряемой величины при значении внешнего параметра D , роль которого могут выполнять температура T , магнитное поле H , давление P , ток I и т.д.; η_i , D_i , ε_i - значения некоторых параметров вещества, определяющих его свойства на каждой стадии, причем для исследованных веществ наблюдается набор $\eta_2 = 1/2, 1, 3/2$.

Таким образом, детальное исследование поведения физических величин сигмоидального вида в области ФП позволяет установить общность в развитии ФП разной природы, найти уни-

версальное соотношение, описывающее с большой точностью состояние системы, которое оказывается и не столь "драматичным" в области ФП.

Проблемы анализа

Получение экспериментальным путем с \bar{c} пой закономерности развития ФП в реальных веществах ставит новые задачи. Представляется, что дальнейшее исследование должно развиваться в трех направлениях.

1. Аксиоматическое доказательство экспериментально установленной закономерности, т.е. вывод соотношения (I) из более общих принципов.

2. Осознание физического содержания, физического смысла соотношения (I).

3. Вывод возможных следствий из соотношения (I).

Решение первого вопроса является, по-видимому, и решением проблемы ФП, если дальнейшие эксперименты покажут, что соотношение (I) отражает закон изменения реальных систем в области ФП. На этом пути стоит целый ряд принципиальных трудностей, поскольку в ФП проявляются законы эволюции реального мира. Поэтому становится чрезвычайно важным выбор исходной модели, тесно связанной с решением фундаментальных вопросов физики: вопроса об эргодической или аналогичных гипотезах, вопроса о физических основаниях закона возрастания энтропии, вопроса о степени применимости моделей идеальных бесконечных систем к моделированию процессов в реальных системах и т.п.

Предварительный анализ показал /3/, что наблюдаемые в опытах закономерности нельзя вывести из существующих представлений о ФП, из общепринятых понятий о свойствах равновесных систем. Поэтому вполне естественно перейти к анализу этого соотношения, чтобы выяснить, какие специфические особенности должна иметь система, подчиняющаяся закономерности вида (I). На этом пути можно выяснить, какие из общеизвестных принципов достаточны для понимания физического смысла соотношения (I) и какие следует отбросить, что находится в противоречии с современным модельным представ-

лениями о ФП, в чем состоит отличие свойств реальных систем от свойств идеальных систем невзаимодействующих частиц, в которых взаимодействие введено в форме учета энергии взаимодействия, какое место занимает ФП в проблеме эволюции реального мира взаимодействующих частиц.

Следует отметить еще одно важное обстоятельство, которое, на наш взгляд, очень существенно при формировании представлений общего характера. В настоящее время в научном исследовании широко используется принцип редукционизма, суть которого сводится к познанию сложного через расчленение сложного на составные части, простые части, которые и становятся предметом изучения. Исследования в предельно простых условиях физического эксперимента обеспечили возможность заложить фундамент познания, создать отправные точки логических построений, принципы, понятия для последующих поисков пути от простого к сложному. Задача познания сложного, которое не является простой суммой его частей, требует своего обращения, отталкиваясь от редукционистских исследований, полностью ассимилируя и критически используя их достижения при поиске правильного пути к познанию общих закономерностей. Но это означает, другими словами, что в общем должны органически входить проявления частных, и в частных свойствах, с другой стороны, должны найти отражение особенности общих закономерностей. Это бесспорное утверждение диалектики значительно упрощает осознание физического содержания соотношения (I), поскольку позволяет апеллировать к общеизвестным и бесспорным фактам, входящим в круг анализируемых явлений, проверять объективность обобщений на достоверности частных проявлений. Общее — в частном и частное — в общем — этот тезис должен быть основным ключом в логических построениях и умозаключениях при раскрытии физической природы общих закономерностей развития ФП, установленных в прецизионных измерениях физических свойств реальных веществ в области ФП различного типа.

Аналогичным должен быть и подход к анализу возможных следствий из соотношения (I), которые могут отражать специфические свойства реальных систем взаимодействующих частиц.

Структура закономерности фазовых переходов

Соотношение (I) описывает — в пределах точности эксперимента — изменение физических величин сигмоидального вида, избранных для характеристики состояния вещества при ФП. Поэтому анализ структуры наблюдаемых закономерностей будет касаться практически всего диапазона изменения изучаемых свойств вещества. Попытаемся увидеть специфику свойств систем, для которых определенный класс характеристик подчиняется универсальным соотношениям, не прибегая к предположениям и ограничениям, обратимся лишь к тому, что очевидно вытекает из уравнения (I) и опыта. Общеизвестно, четко установленные из опыта свойства и характеристики вещества могут служить для анализа общих закономерностей, для понимания физической природы причинно-следственных связей, в то время как общие закономерности позволяют общих позиций глубже понять физику явлений, специфику процессов в реальных системах.

1. Соотношение (I) констатирует: если реальная система с параметрами ϵ_i и η_i находится в стационарном состоянии, характеризуемом функцией состояния η_i , при внешнем воздействии, факторе D_i , то при изменении этого фактора до величины D в системе возникнет такое изменение функции состояния до величины η_i , при котором состояние системы вновь будет стационарным. В такой формулировке полученная из опыта закономерность развития ФП представляется как математическая запись принципа Ле Шателье-Брауна для реальных систем в области ФП.

2. Соотношение (I) дает описание изменения состояния веществ во всей области ФП. Поэтому его можно рассматривать как уравнение эволюции реальных систем в пространстве состояний при ФП.

3. Изменение состояния при ФП происходит вследствие изменения внешних параметров, внешнего воздействия, в качестве которого выступают температура T , магнитное поле H , давление P , электрический ток I , электрическое поле E и т.д. Температура входит как полевой параметр. Это дает основания представлять температуру прежде всего как силовую

характеристику электромагнитного поля излучения с определенным спектром частот. Хорошо известно /4/, что температура является определяющим параметром спектра электромагнитного излучения абсолютно черного тела. С другой стороны, при анализе взаимодействия электромагнитной волны с веществом используются такие силовые характеристики как напряженность H магнитной или E электрической составляющих электромагнитного поля в волне /5/. Опыт свидетельствует, что и для характеристики действия спектра изотропного электромагнитного излучения на вещество может использоваться силовая характеристика спектра излучения, роль которой выполняет температура.

4. Роль обобщенной функции состояния реальных систем в области ФП играет η - мера изменения физических величин определенного класса, функция включения /1/. В сверхпроводниках и в жидком гелии η определяет долю частиц, составляющих нормальную компоненту системы, в ферромагнетиках и сегнетоэлектриках - меру деполяризации исследуемой системы. Одновременно $1-\eta$ определяет долю частиц, составляющих долю сверхтекучей, сверхпроводящей и поляризованной компоненты соответственно. Это дает основания рассматривать исследованные системы при анализе состояния как бы состоящими из двух подсистем: подсистемы основного состояния (ПОС) с мерой $1-\eta$ и подсистемы возбужденных состояний (ПВС) с мерой η . При сохранении числа частиц в системе изменение внешних факторов приводит к изменению заполнения этих подсистем, изменению соотношения чисел частиц в подсистемах.

5. Из соотношения (1) следует, что ПОС может быть полностью заполненной только при $T=0$, а ПВС при некоторой $T=T_K$. В промежутке между этими значениями определенное соотношение заполнений подсистем, т.е. стационарное состояние, поддерживается за счет постоянства внешних силовых параметров. Иными словами, для анализа состояния реальных систем при ФП целесообразно рассматривать наряду с системой частиц и систему полевых параметров, определяющих меру воздействия на неё. Система взаимодействующих частиц в реальных ситуациях является открытой по отношению к силовым воздействиям полевого характера.

6. Проявление закономерности между состоянием частиц, которое характеризуется мерой заполнения ПВС и ПОС, и мерой внешнего воздействия полевого характера на систему частиц, означает установление опытным путем причинно-следственной связи между двумя компонентами современной модели реальности: волна - частица. Действие волновой природы выступает в качестве активного начала - причины, реакция системы частиц, изменение меры заполнения ПОС и ПВС - следствие.

7. Опыт обнаруживает многостадийность в развитии ФП, которую можно рассматривать как отражение структуры подсистемы основного состояния, разрушаемой по мере увеличения внешнего воздействия. Принципы организации структуры в системе многих частиц можно усмотреть в работах В.Паули /6/ и Э.Ферми /7/. Общепринято, что для электронов принцип запрета автоматически вступает в действие только тогда, когда волновые пакеты электронов перекрываются, т.е. когда возможность совпадения их в одной точке заранее (уже без учета класса симметрии) не исключается. Но это означает, что в реальных системах, состоящих из многих атомов, всегда необходимо учитывать это обстоятельство и принять во внимание, что состояния атомов всегда должны отличаться друг от друга в меру различия состояний, диктуемых принципом запрета для электронов, независимо от числа электронов в атоме.

Таким образом, если состояние атома в системе из многих атомов характеризовать набором квантовых чисел

$$S_1 + S_2 + \dots + S_k = S, \quad (2)$$

то во всем множестве атомов существует не более одного атома с заданными квантовыми числами. Каждое из главных квантовых чисел, определяющих набор /2/, может реализоваться многими путями, количество которых отвечает числу решений уравнения /2/:

$$Q_s = C_s^S + k - 1. \quad (3)$$

Следовательно, в системе из большого числа атомов с каждым значением главного квантового числа S может существовать

не более Q_0 атомов, и при абсолютном нуле температуры атомы системы образуют своего рода оболочечную структуру, обнаруживая известную аналогию с оболочечным расположением электронов в атоме со многими электронами /7/. Эти оболочки, по-видимому, и определяют структуру ПОС. Число их в реальной системе чрезвычайно велико, и при ФП проявляются "оболочки" с большими значениями Q_0 , "опустошение" каждой из которых и определяет стадию в развитии ФП.

8. При таком рассмотрении многочастичной системы каждый атом в силу тождественности, неразличимости частиц, может находиться в любом состоянии из любого набора квантовых чисел. Сохраняется лишь иерархия состояний из-за наложения принципа запрета на электроны и, соответственно, на атомы, которым эти электроны принадлежат. Это обстоятельство и определяет флуктуационную картину распределения частиц по состояниям в многочастичной системе.

9. Чтобы представить, почему температура не размазывает проявление в опыте оболочечности в структуре ПОС (ср. действие температуры на состояние системы в модели фононов /8/), проследим за эволюцией состояний в оболочечной системе многоэлектронного атома, поведение которого в поле излучения хорошо известно /6/.

При действии излучения с энергией $h\nu$, достаточной для ионизации электрона с одной из внутренних оболочек, возникнут две подсистемы: электрон в возбужденном состоянии и остов с отсутствующим на внутренней орбите электроном, дыркой внутри остова, которая через короткое время будет заполнена электроном с одной из орбит, допустим - с верхней. Возникнет новое состояние остова, сопровождающееся излучением $h\nu_0$, с дыркой наверху. Далее произойдет релаксация возбужденного электрона с излучением энергии $h\nu_2$, и атом перейдет в основное состояние. Воздействие излучения на атом приводит к следующей последовательности состояний атома:

а) $A + h\nu$, б) $A_0 + e$, в) $A^0 + e + h\nu_1$, г) $A + h\nu_1 + h\nu_2$.

В процессе эволюции возбужденных состояний наиболее долгоживущим будет состояние "в", и поэтому в целом ряде явлений будут проявляться свойства, характерные именно для это-

го состояния, которое возникло в результате стремления остова к минимуму потенциальной энергии, проявления взаимодействия между электронами.

При непрерывном воздействии спектра излучения на большое число таких атомов в результате поглощения фотонов и обмена энергией между электронами в различных состояниях произойдет образование ПЭС электронов и ПОС остова и установится стационарное состояние системы таких атомов в поле излучения. Четкое разделение на две подсистемы - возбужденных электронов и остовов-ионов с дыркой наверху - будет сохраняться и при увеличении температуры излучения, которое приведет к увеличению степени ионизации атомов.

Таким образом, в определенном классе исследований повышение температуры будет регистрироваться как уменьшение числа электронов в остове иона за счет опустошения состояний сверху, как постепенное уменьшение заполнения ПОС и пополнения за этот счет системы ПЭС.

Аналогичное поведение можно ожидать и для любой многочастичной системы из атомов в поле излучения, поскольку речь идет о самых общих свойствах и реакциях, присущих всем системам из взаимодействующих частиц, а именно: о представимости любой системы взаимодействующих частиц в поле внешнего воздействия в виде двух подсистем и проявление в одной из подсистем (ПОС) опустошения состояний "сверху" по мере увеличения внешнего воздействия. Таким образом, в определенном классе физических величин проявится четкая граница структуры состояний ПЭС и ПОС как следствие стремления системы взаимодействующих частиц к минимуму потенциальной энергии и обмена энергией между электронными состояниями.

Ю. Следует обратить внимание на общеизвестный факт переработки спектра падающего излучения в спектр излучения исследуемого тела. Это свидетельствует о том, что взаимодействие приводит к обмену энергией не только между состояниями внутри системы, но и к обмену энергией со внешней средой, т.е. с системой внешнего воздействия. В стационарном состоянии при некоторой температуре T всегда существует равенство потоков энергии от термостата к системе и

от системы к термостату, но эти потоки **качественно различны**: Это принципиальный факт, свидетельствующий о том, что для поддержания состояния с определенной температурой T требуется непрерывное восстановление термостатом спектра внешнего воздействия, который перерабатывается многочастичной системой в спектр другого типа. И никакая пассивная оболочка (белый или зеркальный экран, адиабатический экран и т.п.) не в состоянии обеспечить постоянство внешних воздействий, т.е. служить термостатом. Таким образом, реальное стационарное состояние в принципе отличается от равновесного, принятого в термодинамике и статистической физике для модельного описания поведения многочастичной системы при постоянной температуре.

11. Еще одна сторона этого факта: в элементарном акте взаимодействия излучения с веществом процесс является **необратимым**. И действительно: система из возбужденного состояния обязательно перейдет спонтанно в невозбужденное состояние с испусканием излучения, которое в прежнем качестве никогда не вернется в систему.

12. Перерабатывая необратимо падающее излучение, реальная система взаимодействующих частиц всегда **диссипативна**. Это обстоятельство требует с необходимостью рассматривать реальную систему как совокупность источника поля и механической системы взаимодействующих частиц. Эта модель является общей для рассмотрения процессов в реальных системах, так как в её основе лежат общие свойства системы взаимодействующих частиц в поле излучения.

13. В стационарном состоянии непрерывно происходит не только обмен энергией между состояниями и с внешней средой (термостатом), но и обмен частицами между состояниями. Переход электрона или атома из одного состояния в другое и возвращение обратно, но уже в иные состояния, и означает обмен частицами между этими состояниями, хотя эти частицы тождественны и неразличимы. Убеждают в этом и результаты исследований реальных систем методом меченых атомов /9/. В более общем случае открытых систем стационарное состояние при ФП реализуется при непрерывном обмене энергией и частицами, веществом как внутри системы, так и системы со

внешней средой и термостатом. Обмен энергией и частицами, веществом - специфика, способ существования возбужденных состояний реальной системы взаимодействующих частиц.

14. Такой подход к рассмотрению взаимодействия излучения с многочастичной системой подсказывает и возможность представления описания поведения такой системы в поле излучения.

Поток фотонов встречает систему как набор частиц, распределенных, благодаря принципу запрета, в оболочечную структуру связанных состояний, т.е. Q_{s_1} состояний, характеризуемых квантовым числом S_1 (оболочка S_1), Q_{s_2} состояний с квантовым числом S_2 и т.д. Любой из атомов системы может находиться в любом состоянии. Под действием потока излучения из N атомов вещества n атомов находятся в возбужденном состоянии определяя ПЭС, другая часть, $N-n$ атомов - в основном состоянии, определяя ПОС. Число способов, которым внешний поток фотонов может непрерывно поддерживать такое состояние (n - в возбужденном, а $N-n$ в основном, или n состояний в ПОС свободно, а $N-n$ состояний занято) выражается как

$$P = \frac{N!}{n!(N-n)!} \approx \frac{N^N}{n^n (N-n)^{N-n}} = \frac{N^n N^{N-n}}{n^n (N-n)^{N-n}} \quad (4)$$

Если мера опустошенных состояний в ПОС $\frac{n}{N} = \eta$, а мера занятых $\frac{N-n}{N} = 1-\eta$, то

$$P \approx \left\{ \frac{1}{\eta^\eta} \frac{1}{(1-\eta)^{1-\eta}} \right\}^N \quad (5)$$

Такое стационарное состояние многочастичной системы в поле излучения можно характеризовать логарифмом числа способов, которым это состояние было реализовано (в расчете на одну частицу):

$$-\frac{1}{N} \ln P \approx \eta \ln \eta + (1-\eta) \ln (1-\eta) \quad (6)$$

В силу оболочечности структуры состояний, функциональную зависимость изменения состояния системы от изменения

потока излучения будем искать лишь в интервале тех состояний, в котором происходит опустошение i -й оболочки. Если изменение внешних воздействий от T_i до T характеризуется некоторой функцией, то изменение логарифма числа способов при изменении состояния системы будет определяться производной от (6), при условии, что при $T = T_i$ это изменение таково, что в ПЭС находится η_i доля всех частиц, а в ПОС - $1 - \eta_i$ всех частиц:

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \ln P = \ln \frac{\eta}{1-\eta} = \ln \frac{\eta_i}{1-\eta_i} + f(T-T_i). \quad (7)$$

15. Опыт показал, что изменение внешних воздействий при изменении стационарного состояния системы оказывается универсальной функцией меры изменения силовых параметров внешнего воздействия и имеет вид:

$$f(T-T_i) = \epsilon_i \left(\frac{T-T_i}{T_i} \right)^2. \quad (8)$$

Если в стационарном состоянии источник внешнего воздействия непрерывно совершает работу для поддержания стационарности диссипативной реальной системы, то при изменении состояния источником внешних воздействий совершается работа на изменение состояния системы, и универсальная функция (8) определяет величину этой работы в каждом элементарном акте изменения состояния, т.е. при переходе одной частицы из ПОС в ПЭС. Выраженная через меру силового воздействия и характеристики системы, эта работа определяет энергию связи этой частицы в ПОС. При таком подходе к анализу процессов в реальной системе универсальная функция (8) дает представление о структуре энергетических связей в реальном веществе.

16. При $T = T_i$ значение этой энергии связи, как следует из (I), равно в относительных единицах:

$$\ln \frac{\eta_i}{1-\eta_i}. \quad (9)$$

Таким образом, соотношение (I) представляется математической записью закона сохранения энергии, выполняющемся в каждом элементарном акте изменения состояния системы при ФП.

17. Поскольку $N\eta$ - это значения при последовательности натурального ряда чисел, то η , а вместе с ней и $\ln \frac{\eta}{1-\eta}$, представляют последовательность дискретных значений. В этом нашло отражение использование принципа запрета при рассмотрении энергетической структуры системы из атомов. В этом аспекте поведение системы во всей области ФП определяется дискретностью состояний.

18. Если температура отражает силовую характеристику электромагнитного поля излучения с определенным спектром частот, то соотношение (1), представленное в иной записи, можно трактовать как математическую запись третьего закона И. Ньютона: в применении к динамическому равновесию между непрерывно существующим силовым воздействием со стороны электромагнитного поля излучения и реакцией системы взаимодействующих частиц, стремящихся благодаря взаимодействию друг с другом перейти в подсистему основного состояния:

$$\left\{ \frac{1}{\varepsilon_i} \left(\ln \frac{\eta}{1-\eta} - \ln \frac{\eta_i}{1-\eta_i} \right) \right\}^{\frac{1}{n}} = \frac{T-T_i}{T_i} = \tau. \quad (10)$$

Правая часть соотношения (10) определяет меру изменения силового воздействия на систему со стороны электромагнитного поля излучения, левая часть - меру изменения реакции самой системы при изменении ее состояния под воздействием излучения.

19. Эволюция системы в области ФП идет по линии ФП, уравнение которой можно получить из соотношения (1):

$$\eta = \frac{1}{1 + \exp \left\{ - \ln \frac{\eta_i}{1-\eta_i} - \varepsilon_i \tau^n \right\}}. \quad (11)$$

Это уравнение одновременно характеризует и меру заполнения ПВС в процессе развития ФП.

Аналогичным образом из соотношения (1) может быть получена и характеристика меры опустошения ПОС при ФП вещества:

$$1-\eta = \frac{\exp \left\{ - \ln \frac{\eta_i}{1-\eta_i} - \varepsilon_i \tau^n \right\}}{1 + \exp \left\{ - \ln \frac{\eta_i}{1-\eta_i} - \varepsilon_i \tau^n \right\}}. \quad (12)$$

20. В рамках предлагаемого рассмотрения легко может быть определена и плотность состояний, т.е. число частиц, приходящаяся на определенный интервал значений силовых взаимодействий в веществе. Поскольку в стационарном состоянии проявляется четкая граница между ПВС и ПОС в шкале силовых связей, то изменение числа в одной из подсистем на интервале изменения силовых воздействий и отразит таким образом определенную плотность состояний, которая относится к структуре ПОС в рассматриваемом интервале ФП,

$$\frac{d\eta}{d\tau} = n \varepsilon_i \tau^{n-1} \eta (1-\eta). \quad (13)$$

21. Стационарное состояние, как показал опыт, можно характеризовать соотношением мер заполнения ПВС и ПОС:

$$c = \frac{\eta}{1-\eta} \quad \text{и} \quad c_i = \frac{\eta_i}{1-\eta_i}. \quad (14)$$

Если $c/c_i = \alpha_i$, то соотношение (I) может быть представлено в иной форме записи:

$$\ln \alpha_i = \varepsilon_i \tau^n. \quad (15)$$

Рассматривая это соотношение как математическую запись закона сохранения энергии в каждом элементарном акте изменения состояния, представляется возможным соотношение (15) трактовать как уравнение "красных границ фотоэффекта", который заключается в переводе частицы под действием электромагнитного поля излучения из связанного состояния в ПОС в возбужденное состояние в ПВС.

22. Соотношение (15) содержит характеристику энергии связи частицы в ПОС, и силовую характеристику внешнего воздействия, которой оказалось достаточно для разрыва связи частицы в коллективе системы взаимодействующих частиц, связи, которая имеет не только энергетическую, но и силовую характеристику. Это означает, что опыт дает соотношение между энергетическими и силовыми характеристиками частиц в веществе в той области состояний, которые проявляются при ФП. Иными словами, соотношение (15) дает функцио-

нальную связь между потенциалом и градиентом потенциала, определяющими состояние частиц для каждой оболочки, которые и определяют энергетическую структуру ПОС. Учитывая сказанное, соотношение (15) можно представить как запись соотношения между энергией связи и силы частицы в соответствующем состоянии:

$$\epsilon = \delta_i \tau^{n_i} \quad (16)$$

23. Проявление универсальной связи между энергией связи и силой связи частиц в различных состояниях при ФП различной природы наводит на мысль о возможности описания взаимодействия в системе частиц в форме установления соотношения между потенциалом взаимодействия и его градиентом в месте нахождения частиц.

24. Из этих же соображений можно полагать, что значения показателя n_i отражают пространственную структуру связей: $n_i = 1/2$ - одномерная, $n_i = 1$ - двумерная, $n_i = 3/2$ - трехмерная.

25. Нам представляется, что трехмерность пространства, в котором проявляются свойства вещества, и может быть объяснена универсальная связь вида (16), отражающая и универсальность вида потенциала, которым можно описывать взаимодействие в области ФП для веществ разной природы.

26. Легко видеть, что таким универсальным фундаментальным потенциалом оказывается потенциал кулоновского вида, для которого будет справедливо соотношение (16) для трех возможных пространственных расположений частиц: одномерном, двумерном (по окружности от центральной частицы) и трехмерном (по поверхности сферы относительно частицы в центре).

27. Есть основания полагать, что соотношение (1) описывает изменение состояния реальных систем в области существенно более широкой, нежели область ФП. И действительно, в исследованных системах в области ФП происходит изменение изучаемых физических характеристик вещества, и было бы крайне удивительно, что оставшаяся незначительная доля в изменении характеристики вещества потребует для описания иного универсального соотношения. Имеющиеся к настоящему времени

В литературе исследования всеяют надежду на справедливость этого утверждения /10,11,12/.

28. Функциональная зависимость плотности состояний в шкале силовых связей отражает принцип подобия, часто используемый для описания развития систем, но отличающийся тем, что учитывает конечность рассматриваемых систем в форме учета исходного материала, за счет которого и идет образование новой фазы. По этой причине этот принцип и был назван принципом генетического подобия /3/.

29. Как показано в работах Б.Н.Ролова /1,13,14/, с помощью функции состояния η (функции включения) можно определить и другие физические величины, характеризующие поведение реальных систем. Полное число параметров, определяющих состояние реальной системы взаимодействующих частиц, всего четыре: η_i , δ_i , D_i , n . Параметры, характеризующие i -ю оболочку, связаны с соответствующими параметрами других оболочек соотношениями комбинаторного типа.

30. Нам представляется, что ФП отражает лишь несколько стадий в многостадийном процессе эволюции реальных систем, качественно по природе процесса не отличаясь от характера изменения состояния вне области ФП.

Предлагаемая трактовка экспериментальных данных по прецизионному исследованию развития ФП основывается на анализе предельно общих свойств, характеристик реальных веществ, которые на настоящем этапе развития физики уже стали очевидными. Несомненно, что в основе подхода лежит убежденность в единстве мира и его законов, постижение которых должно идти через тщательное изучение поведения реальных систем. Привлечение очевидных истин в процессе осознания физического содержания в экспериментально наблюдаемых общих закономерностях развития ФП различной природы представляет единственный надежный путь в установлении общности наблюдаемых закономерностей, в выявлении закона, который по своей сути должен быть столь общим, чтобы проявляться в частностях, в очевидных и твердо установленных свойствах реальных веществ, а эти частные свойства, в свою очередь, найти отражение в обобщенных соотношениях, даваемых законом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. Рига, Винатне, 1972, 311 с.
2. Смирнов А.П. Общие закономерности развития фазовых переходов. - В кн.: Размытые фазовые переходы, Рига, ЛГУ им.П. Стучки, 1978, с.3-28.
3. Смирнов А.П., Смирнов В.П. Фазовый переход в реальных системах. - В кн.: Размытые фазовые переходы, Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1978, с.29-41.
4. Планк М. Избранные труды. М., Наука, 1975. 758 с.
5. Зоммерфельд А. Электродинамика. М., ИЛ, 1958. 501 с.
6. Паули В. Труды по квантовой теории. Квантовая теория. Общие принципы волновой механики. М., Наука, 1975, с.352-528.
7. Ферми Э. О квантовании идеального одноатомного газа. Научные труды. М., Наука, 1971, т.1, с.203-213.
8. Maradudin A.A., Montroll E.W., Weiss G.H. Theory of dynamics in the harmonic approximation. - Solid State Physics, Suppl.3, Academic Press, New York and London, 1963. 319 p.
9. Муромцев В.И., Соловьёв С.П., Веневцев Ю.Н. Обнаружение идентичной подсистемы энергетических уровней в веществах разной природы. - Докл.АН СССР, 1976, т.227, с.1405-1408.
10. Веневцев Ю.Н., Муромцев В.И., Соловьёв С.П. Обнаружение универсальной системы энергетических уровней, дискретной системы особых температурных точек и их корреляции. - В кн.: Физика и химия твердого тела. НИФХИ им. Л.Я.Карпова. М., 1976, вып.8, с.4-52.
11. Богатко В.В., Веневцев Ю.Н., Муромцев В.И., Соловьёв С.П. Обнаружение особых температурных точек в SrTiO_3 . - В кн.: Физика и химия твердого тела. НИФХИ им. Л.Я.Карпова, 1978, вып.9, с.19-22.
12. Pietraszko A., Shuvalov L.A. X-Ray study of the thermal expansion of the crystals of $\text{KH}_2(\text{SO}_4)$ and CdNb_2O_7 . - Abstracts of the fourth international meeting on ferroelectricity. IMF-4, Leningrad, USSR, September 18-23, 1977, Nauka, 1977, с.134.

13. Ролов Б.Н., Романовский Т.Б. Размытые фазовые переходы в конденсированных системах. - В кн.: Размытые фазовые переходы. Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1970, вып. I, с.13-17.
14. Ролов Б.Н., Романовский Т.Б. Кинетика и релаксация в области размытого сегнетоэлектрического фазового перехода. - В кн.: Размытые фазовые переходы. Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1970, вып. I, с.72-79.

ВОЗМОЖНОСТЬ СУЩЕСТВОВАНИЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ
 В СЕГНЕТОФЕРРОМАГНИТНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Рассмотрим поведение системы, обладающей тремя параметрами упорядочения. В качестве примера такого кристалла может служить сегнетоферромагнетик, обладающий при низких температурах сверхпроводящими свойствами. Термодинамический потенциал такой системы можно представить по аналогии с сегнетоферромагнитными кристаллами /1/ или общим случаем систем с двумя параметрами упорядочения (например, сверхпроводимость в ферромагнетиках или сегнетоэлектриках /2/). Учитывая, что в данном случае имеются два обычных параметра упорядочения (намагниченность X и поляризация Y) и один дополнительный - характеризующий плотность сверхпроводящих электронов n_s (обозначим этот параметр через Z , причем $n_s = Z^2$). В результате получаем

$$\Phi = \Phi_0 + A_x X^2 + \frac{1}{2} B_x X^4 + A_y Y^2 + \frac{1}{2} B_y Y^4 + A_z Z^2 + \frac{1}{2} B_z Z^4 + D_{xy} X^2 Y^2 + D_{yz} Y^2 Z^2 + D_{zx} Z^2 X^2, \quad (I)$$

где Φ_0 - термодинамический потенциал системы в парафазе, A_i и B_i - коэффициенты термодинамического разложения, D_{ij} - коэффициенты взаимодействия между подсистемами i и j . В случае отсутствия взаимодействия между подсистемами, система распадается на три независимые подсистемы. Для простоты анализа предположено, что в этом случае в системах будет наблюдаться фазовый переход (ФП) второго рода (ФП II). В случае ФП первого рода (ФП I), в разложении (I) необходимо учитывать более высокие степени разложения по параметрам упорядочения. Предположение о характере ФП II позволяет оценить поведение отдельных коэффициентов термодинамического разложения.

$$B_x > 0, B_y > 0, B_z > 0, A_x = A'_{ox}(T - T_0^x), A_y = A'_{oy}(T - T_0^y), A_z = A'_{oz}(T - T_0^z), \quad (2)$$

где величина A'_{oj} связана с постоянной Кюри-Вейсса j -ой подсистемы $C_w^{(j)} = \frac{2\pi}{A'_{oj}}$, а T_0^j - температура ФП j -ой подсистемы.

отемы в случае отсутствия взаимодействия между подсистемами. Предположим, что

$$T_0^x > T_0^y > T_0^z. \quad (3)$$

Поведение параметров упорядочения определяется из условий экстремальности термодинамического потенциала

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{\partial \Phi}{\partial y} = \frac{\partial \Phi}{\partial z} = 0, \quad (4)$$

что приводит с учетом (1) к следующей системе уравнений

$$\begin{cases} x[A_x + B_x x^2 + (D_{xy} y^2 + D_{zx} z^2)] = 0 \\ y[A_y + B_y y^2 + (D_{yz} z^2 + D_{xy} x^2)] = 0, \\ z[A_z + B_z z^2 + (D_{zx} x^2 + D_{yz} y^2)] = 0. \end{cases} \quad (5)$$

Отсюда получаем четыре температурных интервала, где параметры упорядочения ведут себя следующим образом:

- 1) парафаза $x = y = z = 0$, $T > \bar{T}_0^x$,
- 2) частичное упорядочение $x \neq 0$, $y = z = 0$, $\bar{T}_0^x > T > \bar{T}_0^y$,
- 3) преобладающее упорядочение $x \neq 0$, $y \neq 0$, $z = 0$, $\bar{T}_0^y > T > \bar{T}_0^z$,
- 4) полное упорядочение $x \neq 0$, $y \neq 0$, $z \neq 0$, $T < \bar{T}_0^z$,

где \bar{T}_0^j — температура ОП j -й подсистемы с учетом взаимодействия между подсистемами. Учитывая систему (5), аналитическую зависимость параметров упорядочения можно представить для соответствующих фаз следующим образом:

- 1) $x^2 = y^2 = z^2 = 0$,
- 2) $x^2 = -\frac{A_x}{B_x}$, $y^2 = z^2 = 0$,
- 3) $x^2 = \frac{A_y D_{xy} - A_x B_y}{B_x B_y - D_{xy}^2}$, $y^2 = \frac{A_x D_{xy} - A_y B_x}{B_x B_y - D_{xy}^2}$, $z^2 = 0$,
- 4) $x^2 = \frac{(A_x B_z - A_z D_{zx})(B_y B_z - D_{yz}^2) - (D_{xy} B_z - D_{yz} D_{zx})(A_y B_z - A_z D_{yz})}{(B_x B_z - D_{zx}^2)(B_y B_z - D_{yz}^2) - (D_{xy} B_z - D_{yz} D_{zx})^2}$,

$$U^2 = \frac{(A_x B_z - A_z D_{zx})(D_{xy} B_z - D_{zx} D_{yz}) - (B_x B_z - D_{zx}^2)(A_y B_z - A_z D_{yz})}{(D_{xy} B_z - D_{yz} D_{zx})^2 - (B_x B_z - D_{zx}^2)(B_y B_z - D_{yz}^2)}$$

$$Z^2 = \frac{(A_y D_{yz} - A_z B_y)(B_x D_{yz} - D_{zx} D_{xy}) - (D_{xy} D_{yz} - D_{zx} B_y)(A_x D_{yz} - A_z D_{xy})}{(D_{yz}^2 - B_y B_z)(B_x D_{yz} - D_{zx} D_{xy}) - (D_{xy} D_{yz} - D_{zx} B_y)(D_{zx} D_{yz} - B_z D_{xy})}$$

Термодинамический потенциал системы с учетом полученных результатов можно преобразовать к следующему виду:

$$1) \quad \varphi = \varphi_0$$

$$2) \quad \varphi = \varphi_0 + A_x X^2 + \frac{1}{2} B_x X^4 = \varphi_0 - \frac{1}{2} B_x X^4 - \varphi_0 + \frac{1}{2} A_x X^2 = \varphi_0 - \frac{1}{2} \frac{A_x^2}{B_x}$$

$$3) \quad \varphi = \varphi_0 + A_x X^2 + \frac{1}{2} B_x X^4 + A_y Y^2 + \frac{1}{2} B_y Y^4 + D_{xy} X^2 Y^2 = \\ = \varphi_0 + \frac{1}{2} (A_x X^2 + A_y Y^2) = \varphi_0 + \frac{1}{2} \frac{2A_x A_y D_{xy} - A_x^2 B_y - A_y^2 B_x}{B_x B_y - D_{xy}^2} \quad (8)$$

$$4) \quad \varphi = \varphi_0 + A_x X^2 + \frac{1}{2} B_x X^4 + A_y Y^2 + \frac{1}{2} B_y Y^4 + A_z Z^2 + \frac{1}{2} B_z Z^4 + D_{xy} X^2 Y^2 + D_{yz} Y^2 Z^2 + \\ + D_{zx} Z^2 X^2 = \varphi_0 + \frac{1}{2} (A_x X^2 + A_y Y^2 + A_z Z^2)$$

На основе поведения параметров упорядочения (7) можно определить температуру ФП системы для каждого из возможных переходов. Так для перехода из фазы 3 в фазу 2 с учетом (7), получаем уравнение

$$A_x D_{xy} - A_y B_x = 0, \quad (9)$$

откуда

$$\bar{T}_0^y = T_0^y + \frac{A'_{ox} D_{xy}}{A'_{oy} B_x} (T_0^x - T_0^y) \quad (10)$$

Следовательно, под влиянием взаимодействия между подсистемами X и Y, (температура ФП (10) имеет сдвиг по сравнению со свободной подсистемой Y. Направление этого сдвига определяется величиной

$$\frac{D_{xy}}{A'_{ox} D_{xy} - A'_{oy} B_x} \quad (11)$$

Если коэффициент взаимодействия лежит в интервале

$$0 < D_{xy} < \frac{A'_{oy}}{A'_{ox}} B_x, \quad (12)$$

тогда температура ФП падает. В противном случае температура ФП увеличивается. Рассмотрим аналогичным образом ФП из фазы 4 в фазу 3. Температура ФП, согласно (7), определяется уравнением

$$(A_y D_{yz} - A_z B_y)(B_x D_{yz} - D_{zx} D_{xy}) - (D_{xy} D_{yz} - D_{zx} B_y)(A_x D_{yz} - A_z D_{xy}) = 0, \quad (13)$$

откуда

$$\bar{T}_0^z = T_0^z + \frac{A'_{oy} D_{yz} (B_x D_{yz} - D_{zx} D_{xy})(T_0^y - T_0^z) - A'_{ox} D_{yz} (D_{xy} D_{yz} - D_{zx} B_y)(T_0^x - T_0^z)}{(A'_{oy} D_{yz} - A'_{oz} B_y)(B_x D_{yz} - D_{zx} D_{xy}) + (A'_{ox} D_{xy} - A'_{oz} D_{yz})(D_{xy} D_{yz} - D_{zx} B_y)} \quad (14)$$

В этом случае на сдвиг температуры ФП оказывает влияние уже все коэффициенты взаимодействия между подсистемами. Таким образом, возникает возможность варьирования температуры ФП системы в зависимости от термодинамических параметров каждой из подсистем. За счет изменения подсистем X и Y можно целенаправленно варьировать температуру ФП низкотемпературной фазы (в нашем случае — сверхпроводимость), что представляет собой большой интерес как в научном, так и в прикладном плане. Кроме того, основные физические характеристики каждой из подсистем чувствительны к ФП, происходящим в остальных подсистемах. Например, параметр упорядочения подсистемы X претерпевает излом в точках ФП подсистемы Y и подсистемы Z. Учитывая (7), получаем следующие значения тангенса угла наклона кривой X^2 в температурных интервалах 2, 3 и 4

$$\operatorname{tg} \alpha_2^x = -\frac{A'_{ox}}{B_x}, \quad \operatorname{tg} \alpha_3^x = \frac{A'_{ox} D_{xy} - A'_{oy} B_x}{B_x B_y - D_{xy}^2}, \quad (15)$$

$$\operatorname{tg} \alpha_4^x = -\frac{(A'_{ox} B_z - A'_{oz} D_{zx})(B_y B_z - D_{yz}^2) - (D_{xy} B_z - D_{yz} D_{zx})(A'_{oy} B_z - A'_{oz} D_{yz})}{(B_x B_y - D_{xy}^2)(B_y B_z - D_{yz}^2) - (D_{xy} B_z - D_{yz} D_{zx})^2}$$

Аналогичным образом параметр Y претерпевает излом в точке ФП подсистемы

$$\operatorname{tg} \alpha_3^y = \frac{A'_{ox} D_{xy} - A'_{oy} B_x}{B_x B_y - D_{xy}^2}, \quad (16)$$

$$\operatorname{tg} \alpha_4^y = -\frac{(A'_{ox} B_z - A'_{oz} D_{zx})(D_{xy} B_z - D_{zx} D_{yz}) - (B_x B_y - D_{xy}^2)(A'_{oy} B_z - A'_{oz} D_{yz})}{(D_{xy} B_z - D_{yz} D_{zx})^2 - (B_x B_z - D_{zx}^2)(B_y B_z - D_{yz}^2)}$$

Рассмотрим далее условия устойчивости системы в каждом из возможных фазовых состояний. В общем случае эти условия определяют детерминанты

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z \partial x} \\ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z \partial y} \\ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial z} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial z} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \end{vmatrix} > 0, \quad (17)$$

где

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} &= 2(A_x + 3B_x X^2 + D_{xy} Y^2 + D_{zx} Z^2), \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial x} = 4D_{xy} XY, \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z \partial x} = 4D_{zx} XZ, \\ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} &= 4D_{xy} XY, \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = 2(A_y + 3B_y Y^2 + D_{xy} X^2 + D_{yz} Z^2), \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z \partial y} = 4D_{yz} YZ, \\ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial z} &= 4D_{zx} XZ, \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial z} = 4D_{yz} YZ, \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 2(A_z + 3B_z Z^2 + D_{yz} Y^2 + D_{zx} X^2). \end{aligned} \quad (18)$$

Учитывая (17) и (18), для каждой из фаз получаем следующие условия термодинамической устойчивости

1) $A_x > 0, A_y > 0, A_z > 0.$

2) $A_x < 0, A_y - \frac{A_x}{B_x} D_{xy} > 0, A_z - \frac{A_x}{B_x} D_{zx} > 0.$

3) $A_y D_{xy} - A_x B_y > 0, B_x B_y - D_{xy}^2 > 0,$

$$A_z + D_{yz} \frac{A_x D_{xy} - A_y B_x}{B_x B_y - D_{xy}^2} + D_{zx} \frac{A_y D_{xy} - A_x B_y}{B_x B_y - D_{xy}^2} > 0, A_y - \frac{A_x}{B_x} D_{xy} < 0, \quad (19)$$

4) $A_x + 3B_x X^2 + D_{xy} Y^2 + D_{zx} Z^2 > 0,$

$$(A_x + 3B_x X^2 + D_{xy} Y^2 + D_{zx} Z^2)(A_y + 3B_y Y^2 + D_{xy} X^2 + D_{yz} Z^2) - 4D_{xy}^2 X^2 Y^2 > 0,$$

$$(A_x + 3B_x X^2 + D_{xy} Y^2 + D_{zx} Z^2)(A_y + 3B_y Y^2 + D_{xy} X^2 + D_{yz} Z^2)(A_z + 3B_z Z^2 + D_{yz} Y^2 + D_{zx} X^2) +$$

$$+ 16D_{xy} D_{yz} D_{zx} X^2 Y^2 Z^2 - 4[(A_x + 3B_x X^2 + D_{xy} Y^2 + D_{zx} Z^2) D_{yz}^2 Y^2 Z^2 +$$

$$+ (A_y + 3B_y Y^2 + D_{xy} X^2 + D_{yz} Z^2) D_{zx}^2 Z^2 X^2 + (A_z + 3B_z Z^2 + D_{yz} Y^2 + D_{zx} X^2) D_{xy}^2 X^2 Y^2] > 0.$$

Условия устойчивости для каждой фазы зависят от параметров всех остальных фазовых состояний. Рассмотрим более подробно фазу 2 в качестве примера. При нарушении одного из неравенств, определяющих условия устойчивости системы в состоянии 2, в зависимости от термодинамического потенциала система может перейти в фазу 1 или в фазу 3. Допустим, что нарушается второе неравенство, т.е.

$$A_y B_x - A_x D_{xy} = 0. \quad (20)$$

В этом случае система теряет устойчивость при температуре

$$\tilde{T}_0^u = T_0^x + \frac{A_{oy} B_x}{A_{ox} D_{xy} - A_{oy} B_x} (T_0^x - T_0^y), \quad (21)$$

что совпадает с температурой T_0 (10), а следовательно, система из фазы 2 переходит в фазу 3 (предполагается, что $\tilde{T}_0^u < T_0^x$, поскольку при $\tilde{T}_0^u > T_0^x$ система перейдет в парафазу благодаря нарушению первого условия устойчивости фазы 2). В парафазу (фаза 1) система не может перейти, так как при $T_0^u < T_0^x$ заведомо не выполняются условия устойчивости фазы 1. Таким образом, на основе второго условия устойчивости фазы 2 нельзя получить жестких ограничений на коэффициент взаимодействия между подсистемами X и Y. Если

$$D_{xy} < \frac{A_{oy}}{A_{ox}} B_x, \quad (22)$$

температура ФП подсистемы Y может быть как больше, так и меньше температуры ФП свободной подсистемы Y, однако не может превысить ФП подсистемы X (21). При нарушении второго условия устойчивости фазы 2 система переходит в фазу 3.

Если

$$D_{xy} > \frac{A_{oy}}{A_{ox}} B_x, \quad (23)$$

второе условие устойчивости фазы 2 не может влиять на состояние системы, так как в этом случае $\tilde{T}_0^u > T_0^x$ и при данной температуре система заведомо будет в парафазе. Вместе с тем необходимо отметить, что при выполнении условия (23) температура ФП подсистемы Y может быть выше температуры ФП подсистемы X (10) и (19), т.е.

$$\tilde{T}_0^y > T_0^x. \quad (24)$$

Согласно (19), при $T > T_0^x$ устойчивым состоянием системы является парафаза - следовательно, при $T = T_0^x$ в подсистеме У произойдет ФП. Однако этот ФП уже будет не непрерывный, а скачкообразный, т.е. ФПІ. Таким образом, под влиянием соседней подсистемы может изменяться качественный характер ФП от ФПІІ к ФПІ.

Далее рассмотрим третье условие устойчивости системы в фазе 2. Получаем следующее значение температуры, при которой система во второй фазе теряет устойчивость

$$\tilde{T}_0^m = T_0^x + \frac{A'_{oz} B_x}{A'_{ox} D_{xy} - A'_{oz} B_x} (T_0^x - T_0^z) \quad (25)$$

В случае $\tilde{T}_0^m > T_0^x$, рассматриваемое условие не влияет на поведение системы, поскольку выше температуры T_0^x система находится в парафазе (19). Однако при

$$D_{xy} < \frac{A'_{oz}}{A'_{ox}} B_x \quad (26)$$

температура $\tilde{T}_0^m < T_0^x$ и система, потеряв устойчивость, переходит в фазу 3. Необходимым условием такого перехода является требование

$$\tilde{T}_0^y > \tilde{T}_0^m, \quad (27)$$

откуда получаем ограничение на коэффициент взаимодействия между подсистемами X и Y

$$\frac{A'_{ox} D_{xy} - A'_{oz} B_x}{A'_{ox} D_{xy} - A'_{oy} B_x} (2A'_{ox} D_{xy} - A'_{oy} B_x) < A'_{oz} B_x \frac{T_0^x - T_0^z}{T_0^x - T_0^y} \quad (28)$$

Следует отметить, что полученное неравенство (28) заведомо выполняется для всех $D_{xy} < 0$. Кроме того, при выполнении соотношения (27), ФП в подсистеме Y будет происходить скачкообразно, т.е. ФПІІ перейдет в ФПІ.

Аналогичным образом можно провести анализ для условий устойчивости фазы 3. В качестве примера рассмотрим первое условие. Получаем

$$A_y D_{xy} - A_x B_y = 0, \quad (29)$$

откуда

$$\tilde{T}_0^x = T_0^y + \frac{A'_{ox} B_y}{A'_{ox} B_x - A'_{oy} D_{xy}} (T_0^x - T_0^y) \quad (30)$$

В случае $\tilde{T}_0 > \bar{T}_0^y$ данное условие не влияет на поведение системы, так как в этом случае предельная температура \tilde{T}_0 лежит вне температурного интервала существования фазы 3. При $\tilde{T}_0 < \bar{T}_0^y$ система может перейти в фазу 4 или в фазу 2. В последнем случае ФП в подсистеме У произойдет скачкообразно. Для того, чтобы система перешла в фазу 4, необходимо, чтобы $\tilde{T}_0 < \bar{T}_0^z$, что накладывает ограничения на коэффициенты термодинамического разложения в соответствии с (10) и (30). Кроме того, из второго условия устойчивости фазы 3 (19) следует ограничение

$$|D_{xy}| < \sqrt{B_x B_y} \quad (31)$$

Подобным образом можно проанализировать также остальные условия устойчивости системы.

Таким образом, условия устойчивости системы в каждой из возможных фаз можно условно разделить на две группы, где первая группа неравенств зависит от температуры, а вторая — от коэффициентов взаимодействия между подсистемами. ФП может осуществляться как за счет изменения температуры, так и под влиянием вариации коэффициентов, определяющих степень взаимовлияния подсистем друг на друга.

В заключении рассмотрим поведение диэлектрической проницаемости системы, для чего необходимо учесть взаимодействие каждой из подсистем с полем. Это приведет к изменению термодинамического потенциала (1) на величину $-XE_x$ (X — поляризация, E_x — электрическое поле) и $-YE_y$ (Y — намагниченность, E_y — магнитное поле). Для простоты предположим, что в системе наблюдается равномерное распределение всех характеристик кристалла по всему объему. В результате система уравнений (5) может быть преобразована к виду

$$\begin{cases} 2(A_x + 3B_x X^2 + D_{xy} Y^2 + D_{zx} Z^2) \Delta X + 4D_{xy} XY \Delta Y + 4D_{zx} XZ \Delta Z - E_x \\ 4D_{xy} XY \Delta X + 2(A_y + 3B_y Y^2 + D_{yz} Z^2 + D_{xy} X^2) \Delta Y + 4D_{yz} YZ \Delta Z - E_y \\ 4D_{zx} ZX \Delta X + 4D_{yz} YZ \Delta Y + 2(A_z + 3B_z Z^2 + D_{zx} X^2 + D_{yz} Y^2) \Delta Z - 0, \end{cases} \quad (32)$$

откуда получаем

$$\begin{aligned}
 & 2 \left\{ (A_x + 3B_x X^2 + D_{xy} Y^2 + D_{zx} Z^2) - \frac{4 D_{zx}^2 Z^2 X^2}{A_z + 3B_z Z^2 + D_{zx} X^2 + D_{yz} Y^2} \right\} \Delta X - \\
 & - 4 \left\{ D_{xy} XY - 2 \frac{D_{yz} D_{zx} XYZ^2}{A_z + 3B_z Z^2 + D_{zx} X^2 + D_{yz} Y^2} \right\} \Delta Y - E_x, \\
 & 4 \left\{ D_{xy} XY - 2 \frac{D_{yz} D_{zx} XYZ^2}{A_z + 3B_z Z^2 + D_{zx} X^2 + D_{yz} Y^2} \right\} \Delta X + 2 \left\{ (A_y + 3B_y Y^2 + D_{yz} Z^2 + D_{xy} X^2) - \right. \\
 & \left. - \frac{4 D_{yz}^2 Y^2 Z^2}{A_z + 3B_z Z^2 + D_{zx} X^2 + D_{yz} Y^2} \right\} \Delta Y - E_y. \quad (33)
 \end{aligned}$$

Величины ΔX , ΔY и ΔZ определяют изменение параметров упорядочения под влиянием поля E_x и E_y .

Учитывая (33), поведение диэлектрической проницаемости в каждой из фаз можно представить в виде

$$\begin{aligned}
 1) \quad \epsilon_{xx} &= \frac{2\pi}{A_x}, \quad \epsilon_{yy} = \frac{2\pi}{A_y} \\
 2) \quad \epsilon_{xx} &= \frac{2\pi}{A_x + 3B_x X^2}, \quad \epsilon_{yy} = \frac{2\pi}{A_y + D_{xy} X^2} \\
 3) \quad \epsilon_{xx} &= \frac{2\pi}{A_x + 3B_x X^2 + D_{xy} Y^2}, \quad \epsilon_{yy} = \frac{2\pi}{A_y + 3B_y Y^2 + D_{xy} X^2}, \quad \epsilon_{xy} = \epsilon_{yx} = \frac{\pi}{D_{xy} XY}
 \end{aligned} \quad (34)$$

$$\begin{aligned}
 4) \quad \epsilon_{xx} &= \frac{2\pi}{(A_x + 3B_x X^2 + D_{xy} Y^2 + D_{zx} Z^2) - \frac{4 D_{zx}^2 Z^2 X^2}{A_z + 3B_z Z^2 + D_{zx} X^2 + D_{yz} Y^2}}, \\
 \epsilon_{xy} = \epsilon_{yx} &= \frac{\pi}{D_{xy} XY - 2 \frac{D_{yz} D_{zx} XYZ^2}{A_z + 3B_z Z^2 + D_{zx} X^2 + D_{yz} Y^2}},
 \end{aligned}$$

$$\epsilon_{yу} = \frac{2\pi}{(A_y + 3B_y y^2 + D_{yz} z^2 + D_{xy} x^2) - \frac{4D_{yz}^2 y^2 z^2}{A_z + 3B_z z^2 + D_{zx} x^2 + D_{yz} y^2}}$$

Из полученных соотношений видно, что подсистема У чувствительна к полю E_x , а подсистема X чувствительна к полю E_y . Это взаимодействие описывается величинами ϵ_{xy} и ϵ_{yx} . Кроме того, из (34) очевидно, что диэлектрическая проницаемость подсистемы X чувствительна к ФП в подсистемах У и Z, подобно тому как диэлектрическая проницаемость подсистемы У чувствительна к ФП в подсистемах X и Z. По этой причине в точках ФП каждой подсистемы наблюдается особенность поведения всех составляющих диэлектрической проницаемости системы.

Таким образом, в рамках термодинамической теории можно провести последовательный анализ сегнетоферромагнетика, обладающим при низких температурах сверхпроводящими свойствами. Полученные результаты могут быть уточнены путем учета неравномерности распределения основных характеристик кристалла по всему объему системы, что сводится к учету в разложении термодинамического потенциала системы (I) дополнительных членов, пропорциональных градиентам параметров упорядочения подсистемы и представляет собой самостоятельную задачу.

В заключении авторы считают приятным долгом поблагодарить Е.В. Похомову и И.М. Раменок за поддержку и внимание во время выполнения данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смоленский Г.А. Термодинамическая теория кристаллов, обладающих сегнетоэлектрическими и ферромагнитными свойствами. - ФТТ, 1962, т.4, вып.5, с.1095-1098.
2. Оржевич В.Э., Ролов Б.Н., Стенли Г. Основы термодинамического описания систем с двумя параметрами упорядочения с учетом анизотропии. - Размытые фазовые переходы, 1977, вып. 9, с.3-39.

ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КОМПОЗИЦИОННЫХ
И НЕОДНОРОДНЫХ СИСТЕМАХ

В настоящее время весьма хорошо разработаны термодинамические аспекты фазовых переходов в однородных системах. В то же время практически отсутствуют исследования характера и закономерностей фазовых переходов в композиционных и неоднородных системах, не считая сильно выраженную флуктуационную неоднородность вблизи точки фазового перехода. Композиционная система состоит из нескольких частей с различными физическими свойствами, например, состава, кристаллографической структуры, плотности и т.д. В качестве примера композиционной системы можно привести совокупность сегнетоэлектрических пластин различного состава и тем самым с разными температурами Кюри. В предельном случае бесконечно тонких пленок получаем композиционную систему с непрерывным распределением неоднородностей, которую просто называют неоднородной системой. В качестве другого примера композиционных систем можно привести совокупность сегнетоэлектрических марков разного размера или состава. Ввиду того, что температура Кюри зависит от радиуса и состава /1-3/, такая система также является композиционной.

Наконец следует отметить, что неоднородность относительно фазового перехода может быть вызвана также градиентом температуры в системе однородной по своим физическим свойствам, в результате чего фазовый переход может наступить в одних областях и отсутствовать в других областях системы в зависимости от значений температур в этих областях. Конечно, возможен также комбинированный случай композиционных систем, когда неоднородность достигается как с помощью истинной неоднородности, так и с помощью температурного градиента.

Теоретическая разработка основ термодинамики представляет большой интерес, поскольку в зависимости от выбора композиционных элементов, можно получить композиционные системы с заранее заданными оптимальными физическими свойствами в области фазового перехода. Следует также учесть, что фазовый переход в отдельных композиционных элементах может быть как фазовый переход первого, так и второго рода, и зависит от радиуса или состава $\sim 1-3/$. Такая система также является композиционной.

Наконец, следует отметить, что неоднородность относительно фазового перехода может быть вызвана также градиентом температуры в системе однородной по своим физическим системам, в результате чего фазовый переход может наступить в одних областях и отсутствовать в других областях системы в зависимости от значений температур в этих областях. Такие системы в данных условиях, т.е., когда имеется температурный градиент, можно назвать термически неоднородными системами.

Для композиционных систем ввиду адитивности термодинамического потенциала Φ можем записать

$$\Phi = \sum \Phi_i, \quad (1)$$

где Φ_i относятся к термодинамическому потенциалу и составным частям системы. В качестве Φ_i можно в простейших случаях использовать разложение типа Ландау для фазовых переходов первого или второго рода. В качестве иллюстрации для возможного поведения физических свойств композиционных систем вблизи точки фазового перехода сначала рассмотрим сегнетоэлектрики с фазовым переходом второго рода. Пусть система состоит из совокупности сегнетоэлектрических пластинок, расположенных по оси x . Каждую пластинку из-за ее индивидуальности характеризует своя температура фазового перехода T и соответствующие коэффициенты разложения α_{0i} и β_{0i} . Пусть такая система пластинок находится в температурном поле. Для простоты предположим, что температура изменяется только по

оси x . Тогда $T = T(x)$. Введем функцию $\varphi(T_0, T)$ следующим образом

$$\varphi(T_{0i} - T) = \begin{cases} T_{0i} - T_i, & T_{0i} > T_i, \\ 0, & T_i \geq T_{0i}, \end{cases} \quad (2)$$

где T_i - значение температуры в i -ой пластинке, благодаря наличию температурного поля. Значение поляризации P_i в i -ой пластинке согласно теории Ландау-Гинзбурга для фазовых переходов второго рода равно

$$P_i = \sqrt{\frac{\alpha_{0i}}{\beta_{0i}}} \sqrt{\varphi(T_{0i} - T_i)}. \quad (3)$$

Переходя к непрерывному распределению неоднородности (бесконечно тонкие пластинки), вместо (3) имеем

$$P(x) = \sqrt{\frac{\alpha_0(x)}{\beta_0(x)}} \sqrt{\varphi(T_0(x) - T(x))}. \quad (4)$$

Если пластинки по оси x расположены от $x=0$ до $x=x_0$, для средней поляризации системы пластин имеем

$$\bar{P} = \frac{1}{x_0} \int_0^{x_0} P(x) dx = \frac{1}{x_0} \int_0^{x_0} \sqrt{\frac{\alpha_0(x)}{\beta_0(x)}} \sqrt{\varphi(T_0(x) - T(x))} dx. \quad (5)$$

Для выяснения результата (5) рассмотрим некоторые частные случаи.

I. Пусть все пластинки обладают одинаковыми физическими свойствами, т.е. $T_0(x)$, $\alpha_0(x)$, $\beta_0(x)$ постоянны для всех $x \in [0, x_0]$. Тогда система является термически неоднородной. Пусть $T(x) = T_0' + \alpha x$ для $x \in [0, x_0]$, где T_0' - температура при $x=0$, $\alpha = \text{grad } T = \text{const}$, т.е.

$$\alpha = \frac{T_0'' - T_0'}{x_0},$$

где T_0'' - температура при $x=x_0$. В случае $T(x) < T_0$ для всех x , из (5) получаем

$$\bar{P} = \frac{1}{x_0} \sqrt{\frac{\alpha_0}{\beta_0}} \int_0^{x_0} \sqrt{T_0 - T_0' - \alpha x} dx = \quad (7)$$

$$= \frac{\rho}{3\alpha x_0} \sqrt{\frac{\alpha_0}{\beta_0}} [(T_0 - T_0')^{3/2} - (T_0 - T_0' - \alpha x_0)^{3/2}]$$

Предполагая, что $T(x_0) = T_0$, т.е. фазовый переход протекает на поверхности $x_0 = \text{const}$, вместо (7) получаем

$$\bar{\rho} = \frac{\rho}{3\alpha x_0} \sqrt{\frac{\alpha_0}{\beta_0}} (T_0 - T_0')^{3/2} = \frac{\rho}{3} \sqrt{\frac{\alpha_0}{\beta_0}} (T_0 - T_0')^{3/2} \quad (8)$$

Следовательно, в этом случае поляризация пропорциональна $(T_0 - T_0')^{3/2}$.

2. В математическом смысле имеем совершенно эквивалентный случай, когда $T(x)$, $\alpha_0(x)$, $\beta_0(x)$ постоянны для всех $x \in [0, x_0]$, а согласно линейному закону изменяется температура фазового перехода, т.е. $T_0(x) = T_0(0) + \beta x$. Тогда средняя поляризация равна

$$\bar{\rho} = \frac{\rho}{3\alpha x_0} \sqrt{\frac{\alpha_0}{\beta_0}} [(T_0(0) - T + \beta x_0)^{3/2} - (T_0(0) - T)^{3/2}] \quad (9)$$

В случае $T_0(0) = T_{\text{сист}}$, т.е., когда фазовый переход протекает на поверхности, имеем

$$\bar{\rho} = \frac{\rho}{3} \sqrt{\frac{\alpha_0}{\beta_0}} [T_0(x_0) - T_0(0)]^{3/2}, \quad (10)$$

что совпадает с результатом (8).

3. В общем случае, когда одновременно имеем линейные зависимости для температуры и температуры фазового перехода, т.е.

$$T(x) = T(0) + \alpha x, \quad T_0(x) = T_0(0) + \beta x, \quad (11)$$

где $T(x) \leq T_0(x)$ для всей системы и α_0 и β_0 постоянны, для средней поляризации имеем

$$\bar{\rho} = \frac{\rho \left(\frac{\alpha_0}{\beta_0} \right)^{1/2}}{3x_0(\beta - \alpha)} [(T_0(0) - T(0) + (\beta - \alpha)x_0)^{3/2} - (T_0(0) - T(0))^{3/2}] \quad (12)$$

В случае $T_0(0) = T(0)$, т.е. опять происходит фазовый переход на поверхности, получаем

$$\bar{\rho} = \frac{\rho}{3} \frac{1}{x_0(\beta - \alpha)} \sqrt{\frac{\alpha_0}{\beta_0}} [(\beta - \alpha)x_0]^{3/2} = \frac{\rho}{3} \left(\frac{\alpha_0}{\beta_0} \right)^{1/2} (\beta x_0 - \alpha x_0)^{3/2} \quad (13)$$

Аналогичным образом можно вычислить среднюю поляриза-
цию, если $T(x)$ или $T_0(x)$ изменяется не по линейному закону,
а по какому-то другому закону.

Легко вычислить поведение других физических величин.
Так, например, в случае $T(x) = T(0) + \alpha x$, где $T(x) \leq T_0$,
средняя теплоемкость системы \bar{C}_p с учетом соотношений

$$C_p = \begin{cases} C_{p0}, & T(x) > T_0, \\ C_{p0} + \frac{\alpha_0^2}{\beta_0} T(x), & T(x) < T_0, \end{cases} \quad (14)$$

в упорядоченной фазе равна

$$\begin{aligned} \bar{C}_p &= \frac{1}{x_0} \int_0^{x_0} \left[C_{p0} + \frac{\alpha_0^2}{\beta_0} (T(0) + \alpha x) \right] dx = \\ &= C_{p0} + \frac{\alpha_0^2}{\beta_0} \left(T(0) + \frac{\alpha x_0}{2} \right) = C_{p0} + \frac{\alpha_0^2}{\beta_0} \frac{\Delta T}{2}, \end{aligned} \quad (15)$$

где ΔT - разность температур на поверхностях системы пла-
стин. В неупорядоченной фазе, как и должно быть, $\bar{C}_p = C_{p0}$.

Подобным образом удастся определить также среднее зна-
чение диэлектрической проницаемости. Пусть опять $T(x) = T_0 + \alpha x$,
 $T(x) \leq T_0 = \text{const}$. Тогда среднее значение диэлектрической
проницаемости $\bar{\epsilon}$ выше точки Кюри равно

$$\bar{\epsilon} = \frac{2\pi}{x_0 \alpha_0} \int_0^{x_0} \frac{\alpha x}{T_0 - T_0' - \alpha x} = \frac{2\pi}{\alpha_0 (T_0'' - T_0')} \ln \frac{T_0 - T_0'}{T_0 - T_0''}, \quad (16)$$

где $T_0'' = T(x_0) < T_0$. Ниже точки Кюри

$$\bar{\epsilon} = \frac{\pi}{x_0 \alpha_0} \int_0^{x_0} \frac{\alpha x}{T_0 - T_0' - \alpha x} = \frac{\pi}{\alpha_0 (T_0'' - T_0')} \ln \frac{T_0 - T_0''}{T_0 - T_0'}. \quad (17)$$

Интересно отметить, что для средних значений (16) и (17)
выполняется закон двойки Гинзбурга.

Наконец, отметим, что нетрудно найти также средние ве-
личины в случае, когда в системе пластины происходит фазовый
переход первого рода, хотя в математическом отношении задача
несколько сложнее. Учитывая, что в этом случае

$$\alpha(T) = \alpha(T_0^*) + \alpha_0(T - T_0^*), \quad (18)$$

где $\alpha(T_0^*) \neq 0$ в отличие от фазового перехода второго рода. При соблюдении условий, приводящих к формулам (16) и (17) в случае фазового перехода первого рода для среднего значения диэлектрической проницаемости выше критической точки Кюри, имеем

$$\bar{\epsilon} = \frac{2\pi}{x_0} \int_0^{x_0} \frac{dx}{\alpha(T_0^*) + \alpha_0(T - T_0^*)} = \frac{2\pi}{\alpha_0(T - T_0^*)} \ln \left(1 + \frac{\alpha_0(T - T_0^*)}{\alpha(T_0^*)} \right).$$

При $T \rightarrow T_0^*$ имеем

$$\lim_{T \rightarrow T_0^*} \bar{\epsilon} = \lim_{T \rightarrow T_0^*} \ln \left[1 + \frac{\alpha_0(T - T_0^*)}{\alpha(T_0^*)} \right] \frac{2\pi}{\alpha_0(T - T_0^*)} = \frac{2\pi}{\alpha(T_0^*)}$$

Аналогичным образом можно найти также значение $\bar{\epsilon}$ ниже критической точки Кюри.

Таким образом, из приведенных простых примеров видно, что с помощью композиционных и неоднородных систем при подходящем выборе составных элементов системы или режима работы можно создать системы с заданными характером изменения физических свойств. Это может быть использовано для управления соответствующими устройствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rolov B.N., Yurkevich V.B. Thermodynamics of solid solutions with ferroelectric subsystem. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA, 1976. 298 p.
2. Yurkevich V.B., Rolov B.N. Thermodynamics of microferroelectrics. - *Ferroelectrics*, 1977, vol. 15, pp. 129-134.
3. Ролов Б.Н., Юркевич В.В. Термодинамика фазовых переходов в сегнетоактивных твердых растворах. Рига, Зинатне, 1978. 216 с.

АНАЛИЗ ФУНКЦИОНАЛА САМОСОГЛАСОВАННЫХ ФЛУКТУОННЫХ СОСТОЯНИЙ ЭЛЕКТРОНОВ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ В ПРИВЕДЕННОМ БЕЗРАЗМЕРНОМ ВИДЕ

В работах /1,2/ были рассмотрены флуктуонные состояния электронов в сегнетоэлектрике типа титаната бария. Однако полученные в этих работах уравнения через коэффициенты содержат информацию о конкретном кристалле. Поэтому представляется необходимым получить уравнения в приведенном виде, что позволит проанализировать основные характеристики фазов и флуктуонных, независимо от вида конкретного материала, выделить некоторые общие свойства. При этом переход к конкретным материалам осуществляется затем перенормировкой соответствующих коэффициентов. Такой подход позволяет также объединить рассмотренные фазовых переходов первого и второго рода.

В окрестности точки фазового перехода между сегнетоэлектрической и параэлектрической фазами при $T > T_0^V$ (T_0^V - температура фазового перехода в объеме всего кристалла) функционал системы может быть записан в виде /1,2/:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}[\psi, P] = E_c + \Delta\Phi = & \int \frac{\hbar^2}{2M} |\nabla\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} + \int U(\vec{r}) |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} + \\ & + \int \Delta\varphi(\vec{r}) d\vec{r} + \int \phi(\vec{r}) d\vec{r} = \int \left\{ \frac{\hbar^2}{2M} |\nabla\psi(\vec{r})|^2 - gP |\psi(\vec{r})|^2 + \right. \\ & \left. + [\alpha^V P^2 + \frac{1}{2} \beta^V P^4 + \frac{1}{3} \gamma^V P^6] \right\} d\vec{r} + \int [\alpha^S P^2 + \frac{1}{2} \beta^S P^4 + \frac{1}{3} \gamma^S P^6] d\vec{s}. \quad (I) \end{aligned}$$

Здесь M - эффективная масса электрона, ψ - волновая функция электрона, g - константа взаимодействия, P - поляризация в области неравновесной фазы, $\alpha^V, \beta^V, \gamma^V$ - объемные коэффициенты разложения и $\alpha^S, \beta^S, \gamma^S$ - соответствующие поверхностные коэффициенты.

С помощью соотношений (масштабное преобразование):

$$r = qr', \quad d\bar{r} = 4\pi r^2 dr = 4\pi q^3 (r')^2 dr', \quad d\bar{\delta} = 4\pi q^2 r' dr' \quad (2)$$

$$\psi = q^{-3/2} \psi', \quad U = \frac{\hbar^2}{2\mu q^2} U', \quad \vartheta = \frac{\hbar^2}{2\mu q^2} \vartheta',$$

а также /3,4/:

$$P_r = P \left(-\frac{\hbar^2}{\beta^V} \right)^{1/2}, \quad \vartheta_r = \vartheta' \left(-\frac{\beta^V}{\hbar^2} \right)^{1/2} \quad (3)$$

выражение (I) преобразуется к виду:

$$\bar{\sigma}[\psi, P] = \bar{\sigma}[R, P] = \frac{\hbar^2}{2\mu q^2} \left\{ E'_e + \frac{2\mu}{\hbar^2} q^5 \frac{(\beta^V)^3}{(\hbar^V)^2} \frac{4\pi}{3} (R')^3 \left[(T_r^V P_r^2 \pm \right. \right.$$

$$\left. \left. \pm \frac{1}{2} P_r^4 + \frac{1}{3} P_r^6 \right) + \frac{3}{qR'} \frac{(\beta^S)^3 (\hbar^V)^2}{(\hbar^S)^2 (\beta^V)^3} \left(T_r^S P_r^2 \pm \frac{1}{2} P_r^4 + \frac{1}{3} P_r^6 \right) \right] \right\}. \quad (4)$$

Здесь знак плюс относится к фазовому переходу второго рода, знак минус - к фазовому переходу первого рода, R' - радиус фазона в новом масштабе, E'_e - безразмерная энергия локализованного электрона

$$T_r^V = \frac{\alpha^V \hbar^V}{(\beta^V)^2} = \frac{\alpha_0^V \hbar^V}{(\beta^V)^2} + \frac{\alpha_1^V \hbar^V}{(\beta^V)^2} (T - T_0^V) = t_{0r} + t_r \Delta T$$

$$T_r^S = \frac{\alpha^S \hbar^S}{(\beta^S)^2} = \frac{\alpha_0^S \hbar^S}{(\beta^S)^2} + \frac{\alpha_1^S \hbar^S}{(\beta^S)^2} \quad (5)$$

Масштаб преобразования q введем следующим образом:

$$\frac{2\mu (\beta^V)^3}{\hbar^2 (\hbar^V)^2} q^5 = 1, \quad q = \left[\frac{\hbar^2 (\hbar^V)^2}{2\mu (\beta^V)^3} \right]^{1/5} \quad (6)$$

Введем также обозначения:

$$\delta = q\delta' = \frac{(\beta^S)^3 (\hbar^V)^2}{(\hbar^S)^2 (\beta^V)^3}, \quad 3\delta' = \delta, \quad (7)$$

Тогда:

$$\bar{\sigma} = \frac{\hbar^2}{2\mu q^2} \bar{\sigma}', \quad \bar{\sigma}' = E'_e + \Delta \Phi',$$

$$\Delta \Phi = \frac{4\pi}{3} (R')^3 \left(1 + \frac{\delta_1}{R'}\right) \left(P_T^2 T_T \pm \frac{1}{2} P_T^4 + \frac{1}{3} P_T^6\right), \quad (8)$$

$$E_c' = -g_T P_T (1 - \frac{1}{2}^2), \quad \text{tg}(x_0 \frac{1}{2}) + \frac{1}{2} (1 - \frac{1}{2}^2)^{-1/2} = 0, \quad (9)$$

$$x_0^2 = U'(R')^2 - g_T P_T (R')^2,$$

$$T_T \left(1 + \frac{\delta_1}{R'}\right) = T_T^V + \frac{\delta_1}{R'} T_T^S = t_{or} \left(1 + \frac{\Delta_1}{R'}\right) + t_r \left[(T - T_0^V) + \frac{A_1}{R'}\right], \quad (10)$$

$$t_{or} = \frac{\alpha_0^V \gamma^V}{(\rho^V)^2}, \quad t_r = \frac{\alpha_1^V \gamma^V}{(\rho^V)^2}, \quad \Delta_1 = 3\Delta' = \frac{3\Delta}{q}, \quad (11)$$

$$\Delta_1 = \frac{3}{q} \frac{\alpha_0^S \beta^S \gamma^V}{\alpha_0^V \rho^V \delta^S}, \quad A_1 = \frac{3}{q} \frac{\alpha_1^S \beta^S \gamma^V}{\alpha_0^V \rho^V \delta^S}.$$

В случае фазового перехода первого рода $\Delta_1 = \delta_1$, (согласно условиям устойчивости в /5/, и тогда имеем:

$$T_T = t_{or} + t_r \frac{\Delta T + A_1 / R'}{1 + \delta_1 / R'}. \quad (12)$$

Далее опустим штрихи у величины R' . Окончательно функционал примет вид:

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}' &= \frac{4}{3} \pi R^3 \left(1 + \frac{\delta_1}{R}\right) \left(T_T P_T^2 \pm \frac{1}{2} P_T^4 + \frac{1}{3} P_T^6\right) - g_T P_T (1 - \frac{1}{2}^2) = 0 \\ &= \frac{4}{3} \pi R^3 \left(1 + \frac{\delta_1}{R}\right) \left[T_T P_T^2 \pm \frac{1}{2} P_T^4 + \frac{1}{3} P_T^6 - 2E_T P_T\right], \quad (13) \end{aligned}$$

где

$$2E_T = g_T (1 - \frac{1}{2}^2) \left[\frac{4}{3} \pi R^3 \left(1 + \frac{\delta_1}{R}\right)\right]^{-1}. \quad (14)$$

Таким образом функционал \mathfrak{F}' сводится к известному приведенному термодинамическому потенциалу /3,4/, с коэффициентом пропорциональным объему.

Для дальнейшего анализа необходимо также иметь функционал в другом эквивалентном виде:

$$\mathfrak{F}' = \frac{4}{3} \pi R^3 \Phi_T + 4\pi R^2 \Theta_T - g_T P_T (1 - \frac{1}{2}^2), \quad (15)$$

$$\varphi_r = (t_{or} + t_r \Delta T) P_r^2 \pm \frac{1}{2} P_r^4 + \frac{1}{3} P_r^6,$$

$$\delta_r = \delta' \left[(t_{or} \frac{A_1}{\delta_1} + t_r \frac{A_1}{\delta_1}) P_r^2 \pm \frac{1}{2} P_r^4 + \frac{1}{3} P_r^6 \right].$$

Образованию флуктуонных самосогласованных состояний соответствует минимум функционала Φ' [1,2/1]

$$\Delta \Phi_0 = \min_{R, P_r} [\Phi'(R, P_r)]. \quad (16)$$

Для дифференцирования по P_r используется функционал в виде (13), по R - в виде (15). В результате дифференцирования получаем:

$$\begin{cases} T_r P_r \pm P_r^3 + P_r^5 - E_r^* = 0 \\ R^3 + k R^4 - C = 0 \end{cases}, \quad (17)$$

где

$$E_r^* = E_r + e_r, \quad e_r = -g_r \left\{ f \left[\frac{\theta}{\delta} \pi R^3 \left(1 + \frac{\delta_1}{R} \right) \right]^{-1} \right. \\ \left. f = \frac{x_0 \xi^2}{\operatorname{tg}(x_0 \xi) - x_0 \xi} \right\}, \quad (18)$$

$$k = \frac{2\theta g_r}{\varphi_r}, \quad C = -\frac{F}{2\pi \varphi_r}, \quad F = \frac{(x_0 \xi)^3}{\operatorname{tg}(x_0 \xi) - x_0 \xi}.$$

Последние соотношения и второе уравнение системы (17) получены с помощью следующих выражений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_r^*}{\partial R} &= \frac{\partial}{\partial R} [-g_r P_r (1 - \xi^2)] = -g_r P_r \left(-2\xi \frac{\partial \xi}{\partial R} \right) = \\ &= -g_r P_r \left[-\frac{2\xi}{R} \frac{x_0 \xi^2}{\operatorname{tg}(x_0 \xi) - x_0 \xi} \right] = \frac{2}{R^2} \frac{(x_0 \xi)^3}{\operatorname{tg}(x_0 \xi) - x_0 \xi} \quad (19) \end{aligned}$$

Здесь использовались соотношения (9).

Прежде чем приступить к анализу системы (I7), укажем на предельный случай, когда константа взаимодействия очень велика и потенциальная яма $U^1 \rightarrow -\infty$. В этом случае энергия основного состояния электрона:

$$E_e^1 = -g_r P_r + \frac{\pi^2}{R^2} \quad (20)$$

и соответственно:

$$F = -\pi^2, \quad C = \frac{\pi}{2\varphi_r}, \quad E_r^* = g_r \left[\frac{8}{3} \pi R^3 \left(1 + \frac{\delta_1}{R} \right) \right]^{-1} \quad (21)$$

Первое уравнение системы (I7) исследовано достаточно подробно в работах /3,4/. Здесь необходимо установить его совместность со вторым уравнением системы (I7).

Условие минимума функционала (I3) соответствует положительно определенная квадратичная форма:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \mathcal{J}^1}{\partial P_r^2} & \frac{\partial^2 \mathcal{J}^1}{\partial P_r \partial R} \\ \frac{\partial^2 \mathcal{J}^1}{\partial R \partial P_r} & \frac{\partial^2 \mathcal{J}^1}{\partial R^2} \end{vmatrix} > 0, \quad (22)$$

что выполняется, когда все собственные значения этой матрицы положительны /7/, т.е.

$$\frac{\partial^2 \mathcal{J}^1}{\partial P_r^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 \mathcal{J}^1}{\partial R^2} > 0 \quad (23)$$

С учетом (I3), (I5), (I7), (I8) эти условия приводят к следующим соотношениям:

$$\frac{\partial^2 \mathcal{J}^1}{\partial P_r^2} = 40 \pi R^3 \left(1 + \frac{\delta_1}{R} \right) \left[(P_r^2 \pm 0,3 + \eta)(P_r^2 \pm 0,3 - \eta) \right] > 0, \quad (24)$$

где

$$\eta = (0,09 - 0,2 T_r^*)^{1/2}, \quad T_r^* = T_r - 5 E^*, \quad E^* = - \frac{3}{20} \frac{g_r f}{P_r} \left\{ \xi + f \left[1 - \frac{1}{3} \frac{\operatorname{tg}^3(x_0 \xi)}{\operatorname{tg}(x_0 \xi)} - x_0 \xi \right] \right\}$$

и

$$\frac{\partial^2 \mathcal{J}^1}{\partial R^2} = 8 \pi \varphi_r \left(R + \frac{1}{2} K^* \right) > 0, \quad K^* = K - 3 \frac{C \cdot f}{\xi R^4} \quad (25)$$

Рассматривая условие (25), отметим, что физический смысл имеют значения $\varphi_r > 0$, $\delta_r < 0$ и, соответственно, $\kappa < 0$, а также реально принять $R > -\delta_+$. Тогда из (25) следует, что

$$R > R_{\min} = -\frac{1}{2} \kappa^* = -\frac{1}{2} \kappa + \frac{3}{2} C \frac{1}{R^4}, \quad (26)$$

где

$$\frac{3}{2} C \frac{1}{R^4} \ll 1.$$

Это позволяет определить граничную температуру, выше которой в кристалле не могут существовать флюктуоны (фазоны):

$$T_{\max} = T_0^V - \frac{A_1}{R_{\min}} \quad (27)$$

Таким образом температурный интервал существования флюктуонов (фазонов) в сегнетоэлектрическом кристалле ΔT определяется соотношением

$$\Delta T = T - T_0^V < -\frac{A_1}{R_{\min}}, \quad (28)$$

где R_{\min} определяется (26), а величина $A_1 < 0$. Анализ первого уравнения системы (17) подробно проведен в [3].

Учет поправок, вносимых величинами E_+^* , E_+^{**} и e_+ в общем аналитическом виде провести невозможно, необходимо проводить уже конкретные расчеты (с конкретными параметрами A_+ , δ_+ , q_+) на ЭВМ.

Так как связанные состояния реализуются только для $E_e^1 < 0$, то для основного состояния из выражений (9) имеем:

$$R > R_{KB} = \pi (4q_+ p_+)^{-1/2} \quad (29)$$

или

$$q_+ > q_+^{KB} = \pi (4 p_+ R_{KB}^2)^{-1} \quad (30)$$

Аналогично могут быть рассмотрены возбужденные состояния электронов и состояния с орбитальным моментом $\ell = 1, 2, \dots$. Основное связанное состояние электрона реализуется при $\frac{\pi}{2} < \chi_0 \xi < \pi$. В случае возбужденных состояний для функ-

ции $\operatorname{tg}(x_0, \xi)$ в (9) необходимо рассматривать периодические значения аргумента

$$\frac{2n-1}{2} \pi < x_0, \xi < n\pi, \quad n=1, 2, \dots \quad (31)$$

с учетом того, что $0 \leq \xi \leq 1$,

В общем случае, для состояний с различным ℓ , уравнение (9) — заменяется на следующее [8]:

$$\operatorname{tg}(x_0, \xi) = f_\ell(x_0, \xi), \quad (32)$$

где

$$f_0(x_0, \xi) = -\xi(1-\xi^2)^{-1/2},$$

$$f_1(x_0, \xi) = x_0, \xi \left\{ 1 + \xi^2(1-\xi^2)^{-1} \left[1 + x_0(1-\xi^2)^{1/2} \right] \right\}^{-1}, \quad (33)$$

$$f_2(x_0, \xi) = x_0, \xi \frac{1 + x_0(1-\xi^2)^{1/2} + \frac{1}{3} x_0^2 \xi^2 (1-\xi^2)}{1 + x_0(1-\xi^2)^{1/2} \left[1 - \frac{1}{3} x_0^2 \xi^2 (1-\xi^2) \right]}$$

Используя также соответствующие волновые функции, можно определить силы осцилляторов для электронных переходов между этими состояниями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Быстров В.С., Ролов Б.Н. Состояния электронов в сегнетоэлектрике в окрестности точки фазового перехода первого рода при больших флуктуациях поляризации. — Различные фазовые переходы. Рига, РПИ им. П. Стучки, 1979, с. 116-139.
2. Быстров В.С., Ролов Б.Н. Термодинамика сегнетоэлектрических материалов при локализации электронов на зародышах в окрестности точки фазового перехода. — Неорганические стекла, покрытия и материалы. Рига, РПИ, 1979, с. 74-78.

3. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига, Зинатне, 1971. 227 с.
4. Ролов Б.Н., Оркевич В.Э. Термодинамика фазовых переходов в сегнетоактивных твердых растворах. Рига, Зинатне, 1978. 216 с.
5. Оркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамическая теория геометрических эффектов в сегнетоэлектриках. - Изв.АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1977, № 2, с.61-69.
6. Быстров В.С., Заполь Б.П., Киселев В.Ф., Козлов В.В. Минимизация функционалов многих переменных на ЭВМ. - Научно-техническая конференция "Молодые ученые-механики - народному хозяйству". Рига, РПИ, 1979, с.124.
7. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М., Наука, 1977. 831 с.
8. Флегге З. Задачи по квантовой механике. М., Мир, 1974. Т. I. 341 с.

ФЛУКТУОННЫЕ СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В СЕГНЕТОПОЛУПРОВОДНИКАХ
И СЕГНЕТОПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Продолжая работы по исследованию флуктуонных состояний электронов в сегнетоэлектриках /1,2/, рассмотрим случай больших флуктуаций поляризации вблизи точки фазового перехода в сегнетополупроводнике при температурах выше температуры фазового перехода (в парафазе). Тогда, используя результаты работ /1-4/, изменение термодинамического потенциала при образовании сегнетополупроводниковой частицы радиуса R , можно представить в виде:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{4}{3} \pi R^3 \varphi_V^F + 4 \pi R^2 \varphi_S^F, \quad (1)$$

$$\varphi_V^F = \varphi_V^F + \varphi_V^S, \quad (2)$$

$$\varphi_S^F = \varphi_S^F + \varphi_S^S, \quad (3)$$

$$\varphi_V^F = \alpha_V^F P^2 + \frac{1}{2} \beta_V^F P^4 + \frac{1}{3} \gamma_V^F P^6, \quad (4)$$

$$\varphi_S^F = \alpha_S^F P^2 + \frac{1}{2} \beta_S^F P^4 + \frac{1}{3} \gamma_S^F P^6, \quad (5)$$

$$\varphi_V^S = n \cdot \Delta E_g = n_V (\alpha_V^S P^2 + \frac{1}{2} \beta_V^S P^4 + \frac{1}{3} \gamma_V^S P^6), \quad (6)$$

$$\varphi_S^S = n_S (\alpha_S^S P^2 + \frac{1}{2} \beta_S^S P^4 + \frac{1}{3} \gamma_S^S P^6), \quad (7)$$

где α , β и γ - коэффициенты разложения, P - поляризация внутри сферической частицы сегнетополупроводника (предполагается, что поляризация в системе имеет равномерное распределение по всему объему системы), n - концентрация квазинеравновесных носителей тока, ΔE_g - ширина запрещенной зоны кристалла. Верхние индексы "F" и "S" описывают принадлежность к сегнетоэлектрической и полупроводниковой подсистеме соответственно, нижние индексы "V" и "S" определяют

объемную и поверхностную компоненты соответственно. Преобразуя (2), (3) с помощью (4)-(7), получим:

$$\Phi_V = (\alpha_V^F + \eta_V \alpha_V^S) P^2 + \frac{1}{2} (\beta_V^F + \eta_V \beta_V^S) P^4 + \frac{1}{3} (\gamma_V^F + \eta_V \gamma_V^S) P^6, \quad (8)$$

$$\Phi_S = (\alpha_S^F + \eta_S \alpha_S^S) P^2 + \frac{1}{2} (\beta_S^F + \eta_S \beta_S^S) P^4 + \frac{1}{3} (\gamma_S^F + \eta_S \gamma_S^S) P^6. \quad (9)$$

Тогда (1) можно записать в виде

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{3} \pi R^3 (\alpha P^2 + \frac{1}{2} \beta P^4 + \frac{1}{3} \gamma P^6), \quad (10)$$

где

$$\alpha = (\alpha_V^F + \eta_V \alpha_V^S) + \frac{\alpha_S^F + \eta_S \alpha_S^S}{R}, \quad (11)$$

$$\beta = (\beta_V^F + \eta_V \beta_V^S) + \frac{\beta_S^F + \eta_S \beta_S^S}{R}, \quad (12)$$

$$\gamma = (\gamma_V^F + \eta_V \gamma_V^S) + \frac{\gamma_S^F + \eta_S \gamma_S^S}{R}. \quad (13)$$

Здесь от температуры зависит только коэффициент α_V^F , все остальные коэффициенты постоянны. В частном случае сегнето-полупроводникового твердого раствора (СПТР) все коэффициенты еще зависят от концентрации примеси x [3]. Ограничиваясь линейным приближением, запишем

$$\left. \begin{aligned} \eta_V &= \eta_V(x) = \eta_{V,01}(1-x) + \eta_{V,02}x, & \eta_S &= \eta_S(x) = \eta_{S,01}(1-x) + \eta_{S,02}x, \\ \alpha_V^F &= \alpha_V^F(x) = \alpha_{V,01}^F(1-x) + \alpha_{V,02}^F x, & \alpha_S^F &= \alpha_S^F(x) = \alpha_{S,01}^F(1-x) + \alpha_{S,02}^F x, \\ \alpha_V^S &= \alpha_V^S(x) = \alpha_{V,01}^S(1-x) + \alpha_{V,02}^S x, & \alpha_S^S &= \alpha_S^S(x) = \alpha_{S,01}^S(1-x) + \alpha_{S,02}^S x, \\ \beta_V^F &= \beta_V^F(x) = \beta_{V,01}^F(1-x) + \beta_{V,02}^F x, & \beta_S^F &= \beta_S^F(x) = \beta_{S,01}^F(1-x) + \beta_{S,02}^F x, \\ \beta_V^S &= \beta_V^S(x) = \beta_{V,01}^S(1-x) + \beta_{V,02}^S x, & \beta_S^S &= \beta_S^S(x) = \beta_{S,01}^S(1-x) + \beta_{S,02}^S x, \\ \gamma_V^F &= \gamma_V^F(x) = \gamma_{V,01}^F(1-x) + \gamma_{V,02}^F x, & \gamma_S^F &= \gamma_S^F(x) = \gamma_{S,01}^F(1-x) + \gamma_{S,02}^F x, \\ \gamma_V^S &= \gamma_V^S(x) = \gamma_{V,01}^S(1-x) + \gamma_{V,02}^S x, & \gamma_S^S &= \gamma_S^S(x) = \gamma_{S,01}^S(1-x) + \gamma_{S,02}^S x. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Здесь индексы "01" относятся к чистой первой (основной) компоненте (при $x \rightarrow 0$), а индексы "02" - к чистой второй (примесной) компоненте (при $x \rightarrow 1$).

В точке фазового перехода второго рода $\alpha = 0$, т. е.

$$\alpha_V^F = \alpha_0^1 (T - T_0) = \frac{2\pi}{C_W} (T - T_0). \quad (15)$$

Тогда для сегнетополупроводника имеем

$$\left[\frac{2\pi}{C_W} (T - T_0) + \eta_V \alpha_V^S \right] + \frac{\alpha_S^F + \eta_S \alpha_S^S}{R} = 0, \quad (16)$$

и, следовательно,

$$T_0^* = T_0 - \frac{C_W}{2\pi} \left(\eta_V \alpha_V^S + \frac{\alpha_S^F + \eta_S \alpha_S^S}{R} \right). \quad (17)$$

Аналогичное выражение с учетом (14) можно записать для СПТР.

В случае фазового перехода первого рода

$$\alpha_V^F = \alpha_0 + \alpha_0^1 (T - T_0) = \alpha_0 + \frac{2\pi}{C_W} (T - T_0), \quad (18)$$

и, соответственно, для сегнетополупроводника конечного радиуса R

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha_0^* + \alpha^{**} (T) = \\ &= \left(\alpha_0 + \eta_V^* \alpha_V^{S*} + \frac{\alpha_S^{F*} + \eta_S^* \alpha_S^{S*}}{R} \right) + \\ &+ \left[\alpha_0^1 (T - T_0) + \eta_V^{**} \alpha_V^{S**} + \frac{\alpha_S^{F**} + \eta_S^{**} \alpha_S^{S**}}{R} \right], \quad (19) \end{aligned}$$

$$\alpha_S^F = \alpha_{S*}^F + \alpha_{S**}^F,$$

$$\eta_V \alpha_V^S = \eta_V^* \alpha_V^{S*} + \eta_V^{**} \alpha_V^{S**},$$

$$\eta_S \alpha_S^S = \eta_S^* \alpha_S^{S*} + \eta_S^{**} \alpha_S^{S**}.$$

Здесь α_v^* определяет значение α в точке фазового перехода, $\alpha^{**}(T)$ — определяет сдвиг температуры фазового перехода. Тогда новая температура фазового перехода:

$$T_0^* - T_0 = \frac{C_0}{2\pi} \left(n_v^{**} \alpha_v^{**} + \frac{\alpha_v^{**} n_v^{**} + n_s^{**} \alpha_s^{**}}{R} \right). \quad (20)$$

Аналогично, учитывая зависимость от концентрации примеси x в виде (14), те же выражения (19), (20) можно использовать для описания СПТР.

Кроме того, в случае фазового перехода первого рода, можно записать /1,2/:

$$\begin{aligned} \alpha_0^* &= (\alpha_0 + n_2 \alpha_2^0) \left(1 + \frac{\delta}{R}\right), \\ \beta &= (\beta_1^0 + n_3 \beta_3^0) \left(1 + \frac{\delta}{R}\right), \\ \gamma &= (\gamma_1^0 + n_4 \gamma_4^0) \left(1 + \frac{\delta}{R}\right). \end{aligned} \quad (21)$$

Таким образом, термодинамический потенциал сегнетополупроводника и СПТР также сводится к обычному виду (10), подробно рассмотренному в работах /1,2,5/, с некоторыми модифицированными обобщенными коэффициентами разложения, зависящими от концентрации неравновесных носителей и концентрации примесей.

Рассмотрим теперь локализацию электрона у сферической частицы полупроводника или СПТР. Условия локализации и образования флюктуонов (фазонов) будут определяться минимумом функционала

$$\begin{aligned} \mathcal{J}(n, x, \Psi, P) &= E_2 + (C\Phi - C\Phi_0) = \\ &= \int_V \left[\frac{\hbar^2}{2M} |\nabla \Psi(\vec{r})|^2 - g(n, x) P |\Psi(\vec{r})|^2 \right] d\vec{r} + \\ &+ \left[\alpha(x, n) P^2 + \frac{1}{2} \beta(x, n) P^4 + \frac{1}{3} \gamma(x, n) P^6 \right] d\vec{r} \end{aligned} \quad (22)$$

по волновой функции Ψ и функции поляризации P при параметрах x и n . Здесь и дальше предполагается, что концентрация квазинепрерывных носителей тока также распределена

равномерно по всему объему системы, т.е. $n = n_1 = n_2$. Константа взаимодействия g в этом случае представлена в виде:

$$g(n, x) = g^F + n g^S = - [g_{01}^F (1-x) + g_{02}^F x] + [g_{01}^S (1-x) + g_{02}^S x] n. \quad (23)$$

Приведенное выражение (23) для g означает, что для полупроводниковой подсистемы рассматривается образование мультифлуктуонов (мультифазонов), т.е. многоэлектронных квазичастиц, когда у участка неравновесной фазы локализуется n электронов. При этом образование подобных квазичастиц облегчено /6/, и, следовательно, константа $g^S \gg g^F$. Поэтому можно пренебречь первым членом в выражении (23) для g . Тогда потенциальная энергия локализованных электронов в макроскопическом приближении:

$$V = - n g^S P = - [g_{01}^S (1-x) + g_{02}^S x] n P. \quad (23)$$

При более строгом рассмотрении для сферической частицы с учетом принципа Паули /6/ можно принять:

$$V = - g^S n P + C_1 \frac{n^2}{3\mu R^2} n^{3/2} + C_2 \frac{n(n-1)}{2R}. \quad (24)$$

Фактически это справедливо для непироэлектрической фазы, но для оценки порядка этого достаточно.

Реализация таких состояний возможна при больших концентрациях n , что справедливо для полупроводников (ΔE_g - мало, n - значительно), но при этом, как правило, сегнетоэлектрическое состояние (поляризация) не может существовать. В сегнетоэлектриках же величина n , в общем, весьма мала и вероятность образования таких многоэлектронных флуктуонов (фазонов) практически равна нулю, т.е. в этом случае вторым членом $n g^S$ в выражении (23) для g можно пренебречь. Однако, в сегнетополупроводниках в условиях фотостимуляции, когда генерируется достаточно много неравновесных электронов /4/, образование подобных квазичастиц несомненно следует учесть и здесь возможно обнаружить ряд интересных специфиче-

ских эффектов. При этом следует отметить, что общая концентрация таких сложных комплексов будет все же невелика /6/.

Наличие неоднородностей и флуктуаций концентрации примеси может также привести к образованию флуктуонов по концентрации и к эффектам взаимодействия с флуктуонами (фазонами) по поляризации, что отмечено в /2/. Потенциальную энергию электронов можно в этом случае представить

$$V = -g^F(x_0)P - A^F(P)(x-x_0) - g^S(x_0)\eta P - A^S(\eta, P)(x-x_0),$$

$$g^F(x_0) = g_{01}^F + (g_{02}^F - g_{01}^F)x_0, \quad A^F(P) = (g_{02}^F - g_{01}^F)P,$$

$$g^S(x_0) = g_{01}^S + (g_{02}^S - g_{01}^S)x_0, \quad A^S(\eta, P) = (g_{02}^S - g_{01}^S)\eta P. \quad (25)$$

Это выражение означает, что наряду с обычным флуктуоном (фазоном) по поляризации ($g^F(x_0)P$) и многоэлектронным флуктуоном (фазоном) по поляризации ($g^S(x_0)\eta P$), соответствующими средней концентрации примеси x_0 , в СПТР могут образоваться флуктуоны (фазоны), локализованные на флуктуациях концентрации примеси, как одно- ($A^F(P)(x-x_0)$), так и многоэлектронные ($A^S(\eta, P)(x-x_0)$). Условия существования таких сложных образований можно рассмотреть, вводя в функционал системы минимальную работу $R(x)$, необходимую для создания распределения концентрации $x(\vec{r})$, аналогично работе /2/.

Возвращаясь к функционалу (22), заметим, что он отличается от функционалов, рассмотренных в работах /1,2/, лишь наличием параметрической зависимости по концентрации неравновесных носителей тока η и концентрации примеси x (аналогично СЭТР /2/). Поэтому, анализ основных свойств флуктуонов (фазонов) и физических эффектов, обусловленных этими квазичастицами, в сегнетополупроводниках и СПТР можно проводить в общем виде на основе безразмерного приведенного функционала, подробно рассмотренного в /5/, к которому данный функционал (22) сводится. Переход к конкретным материалам затем производится с помощью перенормировки коэффициентов по вышеприведенным формулам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Быстров В.С., Ролов Б.Н. Состояния электронов в сегнетоэлектрике в окрестности точки фазового перехода первого рода при больших флуктуациях поляризации. - Размытые фазовые переходы. Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1979, с.116-139.
2. Маджулис И.Я., Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамика сегнетоэлектрических тонких пленок в окрестности фазового перехода первого рода. - Размытые фазовые переходы. Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1979, с.140-148.
3. Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Термодинамика фазовых переходов в сегнетоактивных твердых растворах. Рига, Зинатне, 1978. 216 с.
4. Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики-полупроводники. М., Наука, 1976. 408 с.
5. Быстров В.С. Анализ функционала самосогласованных флуктуонных состояний электронов в сегнетоэлектрике в приведенном безразмерном виде. - (В наст. сборнике).
6. Кривоглаз М.А. Состояния электронов вблизи точки фазового перехода и в неупорядоченных системах. - ФТТ, 1969, т.11, вып. 8, с.2230-2240.

А.В. Ацагорцян, Р.О. Овсепян

Институт физических исследований АН АрмССР (Аштарак)

К ТЕОРИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ
С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ ПОДЛОЖКИ

Введение

За последние годы появился целый ряд теоретических работ, посвященных сегнетоэлектрическим тонким пленкам. Это связано со все более широким применением таких пленок в радиотехнике и оптике и большим количеством экспериментальных работ, зачастую разноречивых. Во всех этих работах авторы, в первую очередь, стремятся дать объяснение размерному эффекту в пленках, т.е. изменению сегнетоэлектрических свойств при уменьшении толщины. Большой обзор теоретических и экспериментальных работ по рассматриваемому вопросу, появившихся до 1975 года, имеется в статье /1/.

Существует несколько теоретических моделей, описывающих сегнетоэлектричество в тонких пленках. Отметим из них модель деполаризующего поля /2,3/, динамическую модель /4/, электростатическую модель /5/ и модель поверхностного слоя /6,7,8/. Нужно отметить, что все эти модели, имеющие свои достоинства, обладают и рядом серьезных недостатков, обусловленных именно модельным рассмотрением и различными ограничениями, и в итоге дают качественное (в лучшем случае полуквантовое) описание явлений в пленках.

Другой путь рассмотрения таких явлений — это феноменологическое описание. За последние 3 года появились 2 цикла работ, посвященных термодинамическому описанию процессов, происходящих в пленках. В работах /9-14/ производится всестороннее феноменологическое рассмотрение тонкой сегнетоэлектрической пленки твердого раствора. Эта теория основана на том, что при малых толщинах пленки поверхностная составляющая плотности термодинамического потенциала становится сравнимой с объемной, вследствие чего свойства тонкой пленки резко отличаются от свойств массивного образца. Термоди-

намический потенциал, рассматриваемый авторами, имеет следующий вид /II/:

$$\Phi(T, d) = \int_0^d \rho^v(T, d, x) dx + \rho^s(T, d). \quad (I)$$

Здесь T - температура, x - текущая координата, d - полутолщина пленки, ρ^v и ρ^s - соответственно объемная и поверхностная плотность термодинамического потенциала, для которых разложения Ландау-Гинзбурга-Девоншира имеют вид

$$\begin{cases} \rho^v = \alpha^v P^2 + \frac{1}{2} \beta^v P^4 + \frac{1}{3} \gamma^v P^6 + \frac{1}{2} (\text{grad } P)^2, \\ \rho^s = \alpha^s P_s^2 + \frac{1}{2} \beta^s P_s^4 + \frac{1}{3} \gamma^s P_s^6, \end{cases} \quad (2)$$

где α , β , γ - коэффициенты разложения, индексы "v" или "s" определяют их принадлежность к объемной или поверхностной составляющим, а P_s - поляризация на поверхности. Минимизируя (I), можно получить систему уравнений, определяющую зависимость спонтанной поляризации и других параметров от толщины пленки. Авторами рассмотрены фазовые переходы как второго /9, 10/, так и первого /13/ рода, сделана попытка учесть анизотропию /12/, поведение системы во внешнем поле и ряд других случаев. В работе /14/ содержится обобщение полученных результатов.

В другом цикле работ /15-17/ нами используется несколько иной подход к рассматриваемой проблеме. При уменьшении толщины пленки роль объемных факторов (сил дальнего действия) уменьшается, и энергетически более выгодным становится состояние с более высокой симметрией, так как ему свойственна меньшая поверхность при данном объеме. При некоторой критической толщине поверхностный вклад сравнивается с объемным, и сегнетоэлектрические свойства исчезают. Аналогичный подход имеется в ряде работ /18-20/, где рассматриваются несегнетоэлектрические (в основном, металлические) пленки и фазовые переходы типа плавления. В работе /15/ рассматривается механизм потери сегнетоэлектрических свойств пленки, связанный с ее переходом в аморфное состояние, а в работе /16/ - механизм, связанный с переходом в более высокосимметричное параэлектрическое состояние. Получены значения критических толщин для пленок BaTiO_3 , зави-

симости спонтанной поляризации и точки Кюри от толщины пленки. В работе /17/ содержится обобщение полученных результатов.

Нужно отметить, что практически во всех перечисленных работах наличие подложки пренебрегалось. Однако, эксперименты показывают, что ее влияние может быть очень существенным (см., например, недавние работы /21-23/). Поэтому представляется весьма важным как-то попытаться учесть это влияние.

В 1979 году появились две работы /24, 25/, в которых предпринята такая попытка. Свободная энергия С-доменной пленки, т.е. пленки с направлением спонтанной поляризации, перпендикулярным ее поверхности, записывается в виде

$$F = \frac{1}{2} \chi q P^2(d) + \int_0^d \left[\alpha P^2 + \frac{\beta}{2} P^4 + \frac{\gamma}{3} P^6 + \frac{\chi}{2} \left(\frac{dP}{dz} \right)^2 \right] dz. \quad (3)$$

Здесь первый член учитывает поверхностную энергию от границы пленка-подложка, т.е. подложка учитывается заданием ее границы с пленкой. Наличие подгоночных параметров q и χ позволяет получить хорошее совпадение с экспериментом для пленок с различными характеристиками, в частности, с различным составом подложек. В работе /25/ получены зависимости спонтанной поляризации, диэлектрической проницаемости и точки Кюри от толщины.

Другой способ рассмотрения проведен в работе /26/, развитием которой является настоящая статья. В общем случае рассматривается контакт двух сегнетоэлектриков и записывается дифференциальное уравнение для каждого из них. На границе между ними производится шивка, и рассматриваемая система уравнений дает в качестве решения распределение спонтанной поляризации по обеим средам. Случай, когда один из двух сегнетоэлектриков является полубесконечным, а другой - конечным, дает обсуждаемую здесь систему пленка-подложка.

Конечно, сегнетоэлектрическая подложка - это только частный случай. В наиболее общем случае она может быть из аморфного материала, металла, кристаллического диэлектрика или сегнетоэлектрика, причем в последнем случае ее можно рассматривать находящейся как в сегнетоэлектрическом, так и в параэлектрическом состоянии. В каждом из этих случаев результат будет существенно различным.

Еще более интересным и сложным является случай многослойного материала, например, типа подложка-пленка-подложка. Одним из способов получения тонких слоев внутри сегнетоэлектрического кристалла, например, типа LiNbO_3 , является бомбардировка его ионами, оседающими на определенной глубине. Для иллюстрации, не вдаваясь в подробности, напомним систему дифференциальных уравнений для такого случая:

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta_1 \frac{d^2 P}{dx^2} = \pm |\alpha_1| P + \beta_1 P^3 + \gamma_1 P^5, \\ \delta_2 \frac{d^2 P}{dx^2} = \pm |\alpha_2| P + \beta_2 P^3 + \gamma_2 P^5, \\ \delta_3 \frac{d^2 P}{dx^2} = \pm |\alpha_3| P + \beta_3 P^3 + \gamma_3 P^5, \\ \frac{dP}{dx} \Big|_{x=0} = 0 \end{array} \right. \quad (4)$$

Знак "+" или "-" в первых трех уравнениях выбирается в зависимости от того, находится ли данная среда в параэлектрическом или сегнетоэлектрическом состоянии. Четвертое уравнение вытекает из симметрии данной системы.

Теперь приступим к конкретному рассмотрению одного из типов системы пленка-подложка.

Свойства сегнетоэлектрической тонкой пленки с подложкой в параэлектрическом состоянии

Одним из наиболее простых является случай, когда подложка из сегнетоэлектрического материала находится в параэлектрическом состоянии, т.е.

$$T_{c2} < T < T_{c1} \quad (5)$$

где T_{c1} и T_{c2} - точки Кюри соответственно для пленки и подложки.

Пленку мы предполагаем в данной работе А-доменной, т.е. направление спонтанной поляризации параллельно границе с подложкой, так как случай С-доменной пленки усложняется необходимостью рассмотрения связанных зарядов на границе с подложкой.

На рис. I пленка занимает пространство между плоскостями $x = -d$ и $x = 0$, а подложка - правое полупространство. P_1 и P_2 - спонтанные поляризации, характерные для материалов

пленки и подложки соответственно. Предположим, что температуры Кюри достаточно близки, т.е.

$$\left| \frac{T_{C1} - T_{C2}}{T_{C1}} \right| \ll 1, \quad \left| \frac{T_{C1} - T_{C2}}{T_{C2}} \right| \ll 1. \quad (6)$$

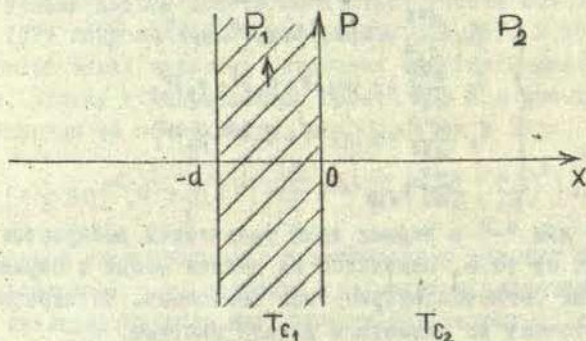


Рис. 1.

Тогда, если условие применимости теории Ландау

$$\frac{|T - T_C|}{T_C} \ll 1 \quad (7)$$

выполнено для одного сегнетоэлектрика, то оно автоматически выполняется и для другого, и можно для каждого из них написать разложение Ландау-Гинзбурга-Девоншира для термодинамического потенциала. Для фазового перехода второго

$$\Phi = \int \left[\frac{\alpha P^2}{2} + \frac{\beta P^4}{4} + \frac{\delta}{2} (\text{grad } P)^2 \right] dx. \quad (8)$$

Градиентный член введен вследствие возникающей из-за контакта пленки с подложкой неоднородности распределения спонтанной поляризации. Индексами 1 впредь будем обозначать физические величины, характеризующие пленку, а индексом 2 - подложку. После минимизации (8) по параметру упорядочения получим

$$\delta \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} = -|\alpha| P + \beta P^3. \quad (9)$$

Перейдем к новым (безразмерным) переменным, положив

$$\frac{\delta}{|\alpha|} = \xi^2; P_1 = f_1 \sqrt{\frac{|\alpha_1|}{\beta_1}}; P_2 = f_2 \sqrt{\frac{|\alpha_2|}{\beta_2}}; \chi' = \frac{\chi}{\xi}. \quad (10)$$

Новую переменную χ' в дальнейшем будем обозначать снова через χ . Тогда для пленки и подложки получится система дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} f_1'' = -f_1 + f_1^3, \\ f_2'' = f_2 + f_2^3. \end{cases} \quad (11)$$

Нужно отметить, что характерными расстояниями, на которых изменяются P_1 и P_2 , соответственно являются

$$\xi_1 = \sqrt{\frac{\delta_1}{\alpha_1}} \sim \sqrt{\frac{T_c}{|T - T_{c1}|}}, \quad \xi_2 = \sqrt{\frac{\delta_2}{\alpha_2}} \sim \sqrt{\frac{T_c}{|T - T_{c2}|}}. \quad (12)$$

Отсюда следует, что в области применимости теории Ландау ξ_1 и ξ_2 могут быть достаточно большими за счет близости T к T_{c1} и T_{c2} .

Теперь напомним граничные условия для системы уравнений (II)

$$\begin{cases} f_2|_{x \rightarrow \infty} = 0, \\ f_2'|_{x \rightarrow \infty} = 0, \\ f_1'|_{x \rightarrow -d} = 0. \end{cases} \quad (13)$$

Осталось написать условия сшивки на границе пленки с подложкой. Из условия минимума свободной энергии имеем

$$\delta_1 P_1'(0) = \delta_2 P_2'(0). \quad (14)$$

Кроме этого, из уравнений Максвелла следует

$$\delta_2 P_1(0) = \delta_1 P_2(0). \quad (15)$$

Диэлектрическую проницаемость ϵ можно выразить через P , используя выражение

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2}, \quad \epsilon = \frac{1}{\alpha + 3\beta P^2}. \quad (16)$$

Тогда вблизи температуры фазового перехода ($\alpha \rightarrow 0$) имеем

$$\beta_1 P_1^3(0) = \beta_2 P_2^3(0). \quad (17)$$

Итак, в новых переменных условия ошивки имеют вид

$$\begin{cases} \sqrt{\beta_1} \sqrt{\frac{|\alpha_1|}{\beta_1}} f_1(0) = \sqrt{\beta_2} \sqrt{\frac{|\alpha_2|}{\beta_2}} f_2(0), \\ \delta_1 \xi_2 \sqrt{\frac{|\alpha_1|}{\beta_1}} f_1'(0) = \delta_2 \xi_1 \sqrt{\frac{|\alpha_2|}{\beta_2}} f_2'(0). \end{cases} \quad (18)$$

Принтегрировав один раз систему (11), получим

$$\begin{cases} (f_1')^2 = -f_1^2 + \frac{f_1^4}{2} + C_1, \\ (f_2')^2 = -f_2^2 + \frac{f_2^4}{2} + C_2. \end{cases} \quad (19)$$

Из условий $f_2|_{x \rightarrow \infty} = 0$ и $f_2'|_{x \rightarrow \infty} = 0$ следует $C_2 = 0$. Решение второго уравнения из системы (19) имеет вид

$$\frac{1}{2} f_2^2(x) = \left(\frac{ce^{2x} + 1}{ce^{2x} - 1} \right) - 1. \quad (20)$$

Для производной $f_2'(x)$ получаем выражение

$$f_2'(x) = -2\sqrt{2c} e^x \frac{ce^{2x} + 1}{(ce^{2x} - 1)^2}. \quad (21)$$

Из условия $f_2'(x) < 0$ следует, что постоянная интегрирования $c > 0$. На границе пленки с подложкой имеем

$$\begin{cases} f_2'(0) = -2\sqrt{2c} \frac{c+1}{(c-1)^2}, \\ f_2(0) = \frac{2\sqrt{2}c}{|c-1|}. \end{cases} \quad (22)$$

Перейдя к старым переменным, т.е. к размерным единицам, получим

$$\begin{cases} P_2'(0) = -\frac{\eta_2}{\xi_2} \frac{2\sqrt{2c}(c+1)}{(c-1)^2}, \\ P_2(0) = \frac{2\sqrt{2}c\eta_2}{|c-1|}. \end{cases} \quad (23)$$

Здесь введено обозначение $\sqrt{\frac{|\alpha_1|}{\beta_1}} = \eta$. Теперь можно перейти к решению первого уравнения системы (19)

$$\frac{df_1}{dx} = \pm \sqrt{-f_1^2 + \frac{f_1^4}{2} + C_1} \quad (24)$$

дискриминант подкоренного выражения $D = 4 - 2C_1$. Из граничного условия $f_1|_{x \rightarrow -d} = 0$ следует, что $D \geq 0$, т.е. $C_1 \leq \frac{4}{2}$. Кроме того, имеет место условие

$$\frac{f_1^4}{2} - f_1^2 + C_1 \geq 0. \quad (25)$$

Пусть F_1 и F_2 - корни подкоренного выражения, причем для определенности $F_1 < F_2$. Тогда

$$F_1 = \sqrt{4 - \sqrt{4 - 2C_1}}, \quad (26)$$

Функция $f_1(x)$ при этом имеет максимум в некоторой точке $-d < x_0 < x$. При $x_0 < x < 0$ имеем

$$x = - \int_{f_1(0)}^{f_1} \frac{df_1}{\sqrt{f_1^4/2 - f_1^2 + C_1}}, \quad (27)$$

а при $-d < x < x_0$

$$x = - \int_{f_1(0)}^{f_1} \frac{df_1}{\sqrt{f_1^4/2 - f_1^2 + C_1}} + \int_{F_1}^{f_1} \frac{df_1}{\sqrt{f_1^4/2 - f_1^2 + C_1}}. \quad (28)$$

Выражения (27) и (28) задают распределение спонтанной поляризации по координате x . Граничное условие принимает вид (при подстановке $x = -d$)

$$\int_{f_1(0)}^{F_1} \frac{df_1}{\sqrt{f_1^4/2 - f_1^2 + C_1}} - \int_{F_1}^{-F_1} \frac{df_1}{\sqrt{f_1^4/2 - f_1^2 + C_1}} = d. \quad (29)$$

Из (18) и (22) следует

$$\begin{cases} \frac{f_1^4(0)}{2} - f_1^2(0) + C_1 = \frac{\delta_2}{\delta_1} \left(\frac{\eta_2 \xi_1}{\xi_2 \eta_1} \right)^2 \frac{\delta c(c+1)^2}{(c-1)^4} \\ f_1(0) = \sqrt[3]{\frac{\beta_2}{\beta_1} \frac{\eta_2}{\eta_1} \frac{2\sqrt{2}c}{|c-1|}} \end{cases} \quad (30)$$

Преобразуем (29) с учетом (30):

$$\int_A^{\sqrt{4 - \sqrt{4 - 2C_1}}} \frac{df_1}{\sqrt{f_1^4/2 - f_1^2 + C_1}} + 2 \int_A^{\sqrt{4 - \sqrt{4 - 2C_1}}} \frac{df_1}{\sqrt{f_1^4/2 - f_1^2 + C_1}} = d. \quad (31)$$

Здесь $A = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} \cdot \frac{\eta_2}{\eta_1} \cdot \frac{2\sqrt{2}c}{|c-1|}$.

Зависимость между постоянными интегрирования C_1 и c находится из (30)

$$C_1 = F(c) = \frac{\delta_2}{\delta_1} \left(\frac{\eta_2}{\eta_1} \right)^2 \frac{\partial c (c+1)^2}{(c-1)^4} - \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} \frac{\eta_2}{\eta_1} \frac{64c^2}{(c-1)^3} + \frac{\eta_2^2}{\eta_1^2} \frac{\partial c}{(c-1)^2} \quad (32)$$

Выражение (31) можно рассматривать и как зависимость f_1 от d , т.е. зависимость спонтанной поляризации от толщины пленки с учетом влияния подложки.

Рассмотренный случай характеризуется распределением спонтанной поляризации по координате x , показанным на рис. 2.

При $C_1 = \frac{1}{2}$, как и при $C_1 < 0$, картина распределения другая. При этом $F = 1$, $f_1(-d) = 1$, и имеем

$$x = - \int_{f_1(0)}^{f_1} \frac{df_1}{\sqrt{f_1^4/2 - f_1^2 + \frac{1}{2}}} \quad (33)$$

Граничное условие в этом случае принимает вид

$$\int_{f_1(0)}^1 \frac{df_1}{\sqrt{f_1^4/2 - f_1^2 + \frac{1}{2}}} = d. \quad (34)$$

Отсюда следует, что $d \rightarrow \infty$, т.е. такой вид распределения (изображен на рис. 3) характерен для толстых пленок.

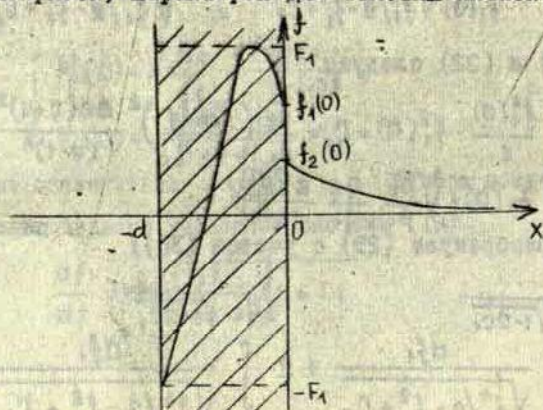


Рис. 2.

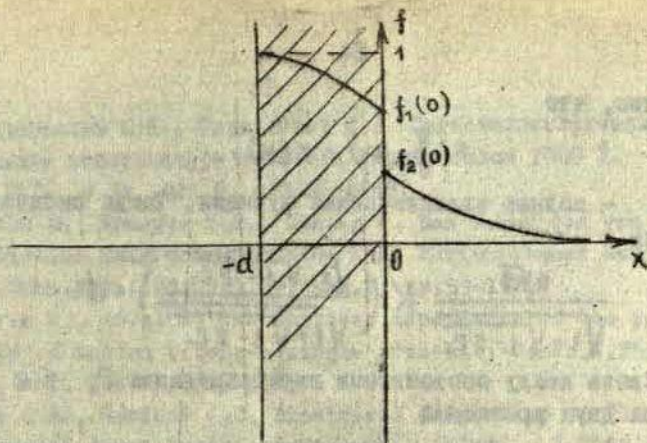


Рис. 3.

Выражения, характеризующие распределение спонтанной поляризации по оси координат, в общем случае очень громоздки и требуют машинного расчета. Однако в ряде частных случаев их можно сильно упростить. Пусть, например, $\xi_2 \gg \xi_1$. Тогда в случае $0 < C_1 < \frac{1}{2}$ имеем

$$2 \int_0^d \frac{dz}{\sqrt{z^2/2 - z^2 + C_1}} = d. \quad (35)$$

Это выражение можно преобразовать к виду

$$2\sqrt{2} \int_0^d \frac{dz}{\sqrt{(a^2 - z^2)(b^2 - z^2)}} = d. \quad (36)$$

По определению

$$\int_0^u \frac{dz}{\sqrt{(a^2 - z^2)(b^2 - z^2)}} = \frac{1}{b} F(\eta, t). \quad (37)$$

Здесь $\eta = \arcsin \frac{u}{a}$, $t = \frac{a}{b}$, причем $b > a > u > 0$, F — эллиптическая функция. В нашем случае, характеризуемом (36),

$u = d$, т.е. $\eta = \frac{\pi}{2}$, $t = \frac{\sqrt{1 - \sqrt{1 - 2C_1}}}{\sqrt{1 + \sqrt{1 - 2C_1}}}$, и из (36) получается⁽²⁾

$$\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{1 + \sqrt{1 - 2C_1}}} F\left(\frac{\pi}{2}, \frac{\sqrt{1 - \sqrt{1 - 2C_1}}}{\sqrt{1 + \sqrt{1 - 2C_1}}}\right) = d. \quad (38)$$

Известно, что

$$F\left(\frac{\pi}{2}, k\right) = K(k), \quad (39)$$

где K — полная эллиптическая функция. Тогда окончательно получим

$$\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{1+\sqrt{1-2c_1}}} K\left(\frac{\sqrt{1-\sqrt{1-2c_1}}}{\sqrt{1+\sqrt{1-2c_1}}}\right) = d. \quad (40)$$

Связь между постоянными интегрирования C_1 и C задается из двух уравнений

$$\begin{aligned} f_1(0) &= \sqrt{1-\sqrt{1-2c_1}}, \\ f_1(0) &= \frac{\eta_2}{\eta_1} \frac{2\sqrt{2}c}{|c-1|}. \end{aligned} \quad (41)$$

Нужно еще отметить, что в данной работе, как и в работах /24, 25/, не учтен энергетический вклад свободной поверхности пленки, что может в значительной степени нивелировать влияние размерных эффектов. Такой учет, конечно, сильно усложнил бы задачу, однако, в принципе, может быть осуществлен введением в рассмотрение члена, аналогичного последнему в правой части термодинамического потенциала (I).

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Мюртцину Г.С. за активное участие в работе, а также Тер-Микаеляну М.Л. и Юркевичу В.Э. за внимание и полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тамашпольский Ю.Я. Сегнетоэлектрические тонкие слои: состояние исследований. — Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах, 1975, т.235, с.44-116.
2. Иванчик И.И. К макроскопической теории сегнетоэлектриков. — ФТТ, 1961, т.3, вып.12, с.3731-3742.
3. Холоденко Л.П. К теории бездоменной, неоднородной, спонтанной поляризации сегнетоэлектрических пластин вблизи точки Кюри. — ФТТ, 1963, т.5, вып.3, с.897-908.
4. Бурман Э.В., Гиршберг Я.Г., Макаров К.В., Зайковский О.И. Диэлектрическая проницаемость и динамика решетки тонкой пленки сегнетоэлектрика. — ФТТ, 1970, т.12, вып.6, с.1850-1853.

5. Томашпольский Ю.Я., Севастьянов М.А. Сегнетоэлектрические вакуумные конденсаторы титаната бария тоньше 1000 Å. - ФТТ, 1972, т.14, вып.9, с.2686-2688.
6. Anliker M., Brugger H.R., Känzig W. Das Verhalten von kolloidalen Seignetteelectrics III, Bariumtitanat $BaTiO_3$. - Helv.Phys.Acta, 1954, vol.27, fasc.2, pp.99-124.
7. Soufova P., Arend H. The thickness dependence of the permittivity of barium titanate single crystals. - Czech.J.Phys., 1962, vol. B12, pp.308-316.
8. Slack J.R., Burfoot J.C. Electrical properties of flash-evaporated ferroelectric $BaTiO_3$ thin films. - J.Phys.C: Solid Stat.Phys., 1971, vol.4, pp.898-909.
9. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамическая теория геометрических эффектов в сегнетоэлектриках. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.Физ. и техн.наук, 1977, № 2, с.61-69.
10. Маджулис И.Я., Фоминс Н.Я., Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Сегнетоэлектрические фазовые переходы второго рода в тонких пленках. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.Физ. и техн.наук, 1978, № 1, с.65-74.
11. Маджулис И.Я., Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамический потенциал систем с размерным эффектом. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.Физ. и техн.наук, 1978, № 2, с.35-38.
12. Юркевич В.Э., Марван М.В., Ролов Б.Н. Учет анизотропии в тонких пленках. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.Физ. и техн.наук, 1978, № 4, с.20-27.
13. Маджулис И.Я., Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамика сегнетоэлектрических тонких пленок в окрестности фазового перехода первого рода. - Размытые фазовые переходы, Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1979, с.149-159.
14. Маджулис И.Я., Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Основы термодинамики сегнетоэлектрических тонких пленок. - Тезисы IX Всесоюзного совещания по сегнетоэлектричеству, Ростов-на-Дону, 1979, ч.П, с.225.
15. Овсепян Р.О., Тер-Микаелян М.Л. Оценка размерного эффекта в тонких сегнетоэлектрических пленках. - Препринт ИФИ-76-47, Ереван, 1976, 21 с.
16. Овсепян Р.О. Смещение точки Кюри при уменьшении толщины в тонких сегнетоэлектрических пленках. - Препринт ИФИ-78-70, Ереван, 1978, 12 с.

17. Овсеян Р.О. К теории размерных эффектов в тонких сегнетоэлектрических пленках. - Тезисы IX Всесоюзного совещания по сегнетоэлектричеству, Ростов-на-Дону, 1979, ч.П, с.228.
18. Яцимирский В.К. О минимальном размере частиц кристаллической фазы. - Теор. и эксп. химия, 1970, т.6, с.704-708.
19. Комник Ю.Ф. О возможной причине уменьшения периода решетки в тонких пленках. - ФТТ, 1964, т.6, вып.2, с.611-618.
20. Комник Ю.Ф. О причинах возникновения неравновесных фаз в тонких пленках. - ФТТ, 1968, т.10, вып.1, с.312-314.
21. Марголин А.М. Влияние структурного состояния подложки на результат кристаллизации сложного сегнетоэлектрического оксида в вакууме. - Тезисы IX Всесоюзного совещания по сегнетоэлектричеству, Ростов-на-Дону, 1979, ч.П, с.230.
22. Шаркань И.П., Фирцак Ю.Ю., Довгошей Н.И., Лукша О.В. Тонкие пленки сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. - Тезисы IX Всесоюзного совещания по сегнетоэлектричеству, Ростов-на-Дону, 1979, ч.П, с.236.
23. Смирнов А.Д., Лиоренцевич В.А., Казизян Н.М. О влиянии подложки на выходные параметры СЭП, полученных ВЧ реактивным распылением. - Тезисы IX Всесоюзного совещания по сегнетоэлектричеству, Ростов-на-Дону, 1979, ч.П, с.244.
24. Дудкевич В.П., Синдеев Ю.Г., Фесенко Е.Г. Размерные эффекты в сегнетоэлектрических пленках. - Изв. Северо-Кавказского научного центра высшей школы, естественные науки, 1979, № 2, с.32-38.
25. Синдеев Ю.Г., Попов А.П., Дудкевич В.П. Теория размерных эффектов в тонких сегнетоэлектрических пленках. - Тезисы IX Всесоюзного совещания по сегнетоэлектричеству, Ростов-на-Дону, 1979, ч.П, с.226.
26. Ацагорцян А.З., Мкртчян Г.С., Овсеян Р.О. Влияние подложки на сегнетоэлектрические свойства тонкой пленки. - Тезисы IX Всесоюзного совещания по сегнетоэлектричеству, Ростов-на-Дону, 1979, ч.П, с. 250.

Ю.Г.Синдеев, А.П.Попов, В.П.Дудкевич
Ростовский госуниверситет (Ростов-на-Дону)

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

Введение

В настоящее время имеется большое количество экспериментальных данных, указывающих на существование в тонких сегнетоэлектрических пленках (ТСП) размерных эффектов /1,2/. Эти эффекты заключаются в том, что при уменьшении толщины ниже определенного значения свойства ТСП начинают заметно отличаться от свойств массивного образца.

Теоретическому исследованию размерных эффектов в сегнетоэлектриках в рамках термодинамической теории фазовых переходов посвящен ряд работ /3-6/. В этих работах рассмотрены тонкие сегнетоэлектрические монокристаллы без учета подложки, для которых получены толщинные зависимости некоторых величин (спонтанной поляризации, температуры Кюри) в случае фазового перехода 2-го рода.

В настоящей работе продолжено начатое ранее /7/ теоретическое исследование размерных эффектов в ТСП, учитывающее существование границы пленка-подложка и неоднородность строения пленки по толщине. Рассмотрены случаи фазового перехода первого и второго рода. Рассчитаны температурные и толщинные зависимости спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости ТСП.

Отметим, что в математическом смысле задача о тонкой пленке на подложке аналогична задаче о тонком монокристалле, и, следовательно, полученные результаты при соответствующем выборе параметров применимы также к тонким монокристаллам.

Постановка задачи

Рассмотрим ТСП на подложке. Пусть ось z перпендикулярна поверхности образца, который бесконечен в направлениях x и y . Значение $z = 0$ соответствует свободной поверхности пленки, а $z = \alpha$ - границе раздела пленка-подложка. В

тонких пленках вклад поверхностной энергии становится существенным, и поэтому свободная энергия системы будет равна сумме поверхностной и объемной энергии. Кроме того, объемная свободная энергия должна содержать градиентный член, который описывает энергию, связанную с неоднородным распределением поляризации по толщине. Для тонких пленок сегнетоэлектриков типа титаната бария, у которых отлична от нуля только одна компонента поляризации $P_x = P \neq 0$ поверхностную плотность свободной энергии рассматриваемой системы можно записать в виде:

$$F = \frac{\alpha q}{2} P^2(d) + \int_0^d \left\{ \alpha P^2 + \frac{\beta_1}{2} P^4 + \frac{\gamma_1}{8} P^6 + \frac{\alpha}{2} \left(\frac{dP}{dx} \right)^2 \right\} dx, \quad (I)$$

где первый член учитывает поверхностную энергию от границы пленка-подложка $/8/$ (q - соответствующая постоянная). Как отмечено в работе $/7/$, вклад поверхностной энергии от границы раздела пленка-подложка намного больше вклада поверхностной энергии от свободной поверхности пленки. Поэтому последний вклад мы в (I) не учитываем.

Фазовый переход второго рода

Для случая фазового перехода второго рода достаточно оставить в разложении плотности объемной свободной энергии в (I) только члены не выше четвертой степени. Тогда варьирование (I) дает уравнение

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = -y + y^3 \quad (2)$$

с граничными условиями

$$\left(\frac{dy}{dx} \right)_{x=\lambda d} + \frac{q}{\lambda} y(d) = 0, \quad \left(\frac{dy}{dx} \right)_{x=0} = 0, \quad (3)$$

где

$$y = P/P_\infty; \quad P_\infty^2 = -\alpha/\beta_1; \quad \lambda^2 = -2\alpha/\alpha; \quad x = \lambda z.$$

Решение уравнения (2) дает распределение спонтанной поляризации по толщине:

$$y = y_0 \frac{\operatorname{cn}(\omega x, \kappa)}{\operatorname{dn}(\omega x, \kappa)}, \quad (4)$$

где

$$\omega = (1 - y_0^2/2)^{1/2}, \quad \kappa = y_0 / (2 - y_0^2)^{1/2}.$$

Первое граничное условие (3) с учетом (4) дает уравнение

$$\omega(\kappa^2 - 1) \operatorname{sn}(\omega \lambda d, \kappa) + \frac{q}{\lambda} \operatorname{sn}(\omega \lambda d, \kappa) \operatorname{dn}(\omega \lambda d, \kappa) = 0. \quad (5)$$

Уравнение (5) служит для определения величины y_0 при заданной температуре и толщине пленки. Распределение поляризации по толщине ТСП, описываемое формулой (4), показано на рис. 1. Решая уравнение (5) при различных d , можно получить зависимости спонтанной поляризации на свободной поверхности пленки y_0 от d , которые показаны на рис. 2. Аналогичным образом рассчитаны зависимости y_0 от температуры, изображенные на рис. 3.

Из рис. 2 видно, что при каждой температуре устойчивое распределение поляризации по толщине существует только в определенном интервале. Нижняя граница этого интервала соответствует критической толщине, при которой поляризация ТСП обращается в нуль. Существование критической толщины связано с тем, что уравнение (2) не всегда имеет нетривиальное решение. Граница осуществления нетривиального решения определяется соотношением

$$\operatorname{tg} \lambda d = \frac{q}{\lambda}. \quad (6)$$

Следовательно, если при заданной температуре уменьшать толщину пленки, то, начиная с толщины определяемой (6), она потеряет сегнетоэлектрические свойства. Соотношение (6) определяет также зависимость температуры фазового перехода от толщины пленки. Эти зависимости показаны на рис. 4. Из рисунка видно, что при уменьшении поверхностной энергии уменьшаются и толщины, начиная с которых сдвиг температуры фазового перехода становится заметным.

Вернемся теперь к рис. 2. Верхняя граница интервала соответствует обращению спонтанной поляризации в нуль на границе пленка-подложка вследствие периодичности эллиптических функций в (4). В работе [4] отмечалось, что период эллиптических функций, описывающих распределение поляризации в ТСП, всегда меньше толщины. Этот вывод, по-видимому, является

следствием некорректного предельного перехода. Наши расчеты указывают, что распределение поляризации может менять знак внутри пленки. С физической точки зрения это может означать либо то, что при таких толщинах энергетически выгодно образование встречных доменов, либо то, что развитая теория становится неприменимой для описания монодоменного состояния в ТСП.

4. Фазовый переход первого рода

В этом случае варьирование (I) дает уравнение

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = y \left\{ A(T) - 4B(T)y^2 + 3C(T)y^4 \right\} \quad (7)$$

с граничными условиями

$$\left(\frac{dy}{dx} \right)_{x=\lambda_0 d} + \frac{y}{\lambda_0} = 0, \quad \left(\frac{dy}{dx} \right)_{x=0} = 0. \quad (8)$$

Вдесь введены обозначения:

$$x = \lambda_0 z; \quad y = P/\Delta P_{\infty}; \quad \lambda_0^2 = 2\alpha_0/\alpha\epsilon;$$

$$\Delta P_{\infty}^4 = 3\alpha_0/\delta_{10}; \quad \alpha = \alpha_0 A(T); \quad \beta_1 = \beta_{10} B(T); \quad \gamma_1 = \gamma_{10} C(T).$$

Решения уравнения (7) имеют вид

$$y = y_0 \frac{\operatorname{sn}(\mu x, \kappa)}{\sqrt{1 - \frac{1}{\epsilon_1} \operatorname{sn}^2(\mu x, \kappa)}}, \quad \text{при } T < T_0. \quad (9)$$

При $T_0 < T < T_c$ в случае $y_0 > 1$ распределение поляризации определяется формулой (9). Если же $y_0 < 1$, то существуют 2 температуры T_I и T_2 :

$$T_1 = T_c - \frac{(1 - y_0^2)^2}{\frac{1}{\tau_1} + \frac{2y_0^2}{\tau_2} - \frac{y_0^4}{\tau_3}}, \quad (10)$$

$$T_2 = T_c - \frac{(1 - y_0^2)(1 - 3y_0^2)}{\frac{1}{\tau_1} + \frac{4y_0^2}{\tau_2} - \frac{3y_0^4}{\tau_3}}, \quad (11)$$

где $\tau_1 = T_c - T_0$, $\tau_2 = T' - T_c$, $\tau_3 = T'' - T_c$, а T' и T'' — температуры, при которых обращаются в нуль коэффициенты β_1 и γ_1 , соответственно.

В области температур $T_0 < T < T_I$ распределение поляризации определяется формулой (9). Далее, в области температур $T_I < T < T_2$:

$$y = y_0 \frac{dn(\nu z, \kappa)}{\sqrt{1 - \frac{\kappa^2}{c_1} \operatorname{sn}^2(\nu z, \kappa)}} \quad (12)$$

Область температур $T_2 < T < T_c$ существует только при $y_0 < 1/\sqrt{3}$. В этой области

$$y = y_0 \frac{1}{\sqrt{1 - (1 - \frac{1}{c_2}) \operatorname{sn}^2(\eta z, \kappa')}} \quad (13)$$

Использованные в этом параграфе параметры μ, ν, η, c_1, c_2 , а также модули эллиптических функций определены нами в работе /7/.

Интересно отметить, что при температуре T_2 распределение поляризации однородно ($y = y_0$), причем согласно граничным условиям $y_0 = 0$, т.е. при температуре T_2 в ТСП исчезает спонтанная поляризация, которая возникает вновь при $T < T_2$ и при $T_2 < T < T_c$.

Величина y_0 в каждом случае определяется из решения уравнения, получаемого подстановкой данного распределения поляризации в первое граничное условие (8).

Уравнение (7) также не всегда имеет нетривиальное решение. Граница существования нетривиального решения при $T < T_0$, также как и в случае фазового перехода второго рода, определяется соотношением (6), а в области $T_0 < T < T_c$ - соотношением

$$\operatorname{th} \lambda d = \frac{q}{\lambda} \quad (14)$$

5. Диэлектрическая проницаемость

Для вычисления диэлектрической проницаемости необходимо найти распределение поляризации, минимизирующее функционал

$$F = \frac{\alpha q}{2} P^2(d) + \int_0^d \left\{ \alpha P^2 + \frac{\beta_1}{2} P^4 + \frac{\gamma_1}{3} P^6 + \frac{\alpha}{2} \left(\frac{dP}{dz} \right)^2 - PE \right\} dz \quad (15)$$

Представляя поляризацию в виде суммы спонтанной P_C и индуцированной P_U и ограничиваясь членами второго порядка по P_U , после минимизации (15) по P_U получим уравнение с граничными условиями

$$\approx \frac{d^2 P_U}{dz^2} = \varepsilon(\alpha + 3\beta_1 P_C^2 + 5\beta_2 P_C^4) P_U - E, \quad (16)$$

$$\left(\frac{dP_U}{dz}\right)_{z=d} + q P_U(d) = 0, \quad \left(\frac{dP_U}{dz}\right)_{z=0} = 0. \quad (17)$$

Найдем диэлектрическую проницаемость пленки в парафазе ($P_C = 0$). Кроме обычной парафазы при $T > T_0$ ($\alpha > 0$) в ТСП существует также парафаза при $T < T_0$ ($\alpha < 0$) ввиду сдвига температуры фазового перехода в область низких температур.

В парафазе при $T > T_0$ ($\alpha > 0$) уравнение (16) принимает вид:

$$\frac{d^2 P_U}{dz^2} - \lambda^2 P_U = -\frac{E}{\varepsilon}, \quad \lambda^2 = \frac{2\alpha}{\varepsilon}. \quad (18)$$

Решая уравнение (18) и используя соотношение

$$\varepsilon_{33} = 1 + 4\pi \frac{P_U}{E},$$

получим распределение ε_{33} по толщине

$$\varepsilon_{33}(z) = 1 + \frac{2\pi}{\alpha} \left[1 - \frac{q \operatorname{ch} \lambda z}{\lambda \operatorname{sh} \lambda d + q \operatorname{ch} \lambda d} \right] \quad (19)$$

Интегральное значение диэлектрической проницаемости ε_{Σ} , измеряемое в опытах, можно определить по формуле

$$\varepsilon_{\Sigma} = d / \int_0^d \frac{dz}{\varepsilon(z)}$$

Тогда для толщинной зависимости ε_{Σ} имеем:

$$\varepsilon_{\Sigma} = \frac{\lambda d \sqrt{\alpha^2 - \beta^2}}{\ln \frac{\alpha + \beta + \sqrt{\alpha^2 - \beta^2} + \lambda d/2}{\alpha + \beta - \sqrt{\alpha^2 - \beta^2} + \lambda d/2}}, \quad (20)$$

где

$$\alpha = 1 + \frac{2\pi}{\alpha} ; \quad \beta = -\frac{2\pi}{\alpha} \frac{q}{\lambda \operatorname{sh} \lambda d + q \operatorname{ch} \lambda d} ; \quad \alpha^2 > \beta^2$$

Рассчитанные по формуле (20) зависимости ϵ_{Σ} от толщины при различных температурах изображены на рис. 5.

Аналогично для парафазы при $T < T_0$ ($\alpha < 0$) имеем:

$$\epsilon'_{\Sigma} = \frac{\lambda d \sqrt{\beta^2 - \alpha^2}}{\epsilon_2 \frac{(\beta - \alpha) \operatorname{tg} \lambda d / 2 + \sqrt{\beta^2 - \alpha^2}}{(\beta - \alpha) \operatorname{tg} \lambda d / 2 - \sqrt{\beta^2 - \alpha^2}}} ; \quad (21)$$

где

$$\alpha = 1 + \frac{2\pi}{\alpha} ; \quad \beta = -\frac{2\pi}{\alpha} \frac{q}{q \cos \lambda d - \lambda \operatorname{ctg} \lambda d} ; \quad \beta^2 > \alpha^2$$

Отметим, что при

$$d \rightarrow \frac{1}{\lambda} \arctg \frac{q}{\lambda} \quad \epsilon'_{\Sigma} \rightarrow \infty$$

Для вычисления диэлектрической проницаемости в сегнетофазе необходимо решить уравнение (16). К сожалению, это уравнение аналитически решить невозможно и получить толщинные и температурные зависимости диэлектрической проницаемости в сегнетофазе можно только с помощью численных расчетов. На рис. 6, изображены толщинные зависимости интегральной диэлектрической проницаемости ТСП при различных температурах. Максимумы кривых соответствуют критическим толщинам, определяемым формулой (6). При толщинах меньших критической $P_0 = 0$ и ϵ_{Σ} рассчитывалась по формуле (21). Обрыв кривых при некоторой толщине соответствует обращению поляризации в нуль на границе пленка-подложка вследствие периодичности решений уравнения (16). На рис. 7 изображены температурные зависимости ϵ_{Σ} для пленок различной толщины. Из рисунка видно уменьшение температуры фазового перехода, а также его размытие при уменьшении толщины пленки.

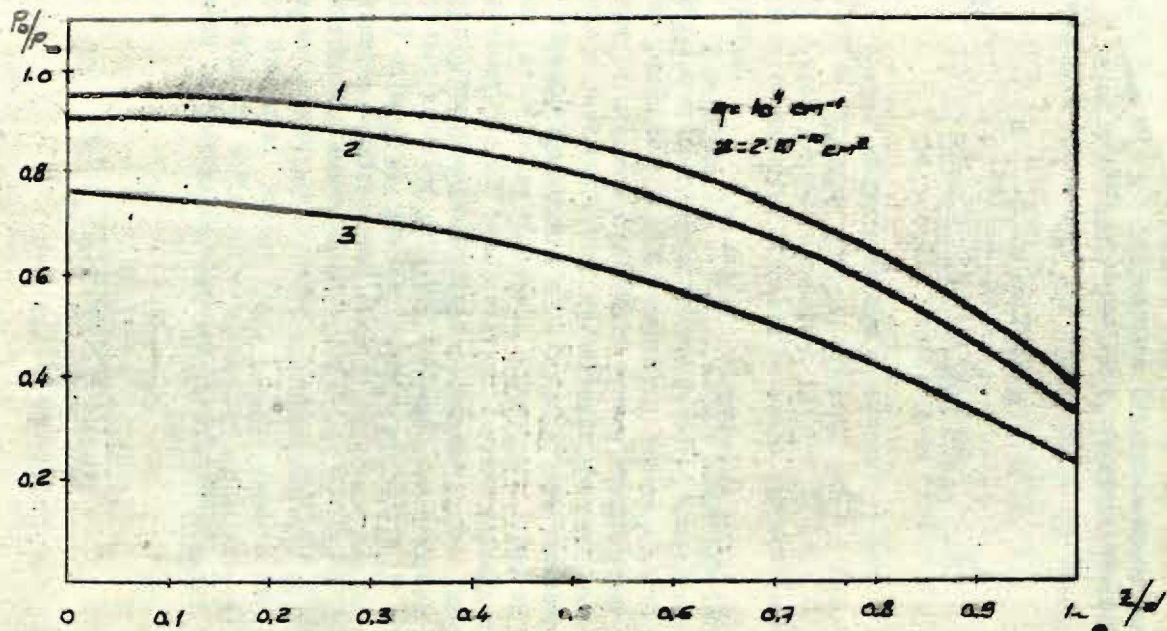


Рис. I Распределение спонтанной поляризации по толщине для пленки титаната бария толщиной 4 мкм. 1 - 20°C , 2 - 50°C , 3 - 80°C .

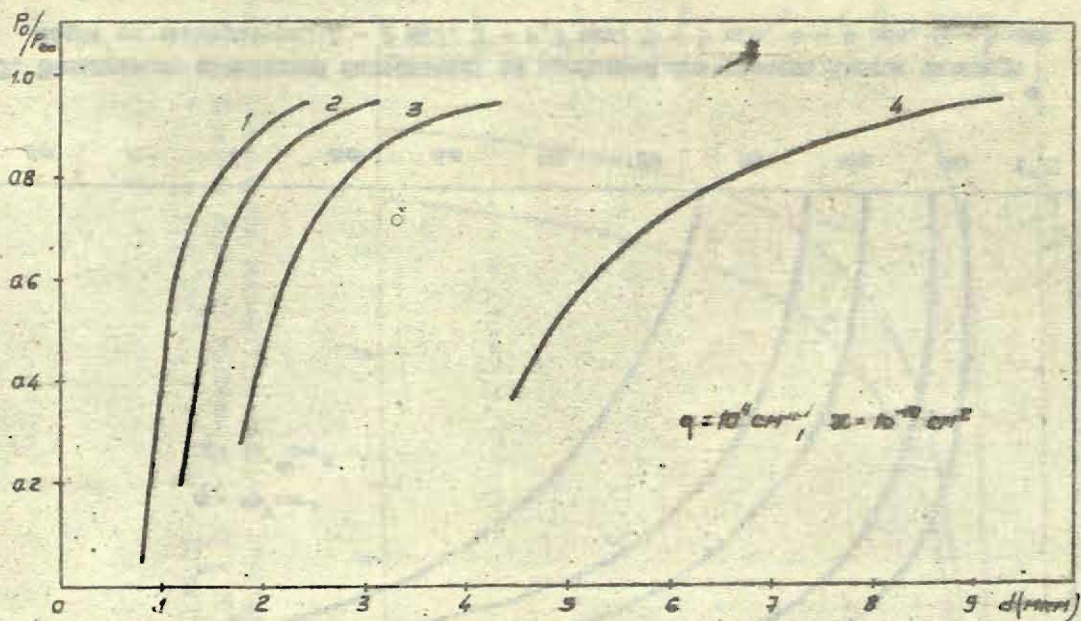
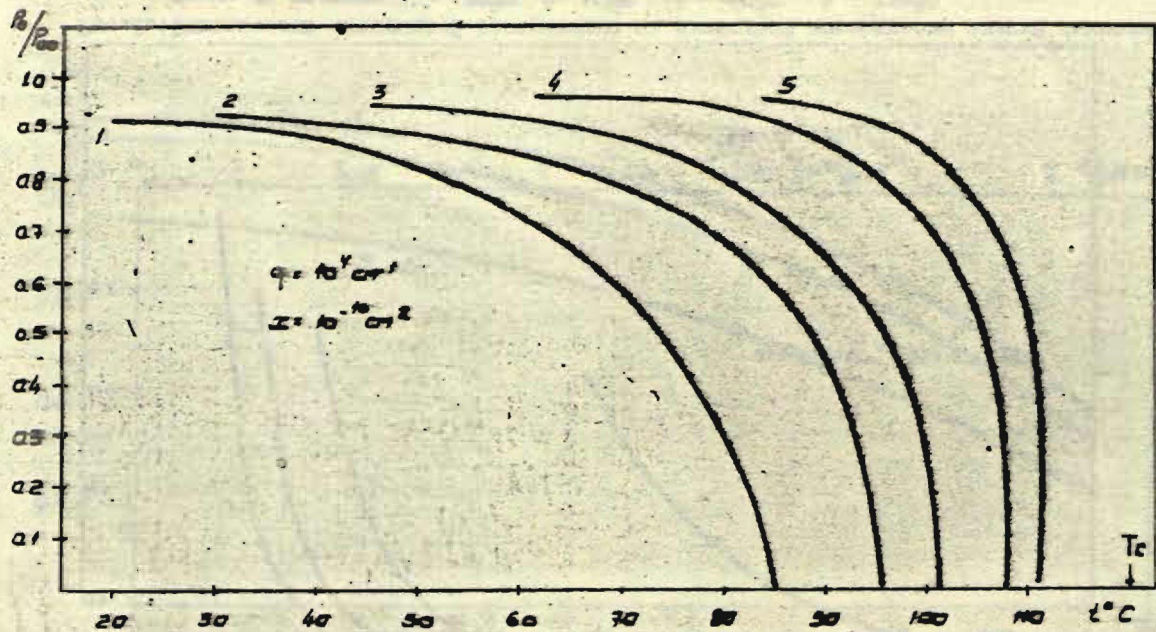


Рис.2. Зависимость спонтанной поляризации на свободной поверхности пленки зirconата бария от толщины. 1 - 20°C, 2 - 50°C, 3 - 80°C, 4 - 110°C.



РИО.3. Зависимость спонтанной полимеризации на свободной поверхности пленок титаната бария от температуры. 1 - 2 мкм, 2 - 2,5 мкм, 3 - 3 мкм, 4 - 4 мкм, 5 - 5 мкм.

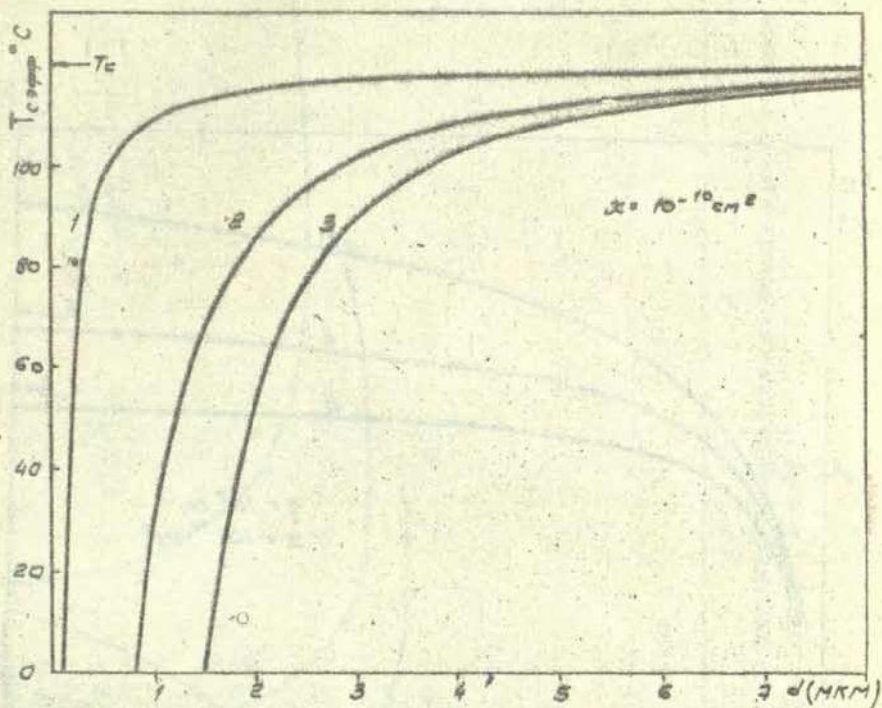


Рис. 4 Зависимости температуры фазового перехода в тонких пленках титаната бария от толщины. 1 - $q = 10^3 \text{ см}^{-1}$,
 2 - $q = 10^4 \text{ см}^{-1}$, 3 - $q = 10^5 \text{ см}^{-1}$.

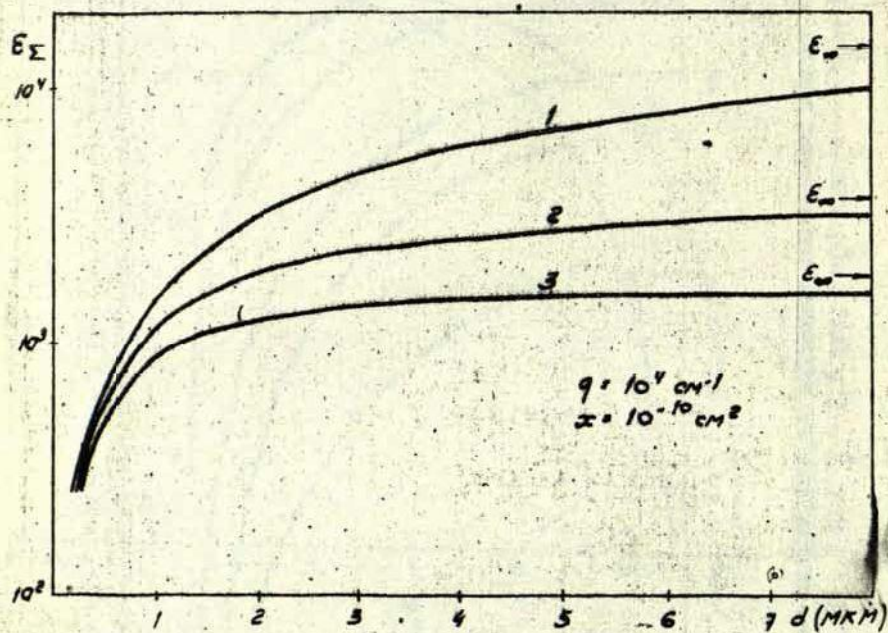


Рис. 5 Зависимости интегральной диэлектрической проницаемости тонких пленок титаната бария от толщины в парафазе ($T > T_c$)
 1 - 130°C , 2 - 160°C , 3 - 200°C .

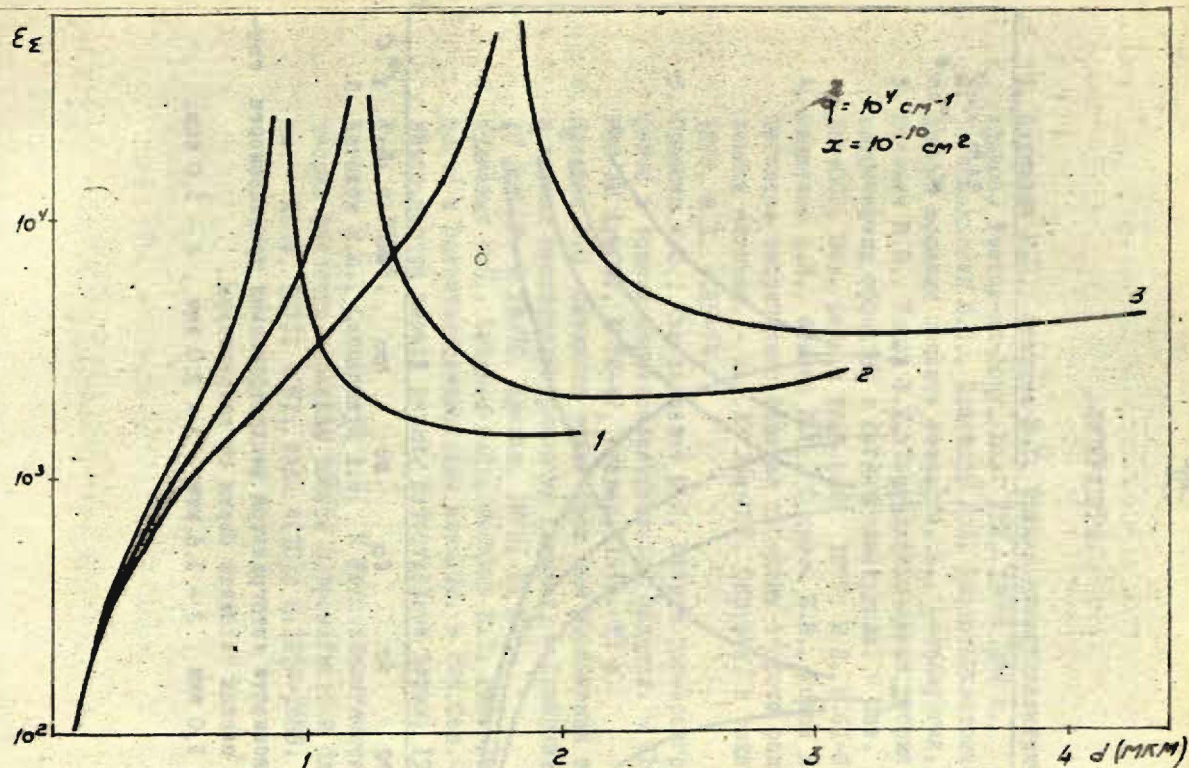


Рис. 6 Зависимости интегральной диэлектрической проницаемости тонких пленок титаната бария от толщины. 1 - 20°C, 2 - 50°C, 3 - 80°C.

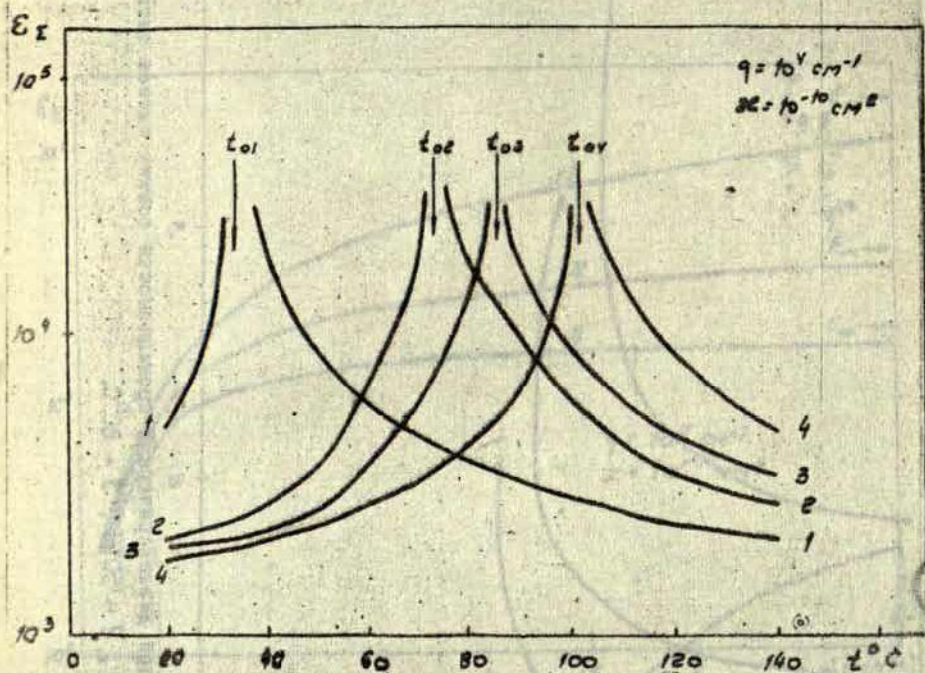


Рис.7 Зависимости интегральной диэлектрической проницаемости тонких пленок титаната бария от температуры.

1 - 1,0 мкм , 2 - 1,6 мкм , 3 - 2,0 мкм , 4 - 3,0 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дудкевич В.П., Фесенко Е.Г. Физика сегнетоэлектрических пленок. Ростов-на-Дону, Изд. РГУ, 1979. 192 с.
2. Томашпольский Ю.Я., Платонов Г.Л. Сегнетоэлектрические пленки ложных окислов металлов, М., Metallургия, 1978.
3. Юркевич В.Э., Ролов В.Н. Термодинамическая теория геометрических эффектов в сегнетоэлектриках. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. Физ. и техн. наук, 1977, № 2, с.61-69.
4. Маджулис И.Я., Фомино Я.Я., Юркевич В.Э., Ролов В.Н. Сегнетоэлектрические фазовые переходы второго рода в тонких пленках. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. Физ. и техн. наук, 1978, № 1, с.65-74.
5. Овсепян Р.О., Тер-Микаэлян М.Л. Оценка размерного эффекта в тонких сегнетоэлектрических пленках. - Препринт ИФИ АН АрмССР, № 76-47, Ереван, 1976. 21 с.
6. Овсепян Р.О. Смещение точки Кюри при уменьшении толщины в тонких сегнетоэлектрических пленках. - Препринт ИФИ АН АрмССР, № 78-70, Ереван, 1978. 12 с.
7. Дудкевич В.П., Синдеев Ю.Г., Фесенко Е.Г. Размерные эффекты в сегнетоэлектрических пленках. - Изв. Сев.-Кавказ. научн. центра высшей школы. Естественные Науки, 1979, № 2, с.30-38.
8. Каганов М.И., Смелянчук А.Н. К феноменологической теории фазового перехода тонкой ферромагнитной пластины. - ЖЭТФ, 1971, т.61, вып. 4(10), с.1679-1685.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПЕРВОГО РОДА
В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ КОНЕЧНОГО РАЗМЕРА

Предполагаемая работа посвящена дополнительному анализу поведения сегнетоэлектрических кристаллов конечного размера (пленка, нитевидный кристалл или частица сферической формы) в окрестности точки фазового перехода первого рода (ФП I), поскольку в этом случае имеется ряд математических затруднений /1/. Так, например, поведение поляризации кристалла представляется достаточно сложным аналитическим выражением /1/, что не позволяет рассчитать в общем случае среднюю поляризацию по всему объему путем непосредственного интегрирования

$$\bar{P}(d) = \frac{1}{d} \int_0^d P(z) dz, \quad (1)$$

где P - поляризация системы, d - размер (полутолщина пленки), z - координата. Поэтому удобно провести дополнительные преобразования. Учитывая /1/, получаем

$$\bar{P}(d) = \frac{1}{d} \int_{P_0}^{P_s} \frac{P}{P'} dP = \frac{\sqrt{f}}{d} \int_{P_0}^{P_s} \frac{PdP}{\sqrt{\rho^v(P) - \rho^v(P_0)}}, \quad (2)$$

где P_0 - поляризация в центре пленки, P_s - поляризация на поверхности пленки, ρ^v - плотность объемной составляющей термодинамического потенциала. Кроме того, используя безразмерные переменные

$$P = P_0 t = P_\infty \rho = P_\infty \rho_0 t, \quad z = \sqrt{\frac{k}{\alpha^v}} u, \quad (3)$$

величину ρ^v можно представить в виде

$$\rho^v(P) = \alpha^v P_\infty^2 \rho_0^2 t^2 (1 - \tau_1 t^2 + \tau_2 t^4), \quad (4)$$

где P_∞ - поляризация бесконечной системы, ρ_0 - значение приведенной (безразмерной) поляризации в центре пленки, α^v - коэффициент термодинамического разложения, t - функция,

определяющая координатную зависимость параметра упорядочения, а переменные τ_1 и τ_2 выражаются через коэффициенты разложения ($\alpha^V, \beta^V, \gamma^V$) объемной части термодинамического потенциала /1/

$$\tau_1 = \frac{1+A}{2} \rho_0^2, \quad \tau_2 = \frac{A}{2} \rho_0^2, \quad A = \frac{2}{1 - \sqrt{1 - 4 \frac{\alpha^V \gamma^V}{(\beta^V)^2}}} - 1. \quad (5)$$

Введенные обозначения позволяют преобразовать соотношение (2) к виду

$$\bar{P} = \frac{P_0}{d} \sqrt{\frac{1}{\alpha^V \tau_2}} \int_{t_0}^1 \frac{tdt}{\sqrt{(1-t^2)(t^2-c)(B-t^2)}}, \quad (6)$$

где

$$B, c = \frac{(\tau_1 - \tau_2) \pm \sqrt{(\tau_1 - \tau_2)^2 - 4\tau_2(1 - \tau_1 + \tau_2)}}{2\tau_2}. \quad (7)$$

В результате, с учетом /2/, среднее значение поляризации может быть представлено через функции Лежандра F :

$$\begin{aligned} \bar{P}(d) &= \frac{1}{d} \sqrt{\frac{1}{\alpha^V \tau_2}} \frac{P_0}{\sqrt{B-c}} F \left[\arcsin \sqrt{\frac{(B-c)(1-t_0^2)}{(1-c)(B-t_0^2)}}; \sqrt{\frac{1-c}{B-c}} \right] = \\ &= \frac{P_0}{d} \sqrt{\frac{1}{\alpha^V \tau_2 (B-c)}} F(\alpha; K). \end{aligned} \quad (8)$$

Функции F являются достаточно хорошо изученными и табулированы в /3/. Учитывая также, что при ФП /1/, поляризация в центре пленки близка к значению поляризации бесконечной системы ($d \ll l$, $\Delta = 1 - \rho_0^2$), из (8) следует, что α близко к $\frac{\pi}{2}$, а величина K — порядка единицы. Влияние поверхности в этом случае проявляется через зависимость величины t_0 от коэффициентов термодинамического разложения, определяющих вклад поверхностной энергии. Учитывая /2/, соотношение (8) можно преобразовать и привести к виду

$$\frac{(B-c)(1-t_0^2)}{(1-c)(B-t_0^2)} = \operatorname{sn}^2(y, \sqrt{\frac{1-c}{B-c}}), \quad y = \frac{\bar{P}}{\rho_0} \sqrt{\tau_2 (B-c)} u_0. \quad (9)$$

Используя известные формулы /2/

$$\operatorname{sn}^2 = 1 - \operatorname{cn}^2, \quad \operatorname{cn}(x; K) = 1/\operatorname{cn}(ix; K'), \quad (10)$$

получаем

$$\frac{(B-1)(t_0^2 - c)}{(1-c)(B-t_0^2)} = \frac{1}{\operatorname{erf}^2(iy, \sqrt{\frac{B-1}{B-c}})} \quad (11)$$

При ФП величина Δ является малой величиной, что приводит к упрощению полученных результатов

$$B \approx \frac{1+A}{1-\Delta}, \quad c \approx \frac{3-A}{2A(1-\Delta)}, \quad \frac{B-1}{B-c} \approx \frac{4A}{3(A-1)} \Delta \quad (12)$$

Кроме того, ниже будет доказано, что

$$\operatorname{erf}(iy, \kappa) \approx \frac{\operatorname{ch} y}{1 - \frac{\kappa^2}{8} \operatorname{ch} 2y}, \quad \kappa \ll 1 \quad (13)$$

В результате получаем

$$L = \frac{t_0^2 - \frac{3-A}{2A}}{\frac{3(A-1)}{2A}(1-t_0^2)} = \frac{[1 - \frac{A}{3(A-1)} \Delta \operatorname{ch} 2y]^2}{\Delta(\operatorname{ch} 2y + 1)} \quad (14)$$

Для случая тонких пленок имеем

$$y^2 = \frac{1 - (2L + \frac{A}{3(A-1)}) \Delta}{(1 + \frac{A}{3(A-1)}) 2\Delta} \quad (15)$$

Аналогичным образом можно упростить соотношения (14) в случае массивного кристалла, когда $\operatorname{ch} 2y \approx \frac{1}{2} \exp 2y$, что приводит к обычному квадратичному уравнению.

В общем случае термодинамический потенциал системы будет зависеть от ее размеров. Для пленки, например, имеем

$$\Phi = \Phi_0 + \int_0^d [p^v(p) + \xi p^{12}] dz + p^s(p_s), \quad (16)$$

где ξ - постоянная, характеризующая влияние неравновесного распределения поляризации на энергетический баланс системы, p^s - плотность поверхностной составляющей термодинамического потенциала. Следовательно, можно провести минимизацию энергетического состояния системы (16) путем вариации ее размеров. Учитывая, что поляризация в пленке зависит как от координаты, так и от толщины пленки, а следовательно

$$\frac{dP}{dd} = \left(\frac{\partial P}{\partial d} \right)_z, \quad \frac{dP_0}{dd} = P_0' + \left(\frac{\partial P}{\partial d} \right)_{z=d}, \quad (17)$$

получаем

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi}{dd} = & \rho^v(P_0) + \frac{1}{2} P_0'^2 + \int_0^d \left[\frac{\partial \rho^v}{\partial P} \left(\frac{\partial P}{\partial d} \right)_z + 2 \frac{1}{2} P' \frac{\partial P'}{\partial d} \right] dz + \\ & + \frac{\partial \rho^s}{\partial P_0} \left[P_0' + \frac{\partial P}{\partial d} \right]_{z=d} \end{aligned} \quad (18)$$

Путем элементарных преобразований подынтегрального выражения, соотношение (18) может быть приведено к виду

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi}{dd} = & \rho^v(P_0) + \frac{1}{2} P_0'^2 + \int_0^d \left[\frac{\partial \rho^v}{\partial P} - 2 \frac{1}{2} P'' \right] \frac{\partial P}{\partial d} dz + \\ & + 2 \frac{1}{2} P_0' \frac{\partial P_0}{\partial d} + \frac{\partial \rho^s}{\partial P_0} \left(P_0' + \frac{\partial P}{\partial d} \right)_{z=d}, \end{aligned} \quad (19)$$

откуда имеем

$$\frac{d\Phi}{dd} = \rho^v(P_0) + \frac{1}{2} P_0'^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \rho^s}{\partial P_0} \right)^2, \quad (20)$$

так как

$$\frac{\partial \rho^v}{\partial P} = 2 \frac{1}{2} P'', \quad 2 \frac{1}{2} P_0' = - \frac{\partial \rho^s}{\partial P_0}. \quad (21)$$

Используя известные соотношения /1/, можно провести дополнительные упрощения. Учитывая, что

$$\frac{1}{2} P_0'^2 = \rho^v(P_0) - \rho^v(P_0'), \quad 4 \frac{1}{2} \left[\rho^v(P_0) - \rho^v(P_0') \right] = \left(\frac{\partial \rho^s}{\partial P_0} \right)^2, \quad (22)$$

получаем

$$\frac{d\Phi}{dd} = \rho^v(P_0). \quad (23)$$

Следовательно, энергетически выгодным размером пленки является такое значение величины d , при котором поляризация в центре пленки P_0 обращает в нуль объемную составляющую плотности термодинамического потенциала системы, т.е.

$$\alpha^v + \frac{1}{2} \beta^v P_0^2 + \frac{1}{3} \gamma^v P_0^4 = 0. \quad (24)$$

Это накладывает ограничения на коэффициенты термодинамического разложения, определяющие вклад поверхностной энергии, так как величина P_0 должна также удовлетворять граничному условию /I/. Кроме того, из (24) видно, что оптимальные размеры пленки зависят от температуры и при некоторых ее значениях теряют физический смысл. Учитывая, что согласно (24),

$$P_0^2 = \frac{\alpha}{\beta} \frac{-\beta^v - \sqrt{(\beta^v)^2 - \frac{4\beta}{3} \alpha^v \gamma^v}}{2\gamma^v}, \quad (25)$$

температурный интервал, где существует оптимальный с энергетической точки зрения размер пленки, лежит ниже температуры фазового перехода бесконечного кристалла. В противном случае такого размера системы не существует. Из граничного условия /I/ можно получить взаимосвязь между значением температуры и коэффициентами термодинамического разложения системы

$$\left(\alpha^v - \frac{(\alpha^s)^2}{\beta}\right) + \left(\frac{1}{2} \beta^v - \frac{2}{\beta} \alpha^s \beta^s\right) P_0^2 + \left(\frac{1}{3} \gamma^v - \frac{(\beta^s)^2 + 2\alpha^s \gamma^s}{\beta}\right) P_0^4 = 0, \quad (26)$$

где P_0 является функцией от T_0 и коэффициентов разложения /I/.

Рассмотрим далее сдвиг температуры ФП в сегнетоэлектрических пленках под влиянием размерного эффекта. Учитывая, что в точке ФП имеет место равенство термодинамических потенциалов обеих фаз, т.е. согласно (16) имеем

$$\varphi = \varphi_0, \quad (27)$$

можно оценить значение производной от температуры ФП по размеру пленки. Дифференцируя обе части равенства (27), получаем

$$d\varphi = \frac{d\varphi}{dd} dd + \frac{d\varphi}{dT_0} dT_0 = 0, \quad (28)$$

откуда, с учетом (23), имеем

$$\frac{dT_0}{dd} = - \frac{\rho^v(P_0)}{\frac{d\varphi}{dT_0}} = - \frac{\rho^v(P_0)}{\frac{\partial \varphi}{\partial T_0}}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial T_0} = \frac{\partial \alpha^v}{\partial T_0} \int_0^d \rho^s dz, \quad (29)$$

где T_0 - температура ФП системы при заданной толщине пленки. Следовательно, сдвиг температуры ФП при изменении размеров системы однозначно определяется поведением функции $\rho^v(P_0)$. Эта функция зависит от двух параметров: температуры ФП системы T_0 , определяемой из уравнения (27), и значения поляризации в центре пленки, определяемого из граничного условия. Это позволяет записать функцию $\rho^v(P_0)$ двумя различными способами

$$\rho^v(P_0) = -\frac{1}{d} \left[\int_0^d (P')^2 dz + \rho^s(P_0) \right], \quad \rho^v(P_0) = \rho^v(P_0) - \frac{1}{d} \left(\frac{\partial \rho^s}{\partial P_0} \right)^2 \quad (30)$$

и получить ограничения на коэффициенты термодинамического разложения, описывающие вклад поверхностной энергии, в зависимости от того, в какую сторону изменяется температура ФП под влиянием размерного эффекта:

$$\rho^s(P_0) \geq \int_0^d (P')^2 dz, \quad \left(\frac{\partial \rho^s}{\partial P_0} \right)^2 \geq 4 \int_0^d \rho^v(P_0) dz \quad (31)$$

Верхний знак соответствует росту, а нижний - уменьшению температуры ФП при изменении толщины пленки.

Особенно важной характеристикой системы является поляризация, которая представляется достаточно сложным аналитическим выражением /1/. Поэтому представляет целесообразным найти более удобную форму, описывающую зависимость поляризации как функции объемных и поверхностных свойств системы, а также ее формы и размеров. Согласно /1/, имеем

$$d = \sqrt{\frac{1}{\epsilon}} \int_{P_0}^{P_s} \frac{dP}{\sqrt{\rho^v(P) - \rho^v(P_0)}} \quad (32)$$

Используя безразмерные переменные (3), получаем

$$d = \sqrt{\frac{1}{\epsilon}} \frac{1}{\sqrt{\alpha^v \tau_2}} \int_{t_0}^1 \frac{dt}{\sqrt{(1-t^2)(t^2 - \alpha)(B-t^2)}} \quad (33)$$

что можно привести к еще более удобному виду за счет переобозначения $t^2 = x$:

$$d = \sqrt{\frac{1}{\alpha^2 \eta_2}} \int_{x_0}^1 \frac{dx}{\sqrt{x(x-c)(1-x)(B-x)}} \quad (34)$$

Учитывая /2/, соотношение (34) может быть записано через специальные функции

$$d = \sqrt{\frac{1}{\alpha^2 \eta_2 B(1-c)}} F \left[\operatorname{arcsin} \sqrt{\frac{B(1-t^2)}{B-t^2}}; \left(\frac{B-c}{B(1-c)} \right)^{1/2} \right] \quad (35)$$

Полученный результат можно обобщить и записать в виде

$$\delta = z \sqrt{\frac{\alpha^2 \eta_2 B(1-c)}{1}} = F \left[\operatorname{arcsin} \sqrt{\frac{B(1-t^2)}{B-t^2}}; \left(\frac{B-c}{B(1-c)} \right)^{1/2} \right], \quad (36)$$

откуда

$$\operatorname{arcsin} \sqrt{\frac{B(1-t^2)}{B-t^2}} = \operatorname{am} \left[\delta; \left(\frac{B-c}{B(1-c)} \right)^{1/2} \right], \quad (37)$$

или

$$\frac{B(1-t^2)}{B-t^2} = \operatorname{sn}^2 [\operatorname{am}(\delta; \kappa)] = 1 - \operatorname{cn}^2(\delta; \kappa), \quad \kappa = \sqrt{\frac{B-c}{B(1-c)}} \quad (38)$$

В результате зависимость поляризации системы от координаты может быть представлена в виде

$$t = \operatorname{cn}(\delta; \kappa) \left[\frac{B}{B + \operatorname{cn}^2(\delta; \kappa) - 1} \right]^{1/2} \quad (39)$$

Учитывая особенности ФП в системе, соотношение (39) можно упростить. Для этой цели удобно перейти к другим переменным

$$\frac{t}{\operatorname{cn}(\delta; \kappa)} = \operatorname{cn}(i\delta; \sqrt{1-\kappa^2}) = \operatorname{cn}(i\delta; \kappa'), \quad (40)$$

причем параметр κ' существенным образом зависит от величины Δ , т.е.

$$\kappa' = \sqrt{\frac{c(1-B)}{B(1-c)}} \approx \sqrt{\frac{2(A-1)\Delta}{3(A-1)-2A\Delta}} \approx \left[\frac{2(A-\delta)}{3(A-1)} \Delta \right]^{1/2} \quad (41)$$

Для дальнейшего анализа воспользуемся разложением в ряд эллиптических функций /2/

$$\operatorname{sn}(\delta; \kappa') = \frac{2\pi}{\kappa' \mathcal{K}(\kappa')} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{q^{n-1/2}}{1+q^{2n-1}} \cos(2n-1) \frac{\pi \delta}{2 \mathcal{K}(\kappa')},$$

$$q = \exp \left[- \frac{\mathcal{K}'(\kappa')}{\mathcal{K}(\kappa')} \pi \right], \quad (42)$$

а также представим тригонометрические функции от мнимого аргумента через экспоненты:

$$\operatorname{sn}(\delta; \kappa') = \frac{\pi}{\kappa' \mathcal{K}(\kappa')} \left[e^{-\frac{\pi \delta}{2 \mathcal{K}(\kappa')}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{q^{n-1/2}}{1+q^{2n-1}} e^{\frac{\pi \delta}{\mathcal{K}(\kappa')} n} + e^{\frac{\pi \delta}{2 \mathcal{K}(\kappa')}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{q^{n-1/2}}{1+q^{2n-1}} e^{-\frac{\pi \delta}{\mathcal{K}(\kappa')} n} \right], \quad (43)$$

где

$$\frac{1}{1+q^{2n-1}} = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l q^{(2n-1)l} \quad (44)$$

Рассчитаем отдельно наиболее громоздкую часть соотношения (43)

$$\begin{aligned} \mathfrak{Z}(\delta) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{q^{n-1/2}}{1+q^{2n-1}} e^{\frac{\pi \delta}{\mathcal{K}(\kappa')} n} = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l q^{-(\frac{1}{2}+l)} \sum_{n=1}^{\infty} q^{(2l+1)n} e^{\frac{\pi \delta}{\mathcal{K}(\kappa')} n} = \\ &= e^{\frac{\pi \delta}{\mathcal{K}(\kappa')}} \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l q^{l+\frac{1}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} [q^{2l+1} e^{\frac{\pi \delta}{\mathcal{K}(\kappa')} n}]^n = \\ &= \sqrt{q} e^{\frac{\pi \delta}{\mathcal{K}(\kappa')}} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l q^l}{1-q^{2l+1} \exp \left[\frac{\pi \delta}{\mathcal{K}(\kappa')} \right]} \end{aligned} \quad (45)$$

Полученные результаты позволяют преобразовать соотношение (43) к виду

$$\operatorname{sn}(\delta; \kappa') = \frac{\pi}{\kappa' \mathcal{K}(\kappa')} \left\{ e^{-\frac{\pi \delta}{2 \mathcal{K}(\kappa')}} \mathfrak{Z}(\delta) + e^{\frac{\pi \delta}{2 \mathcal{K}(\kappa')}} \mathfrak{Z}(-\delta) \right\} =$$

$$= \frac{\pi \sqrt{q}}{\kappa' \mathcal{K}(\kappa')} \left\{ \sum_{i=0}^{\infty} (-1)^i q^i \left[\frac{e^{\frac{\pi b}{2\mathcal{K}}}}{1-q} e^{\frac{\pi b}{\mathcal{K}}} + \frac{e^{-\frac{\pi b}{2\mathcal{K}}}}{1-q} e^{-\frac{\pi b}{\mathcal{K}}} \right] \right\} =$$

$$= \frac{2\pi \sqrt{q}}{\kappa' \mathcal{K}(\kappa')} \operatorname{ch} \left[\frac{\pi b}{2\mathcal{K}(\kappa')} \right] \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(-1)^i q^i (1-q^{2i+1})}{1-2q^{2i+1} \operatorname{ch} \left[\frac{\pi b}{\mathcal{K}(\kappa')} \right] + q^{2(2i+1)}} \quad (46)$$

Для проведения дальнейших упрощений необходимо оценить значение параметра κ' , который можно записать в виде

$$\kappa'^2 = \frac{3(\eta_1 - \eta_2) - 2 - \sqrt{(\eta_1 - \eta_2)^2 - 4\eta_2(4 - \eta_1 + \eta_2)}}{3(\eta_1 - \eta_2) - 2 + \sqrt{(\eta_1 - \eta_2)^2 - 4\eta_2(4 - \eta_1 + \eta_2)}} \quad (47)$$

или используя простые переобозначения

$$\eta_1 - \eta_2 = x, \quad \eta_2 = y, \quad (48)$$

привести к форме

$$\kappa'^2 = \frac{3x - 2 - \sqrt{x^2 - 4y(1-x)}}{3x - 2 + \sqrt{x^2 - 4y(1-x)}} \quad (49)$$

Учитывая, что согласно /1/, объемная плотность термодинамического потенциала системы в точке $P = P_0$ отрицательна

$$p^v(P_0) = \alpha^v p_{\infty}^2 p_0^2 (1-x) < 0, \quad (50)$$

получаем ограничение на численные значения параметра x :

$$x > 1. \quad (51)$$

Следовательно, при некотором значении x параметр κ' принимает максимальное значение. Из (48) и (49) имеем

$$y = \frac{v^2(3x-2)^2 - x^2}{4(x-1)} > 0, \quad v = \frac{1 - \kappa'^2}{1 + \kappa'^2}, \quad (52)$$

т.е. при максимальном значении κ' величина v минимальна. Поскольку $x > 1$, то v минимально при $x \rightarrow \infty$. Кроме того, из (52) следует, что

$$v > \frac{x}{3x-2}. \quad (53)$$

Таким образом, минимальное значение $V = \frac{1}{2}$, откуда максимальное численное значение параметра κ'_{\max} не может превышать одной второй, т.е.

$$\kappa'_{\max} \leq \frac{1}{2} \quad (54)$$

Оценку величины κ' можно произвести на основе соотношения (41), откуда следует, что $\kappa' \sim \Delta V^2$, а функции \mathcal{K} и \mathcal{K}' можно упростить и представить, согласно [4],

$$\mathcal{K}(\kappa') \approx \frac{\pi}{2} \left[\frac{2}{1+(1-\kappa'^2)^{1/4}} \right]^2,$$

$$\mathcal{K}'(\kappa') = \mathcal{K}(\kappa) - \mathcal{K}(\sqrt{1-\kappa'^2}) \approx \mathcal{K}(\kappa') \frac{1}{\pi} \ln 2 \frac{1+(1-\kappa'^2)^{1/4}}{1-(1-\kappa'^2)^{1/4}}, \quad (55)$$

откуда с учетом (42) получаем

$$q \approx \frac{1-(1-\kappa'^2)^{1/4}}{2[1+(1-\kappa'^2)^{1/4}]} \quad (56)$$

Максимальное значение величины q можно оценить на основе (54) и (56):

$$q(\kappa'_{\max}) \approx 0,0435. \quad (57)$$

Это позволяет провести упрощение результата (46) путем учета только первого члена разложения:

$$\text{erf}(\delta; \kappa') \approx \frac{\text{ch} \delta}{1 - \frac{\kappa'^2}{8} \text{ch} 2\delta} \quad (58)$$

В результате

$$t(\delta) \approx \frac{\sqrt{B} \left(1 - \frac{\kappa'^2}{8} \text{ch} 2\delta\right)}{\left[\left(1 - \frac{\kappa'^2}{8} \text{ch} 2\delta\right)^2 + (B-1) \text{ch}^2 \delta\right]^{1/2}}, \quad \delta = u \sqrt{\tau_2 B(1-c)}. \quad (59)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Маджунис И.Я. Поведение сегнето электрических тонких пленок в области фазового перехода первого рода. - В наст. сборнике, с.113-124.
2. Градштейн И.С., Рыжки И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М., Из-во физ-мат.лит., 1963. 1098 с.
3. Янке Е., Эмде Ф., Лои Ф. Специальные функции. Формулы, графики, таблицы. М., Наука, 1968. 344 с.
4. Куравский М.А. Справочник по эллиптическим функциям. М., Из-во АН СССР, 1941.

ПОВЕДЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК
В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПЕРВОГО РОДА

Поляризация

Для фазовых переходов (ФП) первого рода (ФП I) поляризация, согласно /1/, сегнетоэлектрических тонких пленок может быть представлена в виде

$$p = p_0 t(u), \quad (1)$$

где

$$t(u) = \left[\frac{M(1-N) \operatorname{dn}(x; k) - N(1-M) \operatorname{cn}(x; k)}{(1-N) \operatorname{dn}(x; k) - (1-M) \operatorname{cn}(x; k)} \right]^{1/2}, \quad x = \sqrt{\tau_2} [\sqrt{B(1-C)} + \sqrt{B-C}] u,$$

$$k = \frac{N(1-M)}{M(1-N)}; \quad M, N = \frac{B \pm \sqrt{B(C-B)(C-1)}}{1+B-C}, \quad B, C = \frac{(\tau_1 - \tau_2) \pm \sqrt{(\tau_1 + \tau_2)^2 - 4\tau_2(1 + \tau_2)}}{2\tau_2},$$

$$\tau_1 = \frac{1+A}{2} \rho_0^2; \quad \tau_2 = \frac{A}{3} \rho_0^4; \quad A = 2 \left[1 - \sqrt{1 - 4 \frac{\alpha^v \delta^v}{(\beta^v)^2}} \right]^{-1} - 1. \quad (2)$$

Коэффициенты α^v , β^v , δ^v характеризуют вклад объемной составляющей в энергетический баланс системы и являются коэффициентами термодинамического разложения /1/, ρ_0 - поляризация в центре пленки. Анализ проводится в безразмерных переменных: приведенная поляризация p и приведенная координата u .

$$P = P_\infty p(u), \quad z = \sqrt{\xi/\alpha^v} u, \quad (3)$$

где P_∞ - поляризация бесконечного кристалла, ξ - параметр неоднородности распределения поляризации в пленке, cn и dn - эллиптические функции. Таким образом, аналитическая зависимость поляризации от размеров системы и ее основных параметров (температура, давление, состав и т.д.) в общем случае достаточно сложна и требует упрощений. Действительно, при ФП I можно ожидать незначительного изменения поляризации под действием размерного эффекта, так как, согласно /2/, значение поляризации в точке ФП есть величина постоянная, не-

зисимая от размеров системы, если пренебречь зависимостью поляризации от координаты и считать поляризацию постоянной во всем объеме пленки. По этой причине значение поляризации в центре пленки можно представить в виде

$$\rho_0^2 = 1 - \Delta, \quad \Delta \ll 1, \quad (4)$$

откуда получаем

$$B \approx 1 + 2\Delta, \quad C \approx \frac{3-A}{2A} (1+\Delta), \quad K \approx \frac{A-3}{3(A-1)} \Delta, \quad x \approx (w - i \sqrt{2(A-1)}) u, \quad (5)$$

$$M \approx 1 + \Delta, \quad N \approx \frac{3-A}{5A-3} (1+\Delta).$$

Аналогичным образом можно преобразовать и эллиптические функции, используя их представление в виде ряда [3/

$$\frac{\operatorname{sn}(x, k)}{\operatorname{dn}(x, k)} = -\frac{2\pi}{\kappa K} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{q^{n-1/2}}{1-q^{2n-1}} \operatorname{Cos}(2n-1) \frac{\pi}{2K} x, \quad q = e^{-\pi \frac{K'}{K}}, \quad (6)$$

где K и K' - связанные эллиптические интегралы первого рода. Учитывая соотношения

$$\operatorname{Cos}(2n-1) \frac{\pi x}{2K} = \operatorname{ch}(2n-1) \frac{\pi w}{2K}, \quad \frac{1}{1-q^{2n-1}} = \sum_{m=0}^{\infty} q^{(2n-1)m}, \quad (7)$$

после алгебраических операций получаем

$$\frac{\operatorname{sn}(x, k)}{\operatorname{dn}(x, k)} = \frac{2\pi}{\kappa K} \sqrt{q} \operatorname{ch} \frac{\pi w}{2K} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{q^{m+1} (1+q^{2m+1})}{1+2q^{2m+1} \operatorname{ch} \frac{\pi w}{K} + q^{2(2m+1)}}, \quad (8)$$

где

$$K \approx \frac{\pi}{2} \left[\frac{2}{1+(1-k^2)^{1/4}} \right]^2, \quad K' \approx \frac{\pi}{2} \left[\frac{2}{1+(1-k^2)^{1/4}} \right]^2 \frac{\ln 2 + \frac{1+(1-k^2)^{1/4}}{1-(1-k^2)^{1/4}}}{\pi}, \quad (9)$$

$$q \approx \frac{k^2}{16}.$$

Следовательно, соотношение (8) является быстро сходящимся рядом по четным степеням Δ (4), т.е. имеем

$$\frac{\operatorname{sn}(x, k)}{\operatorname{dn}(x, k)} \approx \frac{\operatorname{ch} w}{1 + \left(\frac{\pi}{2} \operatorname{ch} w\right)^2}, \quad (10)$$

что позволяет преобразовать соотношение (2) к более простому виду

$$t(u) \approx \frac{1 - \left[\frac{A-B}{A-1} \frac{\operatorname{ch} w}{\delta} - 1 \right] \frac{\Delta}{2}}{\left\{ \left[\frac{BA-B}{B-A} - \frac{\operatorname{ch} w}{12} \frac{A-B}{A-1} \Delta \right]^2 + \frac{24A(1-A)}{(B-A)^2} \right\}^{1/2}} \quad (II)$$

и оценить значение поляризации на поверхности пленки. Особый интерес представляют предельные случаи сверхтонкой пленки и пленки, близкой по своим свойствам к массивным кристаллам. Учитывая (II), получаем

$$\rho_s(u_s \ll 1) \approx 1 - \frac{1}{2} [1 + (A-1) u_s^2] \Delta,$$

$$\rho_s(u_s \gg 1) \approx \frac{1 - \frac{A-B}{A-1} \cdot \frac{1}{12} e^{\sqrt{2(A-1)} u_s} \Delta}{\left\{ \left[\frac{BA-B}{B-A} - \frac{1}{12} \frac{A-B}{A-1} e^{\sqrt{2(A-1)} u_s} \Delta \right]^2 + \frac{24A(1-A)}{(B-A)^2} \right\}^{1/2}}, \quad (I2)$$

откуда следует, что в последнем случае это значение определяется произведением двух взаимоконкурирующих сомножителей $e^{u_s} \Delta$, определяемым из граничного условия. В качестве неизвестного параметра при таком рассмотрении выступает величина поляризации в центре пленки, характеризуемая переменной Δ . Коэффициенты разложения α_s , β_s и γ_s , описывающие вклад поверхностной составляющей в общей энергетический баланс системы, однозначно определяют значение Δ на основе граничного условия /1/, которое может быть записано в виде

$$\left(\alpha_s^v - \frac{\alpha_s^2}{\delta} \right) P_s^2 + \left(\frac{1}{2} \beta_s^v - \frac{2}{\delta} \alpha_s \beta_s \right) P_s^4 + \left(\frac{1}{3} \gamma_s^v - \frac{\beta_s^2 + 2\alpha_s \gamma_s}{\delta} \right) P_s^6 - \alpha_s^v P_0^2 + \frac{1}{2} \beta_s^v P_0^4 + \frac{1}{3} \gamma_s^v P_0^6, \quad (I3)$$

где P_0 и P_s определяют значение поляризации в центре пленки и на ее поверхности соответственно. Из (I3) можно оценить поляризацию на поверхности бесконечно толстой пленки при температуре ФП, так как в этом случае $P_0 \rightarrow P_\infty$ и в точке ФП правая часть /4/ обращается в нуль, откуда получаем

$$P_{s\infty}^2(T_0^\infty) = \frac{\left(\frac{1}{2} \beta_s^v - \frac{2}{\delta} \alpha_s \beta_s \right) + \sqrt{\frac{2}{\delta} [2\alpha_s^v (\beta_s^2 + 2\alpha_s \gamma_s) + \alpha_s (\frac{2}{3} \alpha_s \delta^v \beta_s^v)] - \frac{5}{4} \alpha_s^2 \delta^v}}{2 \left(\frac{1}{3} \gamma_s^v - \frac{\beta_s^2 + 2\alpha_s \gamma_s}{\delta} \right)}. \quad (I4)$$

где T_0^∞ - температура ФП бесконечной системы. При отсутствии поверхностной энергии или $\xi \rightarrow \infty$, полученное решение (14) принимает вид /4/, т.е.

$$\lim_{\xi \rightarrow \infty} P_{s\infty}^2(T_0^\infty) = -\frac{3}{4} \frac{\beta^v}{\gamma^v} = P_{s\infty}^2 \quad (15)$$

В случае тонких сегнетоэлектрических пленок, когда размеры системы близки к критическому значению, ниже которого не может существовать упорядочение, из граничного условия (13) с учетом (12) получаем

$$\Delta(u_s \ll 1) = \frac{\alpha_s^2 + 2\alpha_s \beta_s P_{s\infty}^2 + (\beta_s^2 + 2\alpha_s \gamma_s) P_{s\infty}^4}{[\alpha_s^2(1-2\pi) + 2\pi\alpha_s^2] + [\beta_s^2(1-2\pi) + 2\pi\alpha_s\beta_s] P_{s\infty}^2 - [\gamma_s^2(1-2\pi) + 6\pi(\beta_s^2 + 2\alpha_s\gamma_s)] P_{s\infty}^4} \quad (16)$$

где

$$u = \frac{1}{2} [1 + (A-1) u_s^2]$$

В зависимости от конкретности кристалла (численные значения коэффициентов термодинамического разложения и величины поляризации бесконечного кристалла $P_{s\infty}^2$) полученное соотношение может быть дополнительно упрощено путем отбрасывания членов, пропорциональных четвертой, а в отдельных случаях и второй степени поляризации из-за их малости по сравнению с остальными членами. В простейшем случае, согласно (16), имеем

$$\Delta(u_s \ll 1) = \frac{\alpha_s^2}{\alpha_s^2 + (\frac{1}{2}\alpha_s^v - \alpha_s^2)(1-A) u_s^2}, \quad (17)$$

откуда можно наложить ограничения на коэффициенты термодинамического разложения:

$$\alpha_s^2 > \frac{1}{2} \alpha_s^v$$

Аналогичным образом можно рассмотреть поведение системы, когда ее размеры достаточно велики. В этом случае характеристики кристалла близки к свойствам бесконечной системы. Рассмотрим значение поляризации на поверхности пленки при любой температуре, когда ее размеры настолько велики, что $P_0 \rightarrow P_{s\infty}$. Раскладывая обе части равенства (13) в ряд в окрестности точки ФП бесконечной системы, получаем

$$2P_{s\infty}^3 \left[\left(\frac{1}{2} \beta^v - \frac{2}{3} \alpha_s \beta_s \right) + 2 \left(\frac{1}{3} \beta^v - \frac{\beta_s^2 + 2\alpha_s \gamma_s}{3} \right) P_{s\infty}^2 \right] (P_{s\infty} - P_{s\infty}) = -\frac{3}{4} \frac{(\beta^v)^2}{\gamma^v} \left(P_{s\infty} - \sqrt{\frac{3}{4} \frac{(\beta^v)^2}{\gamma^v}} \right)^2$$

где $P_{s\infty}$ - поляризация на поверхности системы в точке ФП бесконечного кристалла (14), а $P_{\infty s}$ - поляризация на поверхности системы при любой температуре, если пленку считать бесконечной системой. Температурная зависимость проявляется через величину P_{∞} . В результате имеем

$$P_{\infty s} = P_{s\infty} + \frac{\alpha(\rho^v)^2}{\alpha P_{\infty}^2 \left[\left(\frac{1}{2} \rho^v - \frac{\beta}{2} \alpha_s \beta_s \right) + 2 \left(\frac{1}{3} \rho^v - \frac{\beta_s^2 + 2\alpha_s \beta_s}{3} \right) P_{s\infty}^2 \right] \rho^v} \left[P_{\infty} \sqrt{-\frac{2}{4} \frac{\rho^v}{\beta_s}} \right]^2$$

откуда видно, что $P_{\infty s} \approx P_{s\infty}$ и несущественно зависит от температуры. Полученные результаты позволяют рассчитать поляризацию на поверхности системы, когда размерные эффекты лишь только начинают проявляться, а система близка к бесконечному кристаллу. Ограничиваясь первыми членами разложения соотношения (13), имеем

$$D(P_s - P_{\infty s}) = 2P_{\infty}^2 (\rho^v + 2\rho^v P_{\infty}^2) (P_s - P_{\infty})^2, \quad (16)$$

где

$$D = 2P_{\infty}^2 \left[\left(\alpha^v - \frac{\alpha_s^2}{3} \right) + 2 \left(\frac{1}{2} \rho^v - \frac{\beta}{2} \alpha_s \beta_s \right) P_{\infty}^2 + 3 \left(\frac{1}{3} \rho^v - \frac{\beta_s^2 + 2\alpha_s \beta_s}{3} \right) P_{\infty}^4 \right].$$

Учитывая (16), получаем выражение, определяющее поведение поляризации на поверхности системы в зависимости от температуры и размеров кристалла

$$P_s = P_{\infty s} + \frac{P_{\infty}^4}{2D} (\rho^v + 2\rho^v P_{\infty}^2) \Delta^2 \approx P_{\infty s} \approx P_{s\infty},$$

что показывает незначительное влияние температуры и размеров на величину P_s и совпадает с результатами /2/. Учитывая (12), получаем

$$\left(\frac{P_{s\infty}}{P_{\infty}} \right)^2 \left\{ 1 + \frac{1}{6} \frac{5A-3}{A-1} x + \left[\frac{A-3}{12(A-1)} \right]^2 x^2 \right\} = 1 - \frac{1}{6} \frac{A-3}{A-1} x + \left[\frac{A-3}{12(A-1)} \right]^2 x^2,$$

где

$$x = e^{\sqrt{2(A-1)} \omega_s \Delta}.$$

Ограничиваясь линейным приближением по x , имеем

$$\Delta \approx \frac{6 \left[1 - \left(\frac{P_{s\infty}}{P_{\infty}} \right)^2 \right] (A-1)}{\left(\frac{P_{s\infty}}{P_{\infty}} \right)^2 (5A-3) + (A-3)} e^{-\sqrt{2(A-1)} \omega_s \Delta} \quad (19)$$

Эта величина может быть рассчитана путем более грубого решения уравнения, определяющего поляризацию, что будет проиллюстрировано ниже.

Диэлектрическая проницаемость

Для определения диэлектрической проницаемости системы как функции ее размеров необходимо объемную плотность термодинамического потенциала дополнить членом взаимодействия -BR. Это приводит к появлению в дифференциальном уравнении, определяющем поведение параметра упорядочения дополнительного члена, пропорционального электрическому полю, что усложняет уравнение /I/ по сравнению со случаем $E = 0$:

$$\xi P'' = \frac{1}{2} \frac{\partial \rho^v}{\partial \rho} - \frac{1}{2} E, \quad (20)$$

где ρ^v - объемная плотность термодинамического потенциала, а поляризация является функцией электрического поля. Граничные условия остаются прежними /I/. Для слабых электрических полей поляризация может быть представлена в виде двух слагаемых

$$\rho \approx \rho_* + \Delta \rho = \rho_* + \varphi E = \rho_* + \frac{\varepsilon}{4\pi} E, \quad (21)$$

где первое из них описывает случай $E = 0$, а второе определяет поправку, вызванную влиянием электрического поля. Основной задачей является определение этой поправки как функции коэффициентов термодинамического разложения. Наиболее просто это можно провести для парафазы, так как в этом случае $\rho_* = 0$, что приводит уравнение (20) к виду

$$\xi \varphi'' = \alpha^v \varphi - \frac{1}{2}, \quad (22)$$

откуда

$$\Delta \rho = \text{const} \cdot \text{ch} \left(\sqrt{\frac{\alpha^v}{\xi}} z \right) + \frac{E}{2\alpha^v}, \quad (23)$$

где постоянная определяется из граничного условия. В конечном итоге диэлектрическая проницаемость в парафазе может быть представлена как проницаемость бесконечной системы в парафазе и некоторой добавки, определяющей влияние поверхности

$$\epsilon_p(z) = \epsilon_p^\infty - \frac{2\pi\alpha^2 \operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{\alpha^2}{\epsilon}} z\right)}{\alpha^2 \left[\sqrt{\alpha^2/\epsilon} \operatorname{sh}\left(\sqrt{\frac{\alpha^2}{\epsilon}} d\right) + \alpha^2 \operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{\alpha^2}{\epsilon}} d\right) \right]}, \quad \epsilon_p^\infty = \frac{2\pi}{\alpha^2} \quad (24)$$

Проводя усреднение, получаем диэлектрическую проницаемость системы в зависимости от ее размеров

$$\overline{\epsilon_p(d)} = \epsilon_p^\infty - \frac{2\pi/\alpha^2 d}{\alpha^2/\alpha^2 + \sqrt{\alpha^2/\epsilon} \cdot \operatorname{cth}\left(\sqrt{\alpha^2/\epsilon} d\right)}, \quad (25)$$

откуда видно, что с уменьшением толщины пленки ее диэлектрическая проницаемость также уменьшается. Кроме того, диэлектрическая проницаемость пленки значительно уменьшается на краях пленки (24) из-за влияния поверхности. Количественной характеристикой пространственного распределения диэлектрической проницаемости в системе может служить величина

$$\delta_\epsilon = \epsilon_p(0) - \epsilon_p(d), \quad (26)$$

являющаяся функцией толщины пленки. Для случая сверхтонких пленок и пленок, близких к бесконечным системам, величина δ_ϵ с учетом (24) может быть представлена простыми соотношениями

$$\delta_\epsilon(d \rightarrow 0) \approx \frac{\pi}{\epsilon} \cdot \alpha_s \cdot \frac{d^2}{\alpha^2 d + \alpha^2 \left(1 + \frac{\alpha^2}{2\epsilon} d^2\right)},$$

$$\delta_\epsilon(d \rightarrow \infty) \approx 2\pi \frac{\alpha_s}{\alpha^2 \left(\sqrt{\alpha^2/\epsilon} + \alpha_s\right)}, \quad (27)$$

что может быть использовано для количественного определения коэффициента α^2 .

Более сложным является расчет диэлектрической проницаемости в сегнетофазе, так как в этом случае существует упорядоченное состояние и в отсутствие поля. Ограничиваясь малыми значениями электрических полей, первое слагаемое правой части уравнения (20) можно записать в виде

$$\frac{\partial \rho^v}{\partial \rho} \approx \frac{\partial \rho^v}{\partial \rho_*} + \frac{\partial^2 \rho^v}{\partial \rho_*^2} \varphi E, \quad (28)$$

что позволяет найти уравнения, определяющее поведение поляризации

$$\xi \varphi'' = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \rho^v}{\partial P_*^2} \varphi - \frac{1}{2} \quad (29)$$

Для решения уравнения удобно провести некоторые простые преобразования, чтобы освободиться от объемного термодинамического потенциала. Учитывая, что

$$\xi P_*'' = \frac{1}{2} \frac{\partial \rho^v}{\partial P_*}, \quad (30)$$

проводя однократное дифференцирование обеих частей равенства (20), получаем

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \rho^v}{\partial P_*^2} = \xi \frac{P_*'''}{P_*'}, \quad (31)$$

откуда имеем

$$\varphi'' P_*' - \varphi P_*''' + \frac{P_*'}{2\xi} = 0. \quad (32)$$

Однократное интегрирование (32) позволяет преобразовать данное уравнение к виду

$$\varphi' P_*' - \varphi P_*'' = \text{Const} - \frac{P_*'}{2\xi}, \quad (33)$$

где Const может быть определена из граничных условий. Используя подстановку $\varphi = P_*' \psi$, из (33) получаем

$$\psi - P_*' \int_{C_1}^{\psi} \frac{\text{Const} - P_*/2\xi}{(P_*')^2} d\psi = P_*' \int_{C_1}^{P_*} \frac{\text{Const} - P_*/2\xi}{(P_*')^3} dP_*, \quad (34)$$

где C_1 - постоянная, определяемая из граничных условий. Согласно [1], имеем

$$\int_{C_1}^{P_*} \frac{dP_*}{(P_*')^3} = \frac{2\xi}{\left. \frac{\partial \rho^v(P_*)}{\partial P_*} \right|_{E=0}} \cdot \left(\frac{\partial P_*}{\partial P_0} \right)_E \cdot \frac{1}{P_*'} \quad (35)$$

Аналогичным образом можно рассчитать вторую часть интеграла (34):

$$\int_{c_1}^{P_0} \frac{P_* dP_*}{(P_*')^2} = 2\xi / \left. \frac{\partial \rho^s(P_0)}{\partial P_0} \right|_{z=0} - \int_{c_1}^d \left\{ \left(\frac{\partial P_*}{\partial P_0} \right)_z \cdot 2\xi / \left(\frac{\partial \rho^s(P_0)}{\partial P_0} \right)_{z=0} \right\} dz, \quad (36)$$

откуда получаем

$$\varphi(z) = \frac{2\xi}{\left. \frac{\partial \rho^s(P_0)}{\partial P_0} \right|_{z=0}} \left[\left(\frac{\partial P_*}{\partial P_0} \right)_z \left(\text{const} - \frac{P_0}{2\xi} \right) + \frac{P_*'}{2\xi} \frac{\partial}{\partial P_0} \int_0^z P_* dz \right]. \quad (37)$$

Поведение диэлектрической проницаемости определяется поведением поляризации P_* , постоянная определяется из граничных условий, нижний предел интегрирования (37) определен из симметричности задачи относительно центра пленки. Для удобства определения постоянной из граничного условия целесообразно провести преобразования, упрощающие граничное условие /I/. Учитывая, что для малых значений электрических полей выполняется соотношение

$$\frac{\partial \rho^s}{\partial P} \approx \frac{\partial \rho^s}{\partial P_*} + \frac{\partial^2 \rho^s}{\partial P_*^2} \varphi E, \quad (38)$$

где ρ^s описывает плотность поверхностной энергии системы, граничное условие приводится к виду

$$2\xi \varphi_s' + \frac{\partial^2 \rho^s}{\partial P_*^2} \varphi_s = 0. \quad (39)$$

Индекс "s" означает значение функции при $z = d$, т.е. на поверхности сегнетоэлектрической пленки. Из (37) и (39) получаем

$$\text{const} = \frac{P_0}{2\xi} - \frac{1}{2\xi} \frac{\left(P_*'' + \frac{\partial^2 \rho^s}{\partial P_*^2} \frac{P_*'}{2\xi} \right)}{\left(2\xi \frac{\partial P_*'}{\partial P_0} + \frac{\partial^2 \rho^s}{\partial P_*^2} \cdot \frac{\partial P_0}{\partial P_0} \right)} \Bigg|_{z=d} \cdot \frac{\partial}{\partial P_0} \int_0^d P_* dz, \quad (40)$$

откуда поведение диэлектрической проницаемости в сегнетофазе ϵ_s может быть представлено в виде

$$\epsilon_s(z) = \frac{4\pi}{\left. \frac{\partial \rho^s(P_0)}{\partial P_0} \right|_{z=0}} \left\{ \left(\frac{\partial P_*}{\partial P_0} \right)_z (P_0 - P_*) + \left[P_*' \cdot \frac{\partial}{\partial P_0} \int_0^z P_* dz - \left(\frac{\partial P_*}{\partial P_0} \right)_z \eta_s \cdot \frac{\partial}{\partial P_0} \int_0^d P_* dz \right] \right\} \quad (41)$$

где

$$\eta_s = \frac{P_*'' + \frac{\partial^2 \rho^s}{\partial P_*^2} \cdot \frac{P_*'}{2\xi}}{2\xi \frac{\partial P_*'}{\partial P_0} + \frac{\partial^2 \rho^s}{\partial P_*^2} \left(\frac{\partial P_*}{\partial P_0} \right)_z} \Bigg|_{z=d} \cdot 2\xi. \quad (42)$$

Следовательно, диэлектрическая проницаемость в сегнетофазе зависит от средней поляризации и координаты. Координатная зависимость диэлектрической проницаемости выражена значительно сильнее по сравнению с поляризацией, так как сюда входят производные от поляризации по координате и значению поляризации в центре пленки. В случае тонких пленок, полученный результат (41) можно упростить и привести к виду

$$\epsilon_s(z) \approx \frac{\epsilon_{s\infty}}{2} \left\{ \frac{\alpha^v}{\xi} (A-1)(d^2 + z^2) - \frac{\frac{\alpha^v}{\xi} (A-1) \left[1 + \frac{d}{\xi} \frac{2\pi}{\epsilon_s^s} \right] d}{2\pi/\epsilon_s^s - (3\rho^s + 10\gamma^s P_\infty^2) P_\infty^2 \Delta + 2 \left[\alpha^v (A-1) + \frac{\alpha^v}{\xi} \frac{\pi}{\epsilon_s^s} (A-1) d \right] d} \right\}, \quad (43)$$

где

$$\epsilon_{s\infty} = \frac{2\pi}{\alpha^v + 3\rho^v P_\infty^2 + 5\gamma^v P_\infty^4}, \quad \epsilon_s^s = \frac{2\pi}{\alpha^s + 3\rho^s P_\infty^2 + 5\gamma^s P_\infty^4} \quad (44)$$

Изменение диэлектрической проницаемости от центра к поверхности пленки с учетом (43) представляется в виде

$$\Delta \epsilon_s(d) = \epsilon_s(d) - \epsilon_s(0) = \frac{\alpha^v}{2\xi} (A-1) \epsilon_{s\infty} d^2 \quad (45)$$

и зависит не только от размеров пленки, но и от ее температуры. Путем интегрирования по координате (43) можно рассчитать среднее значение ϵ_s всей системы как функции толщины пленки при различной температуре.

Следует отметить, что в общем случае коэффициенты термодинамического разложения, характеризующие вклад поверхностной и объемной энергии системы могут зависеть не только от температуры, но также и от механических напряжений, а в случае твердых растворов — от химического состава системы. В этом случае все полученные выше соотношения приобретают дополнительные степени свободы, определяющие зависимость физических свойств кристалла от упомянутых переменных.

Условия устойчивости сегнетофазы

Согласно /1/, система находится в состоянии упорядоченного термодинамического равновесия при выполнении следующего неравенства

$$\left. \frac{\left(\frac{\partial P'}{\partial P_0} \right)_z}{\left(\frac{\partial P}{\partial P_0} \right)_z} \right|_{z=d} > -(\alpha^2 + 3\beta^2 P_0^2 + 5\gamma^2 P_0^4), \quad (46)$$

которое может быть значительно упрощено как для случая тонких пленок ($d \rightarrow 0$), так и для массивного кристалла ($d \rightarrow \infty$), когда поверхностными эффектами можно пренебречь. Используя соотношение (12), в первом случае получаем

$$P_0 \frac{\frac{\alpha^2}{\epsilon} (A-1) d}{1 + \frac{\alpha^2}{\epsilon} (A-1) d^2} > -(\alpha^2 + 3\beta^2 P_0^2 + 5\gamma^2 P_0^4), \quad (47)$$

что позволяет рассчитать предельное значение толщины сегнетоэлектрической пленки, ниже которого в системе не может существовать упорядочение. Ограничиваясь линейным приближением по d , имеем

$$d_{\text{крит}} \approx \frac{\frac{2T}{\epsilon} - (3\beta^2 + 10\gamma^2 P_0^2) P_0^2 \Delta}{2\alpha^2 (1-A)}. \quad (48)$$

При значительной толщине пленки, когда можно пренебречь вкладом поверхностной энергии, условие устойчивости в пределе приводится к классическому виду устойчивости бесконечного кристалла. Действительно, рассматривая систему, близкую к бесконечному кристаллу, можно использовать разложения

$$P(z, P_0) \approx P_\infty + \left(\frac{\partial P}{\partial P_0} \right)_{P_0=P_\infty} (P_0 - P_\infty), \quad P'(z, P_0) \approx \left(\frac{\partial P'}{\partial P_0} \right)_{P_0=P_\infty} (P_0 - P_\infty), \quad (49)$$

что позволяет преобразовать левую часть условия устойчивости сегнетофазы к виду

$$\lim_{P_0 \rightarrow P_\infty} \left\{ \frac{\left(\frac{\partial P'}{\partial P_0} \right)_z}{\left(\frac{\partial P}{\partial P_0} \right)_z} \right\} = \lim_{P_0 \rightarrow P_\infty} \frac{P'}{P - P_\infty}. \quad (50)$$

С другой стороны, дифференциальное уравнение по определению поляризации в зависимости от координаты /1/ может быть также упрощено и приведено к виду

$$2 \int P'' \approx \frac{\partial^2 p^v}{\partial P^2} \Big|_{P=P_{\infty}} (P - P_{\infty}), \quad (51)$$

откуда с учетом того, что в массивном кристалле поляризация вдали от поверхности кристалла не отличается от значения поляризации в бесконечной системе, получаем

$$P = P_{\infty} + (P_0 - P_{\infty}) \cdot \operatorname{ch} \left\{ \sqrt{\frac{t}{2 \int} \frac{\partial^2 p^v(P_{\infty})}{\partial P_{\infty}^2}} z \right\}. \quad (52)$$

На основании полученного соотношения условие устойчивости сегнетоэлектрической фазы может быть приведено к виду

$$\sqrt{2 \int \frac{\partial^2 p^v(P_{\infty})}{\partial P_{\infty}^2}} \cdot \operatorname{th} \left\{ \sqrt{\frac{t}{2 \int} \frac{\partial^2 p^v(P_{\infty})}{\partial P_{\infty}^2}} d \right\} > 0. \quad (53)$$

В рамках рассматриваемого приближения это условие сводится к требованию положительности второй производной от объемной части термодинамического потенциала по поляризации при $P \approx P_{\infty}$, что совпадает с условием устойчивости бесконечно-го кристалла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маджулис И.Я., Оркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамика сегнетоэлектрических тонких пленок в окрестности фазового перехода первого рода. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, № 5, 1979, с.41-49.
2. Оркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамическая теория геометрических эффектов в сегнетоэлектриках. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, № 2, 1977, с.61-69.
3. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и производных. М., Изд-во Физмат литературы, 1963, с.918-973.
4. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига, Зинатне, 1971, с.9-118.

ТЕРМОДИНАМИКА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В ОКРЕСТНОСТИ
ТОЧКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ВТОРОГО РОДА

Введение

Определение основных закономерностей поведения физических характеристик сегнетоэлектрических кристаллов малого объема представляет собой как самостоятельный, так и чисто прикладной интерес. Описывая термодинамику малых сегнетоэлектрических кристаллов, в том числе и сферических частиц, необходимо учесть вклад поверхностной энергии, который может быть определяющим, если объем кристалла очень мал /1,2/. В выражении термодинамического потенциала следует ввести также градиентный член /3/, необходимый для описания пространственного распределения поляризации в частице. Однородный случай был рассмотрен и решен в работах /4,5/.

В данной работе путем использования феноменологического подхода найдено объемное распределение поляризации в маленькой сегнетоэлектрической частице, сдвиг температуры фазового перехода (ФП) в зависимости от размеров этой частицы, а также некоторые физические характеристики. Кристалл рассматривается как монодомен.

Как уже отмечалось, в отличие от бесконечного кристалла, маленькая сегнетоэлектрическая частица характеризуется значительным вкладом поверхностной энергии и ее термодинамический потенциал Φ^* , согласно /6/, может быть представлен в виде

$$\Phi^*(R, T) = \int_0^R [\Phi(P) + \int g \text{grad}^2 P] r^2 dr + R^2 \Psi(P_s), \quad (1)$$

где $\Phi(P)$ - объемная плотность термодинамического потенциала, $\Psi(P_s)$ - плотность поверхностной энергии, $\int g \text{grad}^2 P$ - градиентный член, характеризующий энергию неоднородности, P_s - поляризация на поверхности частицы, а R - радиус сферы.

Для ФП второго рода объемную плотность потенциала, согласно теории Ландау [7] можно представить в виде

$$\Phi(P) = \alpha^v P^2 + \frac{1}{2} \beta^v P^4, \quad (2)$$

где $\alpha^v = \alpha_0^v (T - T_0)$; $\alpha_0^v > 0$; $\beta^v > 0$, а T_0 - температура ФП для массивного образца.

Плотность поверхностной энергии $\Psi(P_s)$ можно выразить по аналогии с $\Phi(P)$ [2,8/

$$\Psi(P_s) = \alpha^s P_s^2 + \frac{1}{2} \beta^s P_s^4. \quad (3)$$

Варьируя (1) и используя условия равновесия термодинамической системы, получаем систему уравнений

$$\begin{cases} \xi \frac{1}{r^2} (P' r^2)' = \frac{1}{2} \frac{\partial \Phi}{\partial P} = \alpha^v P + \beta^v P^3, \\ 2 \xi P' |_{r=R} + \frac{\partial \Psi(P_s)}{\partial P_s} = 0, \\ P' |_{r=0} = 0, \end{cases} \quad (4)$$

определяющую поведение поляризации.

Приближенное решение системы и определение ρ_0

Систему (4) можно решать только приближенными методами. Для выбора приближения будем использовать следующее соображение. Вблизи точки ФП второго рода поляризация стремится к нулю. На этом и обосновывается дальнейшее приближенное решение системы.

Сначала перейдем к безразмерным величинам u и ρ

$$u = \sqrt{-\alpha^v / \xi} r; \quad \rho = \frac{P(r)}{P_\infty} = P \sqrt{-\beta^v / \alpha^v}, \quad (5)$$

где P_∞ - поляризация массивного образца. Введем также некоторые обозначения

$$u_s = \sqrt{-\alpha^v / \xi} R; \quad \rho_0 = \frac{P_0}{P_\infty} = \sqrt{-\beta^v / \alpha^v} P(r) |_{r=0}. \quad (6)$$

Тогда, вместо (4), получаем

$$\begin{cases} u\rho' + 2\rho' + u\rho - u\rho^3 = 0, & (7a), \\ \rho_0' + \beta_1\rho_0 + \beta_2\rho_0^3 = 0, & (7b) \\ \rho|_{u=0} - \rho_0 = 0, & (7b) \end{cases}$$

где

$$\rho_0 = \rho|_{u=0}, \quad \beta_1 = \frac{\alpha^2}{\sqrt{-\alpha^2\xi}}, \quad \beta_2 = \frac{\rho_0^2}{\rho_0^2} \sqrt{\frac{\alpha^2}{\xi}}.$$

Так как у точки Кюри поляризация близка к нулю, то в (3) второй член отбросим и перейдем к новой переменной $\Delta u = \rho_0 - \rho(u)$, где $\Delta(u)$ — маленькая величина. Учитывая только первые стенки $\Delta(u)$, получаем приближенное решение дифференциального уравнения (7a)

$$\rho = \frac{\rho_0}{3\rho_0^2 - 1} \left[2\rho_0^2 - (1 - \rho_0^2) \frac{\sin(\sqrt{1 - 3\rho_0^2} u)}{\sqrt{1 - 3\rho_0^2} u} \right], \quad (8)$$

или, перейдя к поляризации P ,

$$P = P_\infty \frac{\rho_0}{3\rho_0^2 - 1} \left[2\rho_0^2 - (1 - \rho_0^2) \frac{\sin(\sqrt{1 - 3\rho_0^2} u)}{\sqrt{1 - 3\rho_0^2} u} \right]. \quad (9)$$

Можно убедиться, что все предельные случаи, вытекающие из (9), ($r, R \rightarrow 0$; $r, R \rightarrow \infty$) совпадают с предполагаемыми. Если $r \rightarrow 0$, то очевидно существует такой минимальный размер частицы R_{\min} , при котором поляризация обращается в нуль, т.е. при $R \leq R_{\min}$ система может находиться только в парафазе. R_{\min} найдем, приравняв нулю выражение в скобках из (9), т.е. когда $P = 0$. Раскладывая второй член в ряд по степеням ρ_0^2 , получаем

$$u_5 = \sqrt{\frac{12\rho_0^2}{(1 - \rho_0^2)(3\rho_0^2 - 1)}},$$

откуда определяем минимальный размер частицы

$$R_{\min} = 2\sqrt{3} \rho_0 \sqrt{-\xi/\alpha^2} \sqrt{\frac{1}{(1 - \rho_0^2)(3\rho_0^2 - 1)}} \quad (10)$$

Раскладывая второй член в скобках из (8) в ряд по степеням ρ_0^2 и учитывая только ρ_0^2 , из граничного условия (76) находим

$$\rho_0^2 \approx \frac{\frac{\alpha^3}{\sqrt{-\alpha^2 \xi}} u_s \left(1 - \frac{u_s^2}{6}\right) - \frac{1}{3} u_s^2}{\left(2 - \frac{1}{2} u_s^2\right) u_s \frac{\alpha^3}{\sqrt{-\alpha^2 \xi}} + \frac{3}{2} u_s^2 \left(-\frac{2}{3} + \frac{1}{6} u_s^2\right)} \quad (11)$$

3. Условие фазового перехода

Точку фазового перехода находим из условия

$$P(r) = 0 \quad (12)$$

Равенство (12) выполняется при условии, что числитель в (11) равен нулю. Получаем

$$\operatorname{ctg}\left(R \sqrt{-\frac{\alpha^2}{\xi}}\right) - \frac{1}{R \sqrt{-\frac{\alpha^2}{\xi}}} = \frac{\alpha^3}{\sqrt{-\alpha^2 \xi}} \quad (13)$$

Если рассматривать сферическую частицу в непосредственной близости от точки ФП, то, раскладывая функцию ctg в ряд, получаем сдвиг температуры фазового перехода в зависимости от размеров частицы

$$T_0' = T_0 - \alpha \frac{1}{R}, \quad (14)$$

где

$$\alpha = \frac{3\alpha^3}{\alpha_0^2}$$

Напомним, что в однородном случае /4/ сдвиг температур ФП выражается аналогичной формулой, только в тогда $\alpha = \frac{\alpha_0^3}{\alpha_0^2}$.

Можно найти критический размер образца, при котором происходит ФП

$$R_k = \frac{3\alpha^3}{\alpha_0^2 (T_0 - T_0')} \quad (15)$$

Расчет некоторых физических характеристик

Среднюю поляризацию образца можно рассчитать по формуле

$$\overline{P(R)} = \frac{3}{R^3} \int_0^R P(r) r^2 dr. \quad (16)$$

Раскладывая второй член в скобках из (9) в ряд по степеням ρ_0^2 и учитывая только ρ_0^2 , получаем

$$\overline{P(R)} = P_{\infty} \rho_0 \left[1 + \frac{3}{5} (1 - \rho_0^2) \frac{\alpha^2}{\xi} R^2 \right]. \quad (17)$$

Учитывая взаимодействие поляризации с внешним электрическим полем E в парафазе (если оно мало), вместо системы (7) получим

$$\begin{cases} u\rho'' + 2\rho' + u\rho - u\rho^3 - u\frac{E}{2}\sqrt{-\rho'/\alpha^2} = 0, & (18a) \\ \rho'_s + \rho_s - \rho_s = 0, & (18b) \\ \rho'_0 = 0, & (18b) \end{cases}$$

и в парафазе будем учитывать только первые степени ρ . В таком приближении система (18) решается. Диэлектрическую проницаемость ϵ_p будем искать по формуле

$$\epsilon_p = 4\pi P_{\infty} \frac{\partial P}{\partial E},$$

а среднюю $\frac{1}{\epsilon_p(R,T)}$ — по формуле

$$\frac{1}{\epsilon_p(R,T)} = \frac{3}{R^3} \int_0^R \epsilon(r) r^2 dr.$$

В результате получаем

$$\frac{1}{\epsilon_p(R,T)} = \frac{2\pi}{\alpha^2} \left[1 - \frac{(\sin u_s - u_s \cos u_s \sqrt{-\alpha^2/\xi})}{3u_s(u_s \sin u_s \sqrt{-\alpha^2/\xi} + u_s \cos u_s - \sin u_s)} \right] \quad (19)$$

Вблизи ФП можно упростить выражение (19), используя как малый параметр $(T - T'_0)$ и учитывая только его первые степени:

$$\frac{1}{\epsilon_p(R,T)} \approx \frac{2\pi}{\alpha^2 (T_0 - T'_0)} \left[\frac{2\xi}{3\alpha^2 (T - T'_0) R^2 [1 - \alpha^2/\sqrt{-\alpha^2/\xi}] - 1} \right] \quad (20)$$

Как следует из (20), диэлектрическая проницаемость стремится к бесконечности при $T \rightarrow T_0^1$, т.е. в точке ФП.

Заключение

Полученные приближенные результаты будут в силе в непосредственной близости от точки ФП. В выражении поверхностной энергии (3) можно учитывать более высокие степени P , так как $\Psi(P_3)$ есть чисто феноменологическая величина. Но так как поляризация при ФП второго рода меняется непрерывно до нуля, учет более высоких степеней не будет влиять на физические характеристики системы вблизи ФП.

В выражении (14) $\alpha_s > 0$, $R > 0$. Видно, что при положительной поверхностной энергии ($\alpha^s > 0$) температура ФП частицы ниже чем для массивного образца, а связь между ΔT и R обратно пропорциональна. Аналогично можно проанализировать случай, когда $\alpha^s < 0$. Интересно, что коэффициент α в (14) отличается от аналогичного коэффициента при однородном распределении поляризации лишь на численный коэффициент, так что характер сдвига температуры ФП в обоих случаях качественно совпадает.

В заключение надо отметить, что несомненный интерес представляет исследование ФП первого рода, так как большинство основных сегнетоэлектриков принадлежит к первому роду.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каганов М.И., Омельянчук А.Н. К феноменологической теории фазового перехода тонкой ферромагнитной пластины. - ЖЭТФ, 1971, т.61, вып.4(10), с.1679-1685.
2. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Application of the Landau-Ginzburg-Devonshire theory of microferroelectrics. - Bull. of the American Physical Society, 1976, vol. 21, No.4, p.685.
3. Yurkevich V.E., Rolov B.N., Stanley H.E. Coexistence of superconductivity and ferroelectricity. - In: Abstracts of the Int. Conf. on low lying lattice vibrational modes and their relationship to superconductivity and ferroelectricity. Puerto-Rico, 1975, p.6.

4. Вркевич В.Э., Ролов Б.Н., Стенли Г. Термодинамика сегнетоэлектрических кристаллов малого объема. - Развитие фазовые переходы. Рига, ЛГУ, 1977, вып.9, с.48-76.
5. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamics of microferroelectrics. - Ferroelectrics, 1977, vol.15, p.129-134.
6. Маджулис И.Я., Вркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамический потенциал систем с размерным эффектом. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1978, № 2, с.35-38.
7. Ролов Б.Н. Развитие фазовые переходы. Рига, Зинатне, 1972, 312 с.
8. Барьяхтар Б.Т., Витебский И.М., Яблонский Д.А. Теория образования зародышей при магнитном фазовом переходе первого рода между парамагнитной и магнитоупорядоченной фазами. - ФТТ, 1977, т.19, вып.2, с.347-356.

В.Н.Кузовнов, Е.А.Котомин

ЛГУ им. П. Остички (Рига)

ОБРАЗОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ

I. Кинетика накопления локализованных дефектов

Введение

Облучение совершенных кристаллов (металлов и изоляторов) приводит, как правило, к созданию пар дефектов Френкеля: междоузельный атом - вакансия (незанятый узел кристаллической решетки) /1/. Разнотипные дефекты, созданные слишком близко друг от друга, аннигилируют, восстанавливая кристаллическую решетку. Этот процесс с характерным временем порядка периода колебаний атомов решетки часто можно считать мгновенным, а область аннигиляции атомов вокруг вакансии описать сферой некоторого радиуса R_0 , составляющего несколько постоянных решетки /1/.

Известно /2/, что облучение кристалла даже при низких ($\approx 30^\circ \text{K}$) температурах, когда все создаваемые дефекты неподвижны, при больших дозах радиации (пары дефектов образуются в общем хаотически) приводит к созданию скоплений дефектов одного сорта (кластеров). Это подтверждается и моделированием процесса накопления дефектов на ЭВМ, как в случае аннигиляции дефектов в металлах /3/, так и дефектов в изоляторах с учетом их туннельной рекомбинации /4,5/. Структура, создаваемая радиационными дефектами, образуется в неравновесном состоянии. Ее можно рассматривать как пример диссипативных структур /6,7/. Диссипативная структура есть проявление способности неравновесного состояния создавать из беспорядка упорядоченность и поддерживать ее.

Кроме общетеоретической проблемы корректного описания кинетики анализ процесса и условий радиационного образования кластеров существенен для создания радиационно стойких материалов и материалов с определенными физическими свойствами. Следует отметить, что физические свойства кристаллов

с одинаковой концентрацией дефектов существенно зависят от типа структуры, созданной этими дефектами. Известно /8/, что облучение сегнетоэлектрических кристаллов стабилизирует доменную структуру, смещает и уменьшает максимумы диэлектрической проницаемости и т.д. Дефектная структура сегнетоэлектрика в некотором смысле аналогична структуре сегнетоэлектрических твердых растворов, атомы в междоузельях и вакансии играют роль примесных компонент. Эта аналогия, однако, имеет свои границы. Две дефектные компоненты имеют одинаковые, как правило, небольшие концентрации и распределены в объеме кристалла не хаотически. Механизм воздействия радиационных дефектов на сегнетоэлектрические свойства кристаллов детально неизвестен, хотя связь структуры кристалла с характеристиками сегнетоэлектрического фазового перехода очевидна. Феноменологический способ описания нуждается в предварительном изучении основных закономерностей влияния облучения на структуру.

Существующие попытки аналитического описания накопления пар Френкеля (напр., /9, 10/) в конечном счете игнорируют создание кластеров. Целью данной работы является анализ простой модели, способной объяснить создание кластеров.

Модель дефектной структуры

Условимся измерять расстояния в единицах постоянной решетки $a = v^{1/3}$, где v — объем элементарной ячейки. Пусть безразмерные вектора \vec{r} задают координаты узлов решетки. Дефектная структура кристалла может быть описана совокупностью величин $v_{\vec{r}}$, задающих состояние ячеек. Спектр возможных состояний ячейки считаем ограниченным следующим набором:

- а) $v = \alpha$ (вакансия),
- б) $v = \beta$ (атом в междоузелье),
- в) $v = \gamma$ (бездефектное состояние).

Изложенная ниже схема построения кинетических уравнений может быть распространена и на более сложные типы дефектов (напр., кроудины). В любом случае, ограничение набора со-

стояний ячеек приводит к ограничению возможных процессов в системе.

Модель элементарных процессов

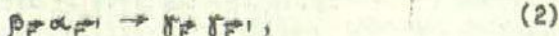
В соответствии с набором возможных состояний ячейки ($V = \alpha, \beta, \gamma$) можно рассмотреть следующие процессы в системе.

1. Генерация дефектов: выбитый внешним воздействием (радиацией) из ячейки \vec{r} активный атом (при условии, что он там ранее находился) попадает в ячейку \vec{r}' (при условии, что конечное состояние относится к основному набору). Различаем элементарные процессы:

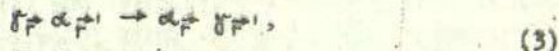
а) собственно генерацию пары



в) рекомбинация, индуцированная генерацией



с) диффузия, индуцированная генерацией



В (3) предполагается, что атом, попадая в ячейку с вакансией, создает бездефектное состояние.

2. Аннигиляция дефектов



Диффузия дефектов, описываемая выражением (3).

С физической точки зрения возможность процессов (1) и (4) определяется не только начальным состоянием ячеек \vec{r} и \vec{r}' , а скорее является функционалом состояний ячеек, расположенных вблизи всех возможных траекторий, соединяющих \vec{r} с \vec{r}' . Учитывая неисследованность этого вопроса, считаем на модельном уровне, что процессы (1) и (4) полностью определяются начальными состояниями ячеек. Скорость генерации и скорость аннигиляции описываются сферически-симметричными функциями координат $\mu(\vec{r} - \vec{r}')$ и $\sigma(\vec{r} - \vec{r}')$.

Процессы (2) и (3) не представляют самостоятельного интереса, поскольку они могут быть учтены в процессах аннигиляции и диффузии переопределением скоростей этих процессов. В настоящей работе мы ограничимся исследованием только процессов (1) и (4). Роль диффузии будет проанализирована в нашей следующей работе.

Функции распределения

Случайный процесс генерации и аннигиляции дефектов описывается многочастичными функциями распределения (ФР).

τ_2 - частичная ФР

$$P_{v_1, v_2 \dots v_{\tau_2}}(\vec{r}_1^+, \vec{r}_2^+, \dots, \vec{r}_{\tau_2}^+) \quad (5)$$

есть вероятность найти в момент времени t в ячейках с координатами $\vec{r}_1^+, \vec{r}_2^+, \dots, \vec{r}_{\tau_2}^+$ состояния соответственно $v_1, v_2, \dots, v_{\tau_2}$. ФР (5) определены лишь для несовпадающих значений любой пары координат; для удобства примем, что (5) обращается в нуль при совпадении любой пары координат. По определению справедливы рекуррентные соотношения

$$\sum_{v_{\tau_2}} P_{v_1, v_2 \dots v_{\tau_2}}(\vec{r}_1^+, \vec{r}_2^+, \dots, \vec{r}_{\tau_2}^+) = P_{v_1, v_2 \dots v_{\tau_2-1}}(\vec{r}_1^+, \vec{r}_2^+, \dots, \vec{r}_{\tau_2-1}^+), \quad (6)$$

причем, очевидно,

$$\sum_{v} P_v(\vec{r}) = 1. \quad (7)$$

Поскольку дефекты появляются и исчезают только парами, для одночастичных ФР справедливы соотношения

$$P_\alpha(\vec{r}) - P_\beta(\vec{r}) = c, \quad P_\beta(\vec{r}) = 1 - 2c, \quad (8)$$

где учтена в силу инвариантности системы относительно трансляции на произвольный вектор решетки независимость одночастичных ФР от \vec{r} . Для двухчастичных ФР справедливо

$$P_{v_1 v_1'}(\vec{r}, \vec{r}') - P_{v_1 v_1'}(\vec{r} - \vec{r}') = P_{v_1 v_1'}(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (9)$$

Функции (8) и (9) дают наиболее важную информацию о системе. Так концентрация дефектов типа α (или β) есть $\tau_2 = \frac{c}{V}$. Функции (9) описывают корреляцию во взаимном расположении

пар дефектов. Нетрудно установить, что в пренебрежении диффузией справедливы свойства симметрии

$$P_{\alpha\alpha}(\vec{r}) = P_{\beta\beta}(\vec{r}), \quad P_{\alpha\beta}(\vec{r}) = P_{\beta\alpha}(\vec{r}). \quad (10)$$

Вводи новые обозначения для независимых ФР пар дефектов одного и равного сорта

$$X(r) = P_{\alpha\alpha}(\vec{r}), \quad U(r) = P_{\alpha\beta}(\vec{r})$$

и используя соотношения (6), (9) и (10), получаем остальные ФР

$$Q(\vec{r}) = P_{\alpha\beta}(\vec{r}) = C - X(\vec{r}) - U(\vec{r}), \\ U(\vec{r}) = P_{\beta\beta}(\vec{r}) = 1 - 4C + 2X(\vec{r}) + 2U(\vec{r})$$

Вывод кинетических уравнений

Рассмотрим временное изменение независимых одно- и двухчастичных ФР.

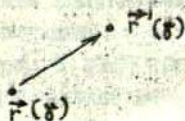
I. Генерация дефектов (согласно (1)):

$$\frac{\partial C}{\partial t} \Big|_g = \frac{\partial P_{\alpha}(\vec{r})}{\partial t} \Big|_g = \sum_{\vec{r}'} \mu(\vec{r} - \vec{r}') P_{\beta\beta}(\vec{r}' - \vec{r}), \quad (11)$$

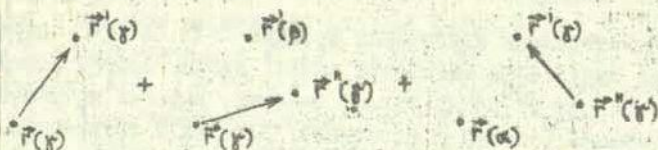
$$\frac{\partial X(\vec{r}, \vec{r}')}{\partial t} \Big|_g = \frac{\partial P_{\alpha\alpha}(\vec{r}, \vec{r}')}{\partial t} \Big|_g = \sum_{\vec{r}''} [\mu(\vec{r} - \vec{r}'') P_{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r}'', \vec{r}') + \mu(\vec{r}' - \vec{r}'') P_{\beta\alpha}(\vec{r}'', \vec{r}, \vec{r}')], \quad (12)$$

$$\frac{\partial U(\vec{r}, \vec{r}')}{\partial t} \Big|_g = \frac{\partial P_{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r}')}{\partial t} \Big|_g = \mu(\vec{r} - \vec{r}') P_{\beta\beta}(\vec{r} - \vec{r}') + \\ + \sum_{\vec{r}''} [\mu(\vec{r} - \vec{r}'') P_{\beta\beta}(\vec{r}, \vec{r}'', \vec{r}') + \mu(\vec{r}' - \vec{r}'') P_{\alpha\alpha}(\vec{r}'', \vec{r}, \vec{r}')]. \quad (13)$$

Способ составления уравнений достаточно нагляден. Изобразим движение выбитого атома в процессе (I) схемой



Тогда создание пары $\alpha \rightarrow \beta \bar{\alpha}$ можно, в примере, описать схемой



Здесь первое слагаемое описывает коррелированное образование пары, два следующих - некоррелированное. По координате \bar{r}'' производится суммирование. Выражение (13) представляет собой расшифровку схемы.

2. Аннигиляция дефектов (согласно (4)):

$$\left. \frac{\partial C}{\partial t} \right|_a = \frac{\partial P_\alpha(\bar{r})}{\partial t} = - \sum_{\beta \bar{\alpha}} \delta(\bar{r} - \bar{r}') P_{\alpha\beta}(\bar{r} - \bar{r}'), \quad (14)$$

$$\left. \frac{\partial X(\bar{r} - \bar{r}')}{\partial t} \right|_a = \left. \frac{\partial P_{\alpha\alpha}(\bar{r} - \bar{r}')}{\partial t} \right|_a - \sum_{\beta \bar{\alpha}} [\delta(\bar{r} - \bar{r}') P_{\alpha\alpha\beta}(\bar{r}, \bar{r}', \bar{r}') + \delta(\bar{r}' - \bar{r}') P_{\alpha\alpha\beta}(\bar{r}, \bar{r}', \bar{r}')] \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial Y(\bar{r} - \bar{r}')}{\partial t} \right|_a &= \left. \frac{\partial P_{\alpha\beta}(\bar{r} - \bar{r}')}{\partial t} \right|_a = - \delta(\bar{r} - \bar{r}') P_{\alpha\beta}(\bar{r} - \bar{r}') - \\ &- \sum_{\beta \bar{\alpha}} [\delta(\bar{r} - \bar{r}'') P_{\alpha\beta\beta}(\bar{r}, \bar{r}', \bar{r}'') + \delta(\bar{r}' - \bar{r}'') P_{\alpha\beta\alpha}(\bar{r}, \bar{r}', \bar{r}'')]. \end{aligned} \quad (16)$$

Изменение ΦP со временем

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left. \frac{\partial C}{\partial t} \right|_g + \left. \frac{\partial C}{\partial t} \right|_a$$

и аналогично для $\frac{\partial X(\bar{r})}{\partial t}$ и $\frac{\partial Y(\bar{r})}{\partial t}$.

Написанные уравнения решаем, применяя суперпозиционное приближение (Кирквуд)

$$P_{\gamma\gamma'\gamma''}(\bar{r}, \bar{r}', \bar{r}'') \approx \frac{P_{\gamma\gamma'}(\bar{r} - \bar{r}') P_{\gamma'\gamma''}(\bar{r}' - \bar{r}'') P_{\gamma\gamma''}(\bar{r} - \bar{r}'')}{P_\gamma(\bar{r}) \cdot P_{\gamma'}(\bar{r}') \cdot P_{\gamma''}(\bar{r}'')} \quad (17)$$

Аппроксимация (17) широко используется в статистической физике, хотя область применимости ее в общем не определена /II/.

Континуальный вариант

В написанных уравнениях функции $X(\vec{r})$ и $Y(\vec{r})$ определены на дискретном множестве точек. Удобно проинтерполировать значения ФР между узлами решетки, полагая их обычными непрерывными функциями координат. Заменяя в уравнениях (II)-(I6) суммы по \vec{r}' или \vec{r}'' соответствующими интегралами. Поскольку объем элементарной ячейки вокруг узла решетки для выбранной системы единиц не имеет размерности и равен единице, эта замена тривиальна. Используя расщепление (17) и совершая несложные преобразования, получаем систему уравнений, далее рассматриваемую как основную:

$$\left. \frac{\partial c}{\partial t} \right|_g = (\mu U * 1), \quad (18)$$

$$\left. \frac{\partial X(\tau)}{\partial t} \right|_g = \frac{2Q(\tau)}{c(1-2c)^2} (\mu U * Q), \quad (19)$$

$$\left. \frac{\partial Y(\tau)}{\partial t} \right|_g = \frac{2Q(\tau)}{c(1-2c)^2} (\mu U * Q) + \mu(\tau) U(\tau), \quad (20)$$

$$\left. \frac{\partial c}{\partial t} \right|_a = -(\delta Y * 1), \quad (21)$$

$$\left. \frac{\partial X(\tau)}{\partial t} \right|_a = -\frac{2X(\tau)}{c^3} (\delta Y * Y), \quad (22)$$

$$\left. \frac{\partial Y(\tau)}{\partial t} \right|_a = -\frac{2Y(\tau)}{c^3} (\delta Y * X) - \delta(\tau) Y(\tau), \quad (23)$$

где для компактности записи использовано определение свертки

$$(A * B) = \int A(\vec{r}') B(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}'.$$

Уравнения (18)-(23) формально соответствуют традиционному макроскопическому (непрерывному) способу описания, когда пространство рассматривается как континуум. Вместе с тем изложенный способ получения кинетических уравнений позволя-

ет учесть некоторые специфические черты кристаллической системы, терпящие при обычном способе получения уравнений в континуальном приближении. Так, верхняя граница для числа дефектов в системе не зависит от вида функций $\mu(r)$ и $\phi(r)$. В силу неотрицательности ФР из (8) следует, что $c \leq 0,5$.

Функции $X(r)$ и $Y(r)$ ранее не определялись уравнениями для $r < 1$. Представим интегралы типа свертки, входящие в (19), (20), (22) и (23) следующим образом

$$(A * B) = \frac{2\pi}{r} \int_0^{\infty} r' dr' A(r') \int_{|r-r'|}^{r+r'} \rho d\rho B(\rho).$$

Функции $A(r)$ и $B(\rho)$ в подынтегральном выражении умножены на r' и ρ соответственно и ограничены по величине. Не будет большой ошибки, если мы проэкстраполируем парные ФР в область $0 \leq r < 1$, определяя их как решение основной системы уравнений в этой области.

Функции создания $\mu(r)$ и аннигиляции $\phi(r)$ представим в виде

$$\begin{aligned} \mu(r) &= \mu_0 f(r), & \int f(r) dr^2 &= 1, \\ \phi(r) &= \phi_0 g(r), & \int g(r) dr^2 &= 1. \end{aligned} \quad (24)$$

Примем для простоты, что скорости создания и аннигиляции дефектов постоянны

$$\begin{aligned} f(r) &= \frac{1}{V_0} \Theta(R_0 - r), \\ g(r) &= \frac{1}{V_0} \Theta(R_0 - r), \end{aligned} \quad (25)$$

и ограничены сферой генерации дефектов с радиусом R_0 и сферой аннигиляции радиуса R_0 ($R_0 \leq R_0$).

Мгновенная аннигиляция

Рассмотрим важный предельный случай мгновенной аннигиляции, понимаемой в смысле предела $\phi_0 \rightarrow \infty$. Эта задача интересна тем, что дает возможность оценить икий предел стационарной концентрации дефектов для систем с отношением $\phi_0/\mu_0 < \infty$. В пределе $\phi_0 \rightarrow \infty$ из двух величин μ_0^{-1} и ϕ_0^{-1} , имеющих размерность времени, в уравнениях остается только μ_0 .

Для упрощения задачи предположим, что в стационарном состоянии $C = C_0 \ll 1$. Неотрицательность ФР позволяет показать, что $X(r), Y(r) < 0$. В большей области их определения $X(r)$ и $Y(r)$ имеют порядок c^2 . Пренебрегаем в уравнениях (18)-(20) с по сравнению с единицей, $X(r)$ и $Y(r)$ по сравнению с c , т.е. $(1-2c) \approx 1$, $Q(r) \approx c$, $U(r) \approx 1$. Как будет видно из дальнейшего $C_0 \leq \frac{1}{2V_0}$, поэтому предположение о малости c есть предположение о большой величине $R_0 \gg 1$. Пренебрежение $X(r)$ по сравнению с c не справедливо для малых r , поскольку $X(r)$ существенно возрастает при $r \rightarrow 0$. Допускаемая ошибка может привести к нефизическому результату $X(r) > c$ в некоторой малой области значений координаты вблизи нуля.

С учетом сделанных приближений для генерации получаем соотношения

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} \Big|_g &= J_0, \\ \frac{\partial X(r)}{\partial t} \Big|_g &= J_0 \cdot 2c_r, \\ \frac{\partial U(r)}{\partial t} \Big|_g &= J_0 (2c + f(r)). \end{aligned} \quad (26)$$

Полная система уравнений имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= J_0 (1 - \xi^{-1} (gY + 1)), \\ \frac{\partial X(r)}{\partial t} &= 2J_0 (c - \frac{X(r)}{c^2} \xi^{-1} (gY + Y)), \\ \frac{\partial Y(r)}{\partial t} &= J_0 (2c + f(r) - \xi^{-1} g(r)Y - \frac{2Y(r)}{c^2} \xi^{-1} (gY + X)), \end{aligned} \quad (27)$$

где $\xi = J_0 / C_0$.

Определим в области аннигиляции ($r \leq R_0$) $Y(r) = \xi h(r)$. Система уравнений (27) может быть переписана в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= J_0 (1 - (gh + 1)), \\ \frac{\partial X(r)}{\partial t} &= 2J_0 (c - \frac{X(r)}{c^2} (gh + Y)), \\ \frac{\partial Y(r)}{\partial t} &= J_0 (2c + f(r) - \frac{2Y(r)}{c^2} (gh + X)), \quad r \geq R_0, \end{aligned} \quad (28)$$

$$\xi \frac{\partial h}{\partial t} = \mu_0 (2c + f(r)) - \frac{h(r)}{V_0} - \xi \frac{2h(r)}{v^2} (gh + \lambda), \quad r < R_0. \quad (29)$$

В уравнении (29) использованы определения (25). Устремляя ξ к нулю ($\sigma_0 \rightarrow \infty$), находим из (29)

$$h(r) = V_0 (2c + f(r)) = V_0 \left(2c + \frac{1}{V_g} \right), \quad (30)$$

и $Y(r) = 0$ для $r < R_0$. С учетом (30) запишем соотношение (28):

$$\frac{1}{\mu_0 2V_0} \frac{\partial c}{\partial t} = c_0 - c, \quad c_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{V_0} + \frac{1}{V_g} \right),$$

$$\frac{1}{\mu_0 2V_0} \frac{\partial X(r)}{\partial t} = \frac{c}{V_0} - \left(2c + \frac{1}{V_g} \right) \frac{X(r)}{c^2} (g + y), \quad (31)$$

$$\frac{1}{\mu_0 2V_0} \frac{\partial Y(r)}{\partial t} = \frac{1}{2V_0} (2c + f(r)) - \left(2c + \frac{1}{V_g} \right) \frac{Y(r)}{c^2} (g + \lambda), \quad r > R_0.$$

Способ получения уравнений (31) позволяет вывести общие соотношения, в которые переходят формулы (21)–(23) в пределе $\sigma_0 \rightarrow \infty$. Если $\frac{\delta Y}{\delta t}$ есть скорость создания пар дефектов за счет какого-либо процесса, то мгновенная аннигиляция приводит к следующим изменениям ФР

$$\left. \frac{\partial c}{\partial t} \right|_a = -V_0 \left(g \frac{\delta Y}{\delta t} + 1 \right),$$

$$\left. \frac{\partial X(r)}{\partial t} \right|_a = -\frac{2V_0 X(r)}{c^2} \left(g \frac{\delta Y}{\delta t} + y \right), \quad (32)$$

$$\left. \frac{\partial Y(r)}{\partial t} \right|_a = -\frac{2V_0 Y(r)}{c^2} \left(g \frac{\delta Y}{\delta t} + \lambda \right),$$

причем $Y(r) = 0$ для $r < R_0$. Подстановка в (32) $\frac{\delta Y}{\delta t} = \frac{\delta Y}{\delta t} \Big|_a$ из (26) и добавление генерационных вкладов (26) непосредственно приводит к уравнениям (31).

Из (31) следует закон роста концентрации дефектов со временем

$$c = c_0 (1 - \exp(-2\mu_0 V_0 t)). \quad (33)$$

Результат (33) упрощает вычисление ФР по уравнениям (31).

Определим $X(\tau) = c_0^2 X_0(\tau')$, $Y(\tau) = c_0^2 Y_0(\tau')$, $c = c_0 \cdot \delta$, $\tau = R_0 \tau'$, $R_0 = \alpha R_0$.

В новых переменных радиус сферы аннигиляции равен единице.

Соответственно $V_0' = \frac{4\pi}{3}$, $V_g' = \alpha^3 \frac{4\pi}{3}$, $g(\tau') = \frac{1}{V_0'} \Theta(1-\tau')$.

Разделив второе и третье уравнения (31) на первое, получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial X_0(\tau')}{\partial \delta} &= \frac{2}{1-\delta} \left[\delta \frac{\alpha^3}{\alpha^3-1} - \left(\delta + \frac{1}{\alpha^3-1} \right) \frac{X_0(\tau')}{\delta^2} (g' * Y_0) \right], \\ \frac{\partial Y_0(\tau')}{\partial \delta} &= \frac{2}{1-\delta} \left[\frac{\alpha^3}{\alpha^3-1} \left(\delta + \frac{\Theta(\alpha-\tau')}{\alpha^3-1} \right) - \left(\delta + \frac{1}{\alpha^3-1} \right) \frac{Y_0(\tau')}{\delta^2} (g' * X_0) \right], \tau' > 1. \end{aligned} \quad (34)$$

В стационарном состоянии $\delta = 1$, а корреляционные функции $X_0(\tau')$, $Y_0(\tau') \rightarrow 1$ при $\tau' \rightarrow \infty$. Стационарные значения удовлетворяют уравнениям

$$\begin{aligned} X_0(\tau') \cdot (g' * Y_0) &= 1, \\ Y_0(\tau') \cdot (g' * X_0) &= \Theta(\tau'-1) \left[1 + \frac{\Theta(\alpha-\tau')}{\alpha^3-1} \right]. \end{aligned} \quad (35)$$

Случай отсутствия исходной корреляции в парах

Отсутствию корреляции при создании пар дефектов отвечает предельный случай $V_g \rightarrow \infty$, позволяющий несколько упростить уравнения. На бесконечности корреляции в системе отсутствуют

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} X(\tau), Y(\tau) = c^2.$$

Легко показать, что

$$\lim_{V_g \rightarrow \infty} (\mu U * 1) = U(\infty) (\mu * 1) = \mu_0 (1-2c)^2.$$

Поступая аналогичным образом, находим

$$\left. \frac{\partial c}{\partial t} \right|_g = \mu_0 (1-2c)^2, \quad (36)$$

$$\left. \frac{\partial X(\tau)}{\partial t} \right|_g = \left. \frac{\partial Y(\tau)}{\partial t} \right|_g = 2\mu_0 Q(\tau)(1-2c).$$

Предполагая аннигиляцию мгновенной, получаем с помощью соотношений (32) и (36) систему кинетических уравнений

$$\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial c}{\partial t} = (1-2c) [(1-2c) - 2V_0 (gQ + 1)],$$

$$\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial X(r)}{\partial t} = 2(1-2c) \left[Q(r) - \frac{2V_0}{c^3} X(r) (gQ + Y) \right],$$

$$\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial Y(r)}{\partial t} = 2(1-2c) \left[Q(r) - \frac{2V_0}{c^3} Y(r) (gQ + X) \right], r \gg R_0. \quad (37)$$

При выводе (37) предположение $c \ll 1$ не использовалось, поэтому эти уравнения применимы и для малых V_0 (радиус аннигиляции порядка постоянной решетки), когда становится заметным насыщение системы дефектами. Стационарное значение $c = c_0$ можно оценить не решая (37). Согласно (31) и (33), при условии $V_0 \gg 1$ максимальное значение c_0 достигается при $V_0 \rightarrow \infty$ и равно $c_0' = 1/2 V_0$. О некорректности этого результата для малых V_0 свидетельствует предел $\lim_{V_0 \rightarrow 0} c_0' = \infty$, тогда как в решеточной системе (это подтверждают и уравнения (37)) $\lim_{V_0 \rightarrow 0} c_0 = 1/2$. Эффекты насыщения приводят к тому, что $c_0 < c_0'$.

Другие модели

Пуули и др. /9/ была предложена простая модель накопления пар Френкеля с учетом того, что объемы сфер аннигиляции дефектов одного сорта могут перекрываться. Однако, модель оперирует лишь одночастичными ФР (концентрациями) и не способна правильно описать корреляцию дефектов. В модели упрощенно принимается, что перекрывание сфер аннигиляции двух одинаковых дефектов не увеличивает их суммарный запрещенный объем, поэтому в области насыщения концентрация дефектов неограниченно (логарифмически) растет со временем вследствие нефизического создания агрегатов дефектов сколь угодно высокой локальной концентрации.

С другой стороны, в /10/ предпринята попытка близкого к нам подхода, основанного на цепочках ФР. В результате вывода (частично и неявно пренебрегающего корреляциями дефектов) для насыщения получено соотношение $c_0 = \frac{\ln 2}{V_0} \approx \frac{0,7}{V_0}$,

не совпадающее с нашим, хотя и близкое по значению. Авторы /Ю/ не исследовали предел мгновенной аннигиляции, позволяющий сравнительно точно (см. Заключение) оценить концентрацию C_0 , а использовали аппроксимацию интенсивности облучения дельта-образной последовательностью импульсов. Проблема описания кластеров дефектов не ставилась.

Заключение

Таким образом, в данной работе предложена модель кинетики радиационно-стимулированного накопления дефектов, способная описать создание скоплений дефектов одного сорта (кластеров). Результаты численных расчетов, подтверждающие существование кластеров, будут опубликованы в следующих работах. В отличие от других моделей, учитывается дискретность решетки кристалла, приводящая к ограничению концентрации дефектов при насыщении. Детально исследован предельный случай мгновенной аннигиляции, позволяющий существенно упростить основные уравнения теории.

Согласно (31), стационарная концентрация дефектов при насыщении в отсутствие исходной корреляции в парах Френкеля при их создании ($V_0 \rightarrow \infty$) равна $C = 1/2 V_0$, т.е. в среднем на один дефект в кристалле приходится объем, вдвое превышающий объем сферы аннигиляции. Этот результат на первый взгляд представляется неожиданным, поскольку даже при отсутствии кластеров дефектов можно представить себе дефектную структуру с большей концентрацией. К примеру, образуя плотную упаковку из сфер аннигиляции (с дефектами одного типа в центре каждой) и помещая остальные дефекты в пустоты между сферами, можно получить значение $C = 0,742/V_0$. Традиционным является мнение, что образование кластеров приводит к значительному увеличению концентрации насыщения. Это мнение опровергается нашим результатом, иллюстрирующим необоснованность интуитивного представления о том, что неравновесная система стремится к структуре с максимальной возможной концентрацией дефектов. Из уравнений (31) следует, что такие конфигурации неустойчивы и разрушаются в ходе облучения.

Заметим, что справедливость наших утверждений зависит от точности определения функции $h(r)$ из уравнения (29). Для мгновенной рекомбинации ($\xi \rightarrow 0$) в нуль обращается последний член уравнения (29), описывающий трехчастичные корреляции в пределах объема сферы аннигиляции. Этот член имеет порядок ξ . Действительно, если принять, что вероятность $Y(r)$ встретить атом в междоузелье на расстоянии $r < R_0$ от вакансии имеет порядок ξ , то представляется правдоподобным утверждение, что вероятность встретить два атома в междоузельях на расстояниях $r, r' < R_0$ имеет порядок величины $Y(r) \cdot Y(r') \sim \xi^2$. Это утверждение вносится суперпозиционным приближением (17) и, как видно, дает самосогласованные результаты. Трудно представить себе причины, по которым последний член уравнения (29) имел бы порядок ξ^2 , поскольку применение суперпозиционного приближения на практике никогда не приводит к столь большим погрешностям. С другой стороны, учет конечного времени аннигиляции (особенно в случае туннельной рекомбинации /4,5/ вполне может привести к увеличению стационарной концентрации дефектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агранович В.М., Кирсанов В.В. Проблемы моделирования радиационных повреждений в кристаллах. - Успехи физ.наук, 1976, т.118, с.3-51.
2. Hobbs L.W., Hughes A.E., Pooley D.A. Study of interstitial clusters in irradiated alkali halides. - Proc.Roy.Soc.A, 1973, vol.332, p.167-185.
3. Mück G., Sirmann R. Defektstrukturen bei hoher Frenkeldefektdichte. - Phys.Stat.Sol., 1964, vol.6, p.263-272; 1966, vol.14, p.507-510.
4. Tale I., Millers D., Kotomin E. Role of tunneling recombination in radiation-induced F-center creation in alkali halides at low temperatures. - J.Phys.C., 1975, vol.8, p.2366-2375.
5. Валдате Г.А., Котомин Е.А. Моделирование низкотемпературного накопления F-центров, ограниченного туннельной рекомбинацией. - Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах, межвузовский сборник. Рига, ЛГУ им.П.Случки, 1977, с.57-72.

6. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М., Мир, 1979. 512 с.
7. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. М., Мир, 1979. 279 с.
8. Смоленский Г.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., Наука, 1971. 475 с.
9. Hughes A.E., Pooley D.A. High dose proton irradiation of alkali halides. - J.Phys.C., 1971, vol.4, p.1963-1976
10. Dettmann K., Leibfried G., Schroeder K. Spontaneous recombination of Frenkel pairs. - Phys.Stat.Sol., 1965, vol.10, pp.269-302; 1967, vol.22, pp.423-432.
11. Балеску Г. Равновесная и неравновесная статистическая механика. М., Мир, 1978. Т.1. 405 с.

ОБРАЗОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ

II. Учет диффузии

Основные соотношения для функций распределения

В /I/ были выведены соотношения, описывающие скорость изменения функций распределения (ФР) дефектов за счет механизмов генерации и аннигиляции локализованных дефектов. Целью данной работы является учет диффузионного движения дефектов, которое начинается с ростом температуры кристалла. Диффузия несколько видоизменяет соотношения для ФР, поскольку в общем нарушает использованную в /I/ симметрию задачи, записываемую для парных ФР в виде $P_{\alpha\alpha}(\tau) = P_{\beta\beta}(\tau) = X(\tau)$. Обозначим независимые парные (двухчастичные) ФР

$$P_{\alpha\alpha}(\tau) = X_{\alpha}(\tau), P_{\beta\beta}(\tau) = X_{\beta}(\tau), P_{\alpha\beta}(\tau) = P_{\beta\alpha}(\tau) = Y(\tau). \quad (1)$$

Рекуррентные соотношения для ФР /I/ позволяют определить зависимые парные ФР

$$\begin{aligned} P_{v\beta}(\tau) &= c - X_v(\tau) - Y(\tau) - Q_v(\tau), \quad v = \alpha, \beta, \\ P_{\beta\alpha}(\tau) &= 1 - 4c + 2X(\tau) + 2Y(\tau) - U(\tau), \end{aligned} \quad (2)$$

где

$$2X(\tau) = X_{\alpha}(\tau) + X_{\beta}(\tau).$$

Не повторяя результатов работы /I/, запишем окончательные результаты. ФР меняются за счет генерации дефектов:

$$\frac{\partial c}{\partial t} \Big|_g = (\mu U + 1),$$

$$\frac{\partial X_v(\tau)}{\partial t} \Big|_g = \frac{2Q_v(\tau)}{c(1-2c)^2} (\mu U + Q_v), \quad v = \alpha, \beta, \quad (3)$$

$$\frac{\partial Y(\tau)}{\partial t} \Big|_g = \mu(\tau) U(\tau) + \frac{Q_{\alpha}(\tau)}{c(1-2c)^2} (\mu U + Q_{\alpha}) + \frac{Q_{\beta}(\tau)}{c(1-2c)^2} (\mu U + Q_{\beta}),$$

и за счет их аннигиляции

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} \Big|_a &= -(\delta y + 1), \\ \frac{\partial X_V(r)}{\partial t} \Big|_a &= -\frac{2X_V(r)}{c^2} (\delta y + y), \\ \frac{\partial Y(r)}{\partial t} \Big|_a &= -\delta(r) Y(r) - \frac{2Y(r)}{c^2} (\delta y + X). \end{aligned} \quad (4)$$

При условии $X_\alpha(r) = X_\beta(r) = X(r)$ соотношения (3) и (4), очевидно, совпадают с результатами /1/. К написанным соотношениям следует также добавить диффузионные члены, описывающие изменение ФР за счет движения дефектов относительно друг друга

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} \Big|_{diff} &= 0, \\ \frac{\partial X_V(r)}{\partial t} \Big|_{diff} &= D_V \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) X_V(r), \\ \frac{\partial Y(r)}{\partial t} \Big|_{diff} &= D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) Y(r), \end{aligned} \quad (5)$$

где $D = \frac{1}{2}(D_\alpha + D_\beta)$. Коэффициенты D_α и D_β в (5) связаны с коэффициентами диффузии дефектов $D_{\alpha\alpha}$ и $D_{\beta\beta}$ и постоянной решетки a (расстояния в (5) измеряются в единицах постоянной решетки) соотношением $D_V = 2a^2 D_{\alpha\alpha}$. Множитель 2 возникает вследствие того, что ФП $X_V(r)$ и $Y(r)$ описывают взаимную диффузию дефектов.

Феноменологические соотношения (5) имеют ограниченную область применимости, т.к. справедливы лишь при малых концентрациях дефектов в системе (линейное приближение по $X_V(r)$ и $Y(r)$ не учитывает взаимодействия однотипных дефектов). Предполагая, что безразмерная концентрация дефектов $c \ll 1$, что соответствует большому объему сферы аннигиляции $v_0 \gg 1$, получаем /1/

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} \Big|_g &\approx \mu_0, \\ \frac{\partial X_V(r)}{\partial t} \Big|_g &\approx \mu_0 2c, \\ \frac{\partial Y(r)}{\partial t} \Big|_g &\approx \mu_0 (2c + f(r)). \end{aligned} \quad (6)$$

Полное изменение ФР со временем описывается суммой соответствующих вкладов соотношений (4), (5) и (6).

Мгновенная аннигиляция

Рассмотрим более подробно случай мгновенной аннигиляции дефектов, понимаемой в смысле совершения предела $\beta_0 \rightarrow \infty$ (для вероятности аннигиляции в области $r \leq R_0$ см. /1/). Этот вопрос в теории диффузионно-контролируемых реакций весьма нетривиален и является источником некоторых ошибок.

Аналогично /1/, можно определить реакцию системы, обусловленную мгновенной аннигиляцией, на произвольное изменение ФР, вызванное двумя другими процессами:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial C}{\partial t} \right|_{\alpha} &= -v_0 \left(y \frac{\delta Y}{\delta t} + 1 \right), \\ \left. \frac{\partial X_v(r)}{\partial t} \right|_{\alpha} &= -v_0 \frac{2X_v(r)}{r^2} \left(y \frac{\delta Y}{\delta t} + y \right), \\ \left. \frac{\partial Y(r)}{\partial t} \right|_{\alpha} &= -v_0 \frac{2Y(r)}{r^2} \left(y \frac{\delta Y}{\delta t} + x \right), \quad r \geq R_0. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь $\frac{\delta Y}{\delta t}$ есть скорость изменения ФР $Y(r)$ за счет процессов генерации и диффузии дефектов. Поскольку функция отлична от нуля лишь для $r < R_0$, соотношения (7) показывают, что скорость изменения ФР при аннигиляции определяется скоростью создания пар различных дефектов в объеме сферы аннигиляции. Для $r \leq R_0$ $\left. \frac{\partial Y(r)}{\partial t} \right|_{\alpha} = -\frac{\delta Y}{\delta t}$, откуда следует

$$Y(r) = 0, \quad r \leq R_0. \quad (8)$$

Кинетическое уравнение для $Y(r)$ следует решать лишь для $r \geq R_0$ с граничным условием Смолуховского (8). Традиционно (напр., /2/), помимо (8), рассматривается и так называемое радиационное граничное условие, причем в теории вводится дополнительный параметр. Как следует из полученных нами результатов, вид граничного условия однозначно связан с используемыми представлениями о механизмах основных процессов: граничные условия не постулируются, а выводятся. Отметим, что при $\beta_0 \neq \infty$ кинетическое уравнение для $Y(r)$ определено для всех значений r и граничное условие (8) исчезает.

Соотношения (7) линейны относительно $\frac{\delta Y}{\delta t}$, поэтому вклады процессов генерации и диффузии можно рассматривать независимо друг от друга. Полагая

$$\frac{\delta Y}{\delta t} = \frac{\delta Y}{\delta t} \Big|_g$$

и подставляя (6) в (7), получаем скорость изменения ФР за счет генерации, модифицированной мгновенной аннигиляцией:

$$\frac{\delta C}{\delta t} \Big|_{g,a} = -\mu_0 V_0 \left(2C + \frac{1}{V_g}\right) + \mu_0, \quad (9)$$

$$\frac{\delta X_V(\tau)}{\delta t} \Big|_{g,a} = -\mu_0 V_0 \frac{\partial X_V(\tau)}{\partial \tau} \left(2C + \frac{1}{V_g}\right) (g * Y) + 2\mu_0 C, \quad (10)$$

$$\frac{\delta Y(\tau)}{\delta t} \Big|_{g,a} = -\mu_0 V_0 \frac{\partial Y(\tau)}{\partial \tau} \left(2C + \frac{1}{V_g}\right) (g * X) + \mu_0 (2C + f(\tau)), \quad r \geq R_0 \quad (11)$$

Если в (9)-(11) опустить индексы $v = \alpha, \beta$, то написанные соотношения совпадут с уравнениями работы [1].

Для диффузии

$$\frac{\delta Y}{\delta t} = \mathfrak{D} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) Y(r). \quad (12)$$

Подставляя (12) в (7) и интегрируя по частям, можно связать интегралы типа свертки с потоком через поверхность сферы рекомбинации (см. /2,3,4/)

$$\Phi = 4\pi R_0^2 Y'(R_0) \cdot \mathfrak{D}, \quad Y'(r) = \frac{\partial Y(r)}{\partial r}, \quad (13)$$

$$\frac{\delta C}{\delta t} \Big|_{diff,a} = -\Phi,$$

$$\frac{\delta X_V(\tau)}{\delta t} \Big|_{diff,a} = -\Phi \frac{X_V(\tau)}{r R_0 C^2} \int_{|r-R_0|}^{r+R_0} Y(\rho) \rho d\rho + \mathfrak{D}_V \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) X_V(\tau), \quad (14)$$

$$\frac{\delta Y(\tau)}{\delta t} \Big|_{diff,a} = -\Phi \frac{Y(\tau)}{r R_0 C^2} \int_{|r-R_0|}^{r+R_0} X(\rho) \rho d\rho + \mathfrak{D} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) Y(\tau), \quad r \geq R_0.$$

Объединяя соотношения (9) и (14), получаем полную систему уравнений теории диффузионно-контролируемых реакций для накопления дефектов. Дополнительный учет туннельной рекомбинации достаточно прост. К уравнениям (9) и (14) надо добавить уравнения (4), заменяя в них функцию $\sigma(r)$ на $\sigma(r) \sim \exp(-r/l)$, определенную для $r > R_0$.

Сравнивая полученные нами уравнения с уравнениями работ /3,4/, отметим следующие различия. В теории накопления дефектов под действием радиации /3,4/ основное внимание уделялось диффузии и туннельной рекомбинации, причем неявно предполагалось, что эти процессы достаточны для достижения стационарного состояния. Как уже отмечалось, исследовалась область значений $r > R_0$. Аннигиляция дефектов связывалась только с диффузионным процессом и определялась с помощью потока через поверхность сферы аннигиляции. При этом упускались из виду члены в уравнениях, описывающие аннигиляцию дефектов, попадающих при рождении в область около дефектов другого сорта (члены со знаком минус в уравнениях (9)). Поэтому результаты /3,4/ могут быть справедливы лишь для больших коэффициентов диффузии, а при $D \rightarrow 0$ дают нефизический результат - бесконечную концентрацию дефектов при насыщении. Авторы /3,4/ не ставили перед собой задачу изучения кластерообразования; предполагалось, что $X_v(r) \approx c^2$. Концентрация пар различных дефектов (аналог функции $Y(r)$ в наших работах) разбивалась на два члена, описывающих концентрации так называемых коррелированных и некоррелированных пар. Этот подход ведет свое начало от работы Вейта /2/ и представляется нам не совсем удачным, т.к. вероятностный способ описания не требует излишней детализации (информации о предистории ("генетической памяти") пар дефектов).

Отжиг дефектов

Некоторый интерес представляют уравнения (14), описывающие процесс затухания рекомбинации и восстановления бездефектной структуры кристалла. Сделаем замену

$$y(r) = c^2 Y_0(r'), \quad X_v(r) = c^2 X_{0v}(r'), \quad r' = r/R_0, \quad t' = \frac{D}{R_0^2} t, \quad c = C_0/D,$$

где C_0 - начальная концентрация. В новых переменных

$$\lim_{t' \rightarrow \infty} U_0(r'), X_{ov}(r') = 1.$$

Нетрудно получить уравнения (штрихи у r' и t' далее опускаем)

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{\theta} \right) = \Phi_0, \quad (15)$$

$$\frac{\partial X_{ov}(r)}{\partial t} - \frac{D_V}{D} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) X_{ov}(r) = \varepsilon \Phi_0 \frac{X_{ov}(r)}{r} \int_{|r-1|}^{r+1} (U_0(\rho) - 1) \rho d\rho, \quad (16)$$

$$\frac{\partial U_0(r)}{\partial t} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) U_0(r) = -\varepsilon \Phi_0 \frac{U_0(r)}{r} \int_{r-1}^{r+1} (X_0(\rho) - 1) \rho d\rho, \quad r \geq 1, \quad (17)$$

где

$$\Phi_0 = 4\pi R_0^3 C_0 U_0'(1) = 3V_0 C_0 U_0'(1). \quad (18)$$

В отличие от предыдущих работ по диффузионно-контролируемому отжигу дефектов (напр., /5/), уравнения (16)-(18) учитывают корреляции в однотипных дефектах. Из этих уравнений следует, что даже в случае начального хаотического распределения в ходе аннигиляции создается неравномерное распределение дефектов одного сорта. Традиционно (напр., /2,5/) предполагается отсутствие корреляций дефектов одного сорта (уравнение (16) не рассматривается, правая часть в (17) равна нулю).

В качестве примера рассмотрим начальное, т.н. квазистационарное состояние ($t=0$) $X_{ov}(r) = 1$, $U_0(r) = 1 - \frac{1}{r}$ ($r > 1$). В нулевом приближении пренебрежем корреляциями однотипных эффектов, т.е. положим $X_0(r) = 1$ в (17). Тогда начальное состояние удовлетворяет (17) для любого момента времени, $U_0'(1) = 1$. Подстановка в (18) и (15) дает обычный гиперболический закон бимолекулярной теории рекомбинации

$$\theta = \frac{1}{1+t/\tau}, \quad \tau = (3V_0 C_0)^{-1}.$$

Подставим теперь полученное значение θ и $U_0(r)$ в (16) и проверим законность начального приближения. Для упрощения задачи примем, что один сорт дефектов, к примеру α , неподвижен, т.е. $D_\alpha = 0$. Интегрирование (16) дает

$$\chi_{\text{ок}}(\tau) = (\theta)^{-F(\tau)},$$

где

$$F(\tau) = \begin{cases} 2 - \tau/2, & \tau \leq 2, \\ \frac{2}{\tau}, & \tau > 2. \end{cases}$$

Легко заметить, что уже при $t \sim \tau$, когда $\theta = 0,5$ (половина дефектов прорекомбинировала) поведение $\chi_{\text{ок}}(\tau)$ указывает на образование скоплений однотипных дефектов и отклонение от начального состояния при $\tau \sim 1$ становится значительным. Сделанные оценки указывают на необходимость совместного решения уравнений (15)-(18).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузовков В.Н., Котомин Е.А. Образование кластеров радиационных дефектов. I. Кинетика накопления локализованных дефектов. - В наст. сборнике, с.132-146.
2. Waite T.R. Theoretical Treatment of the Kinetics of Diffusion-Limited Reactions. - Phys.Rev., 1957, vol.107, pp.463-478.
3. Калинин Ю.Х. Теория диффузионно-контролируемых реакций $A+B \rightarrow C$ в случае создания частиц. - Изв.АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1977, № 5, с.20-27.
4. Калинин Ю.Х., Пирогов Ф.В. Уравнение для стационарной концентрации частиц при реакции $A+B \rightarrow C$, контролируемой диффузией и туннельной рекомбинацией. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1977, № 5, с.28-32.
5. Kalnin Yu.N., Pirogov F.V. On rate equations in the theory of diffusion-controlled reactions. - Phys. Stat. Sol.(b), 1977, vol.84, No.2, pp.521-527.

ЯВЛЕНИЕ РАЗМЫТИЯ ПРИ MORFOТРОПНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

Ряд сегнетоэлектрических твердых растворов (ЦТС и PZT и образованных на кристаллах типа титаната бария со структурой формулой ABO_3), имеет ряд особенностей, выгодно отличающих их от других сегнетоэлектрических кристаллов. Действительно, в общем случае кристаллы типа ABO_3 могут находиться в четырех различных кристаллофизических состояниях (кубическая, тетрагональная, ромбическая и ромбоэдрическая) и в зависимости от термодинамических параметров системы (температура, давление и т.д.) последовательно проходят через каждую из названных фаз. В этом смысле сегнетоэлектрические твердые растворы цирконата-титаната свинца являются исключением, так как здесь наблюдается нарушение последовательности чередования фаз /1/. Система из парафазы может сразу перейти в ромбоэдрическую фазу, минуя тетрагональную и ромбическую фазы. Граница, где фазовый переход (ФП) из парафазы в сегнетоэлектрическую фазу меняет свой характер, переходя от ФП кубическая фаза-тетрагональная фаза к ФП кубическая фаза-ромбоэдрическая фаза, носит название морфотропной фазовой границы. Процесс изменения характера ФП определяется как морфотропный ФП, термодинамическое описание которому дано в работе /2/. В этой работе проведен подробный термодинамический анализ условий устойчивости каждой из фаз системы, дана оценка верхней границы области устойчивого существования фазы, а также рассмотрены возможности взаимного перекрыwania областей существования различных фаз и, таким образом, получена некоторая область одновременного сосуществования нескольких фаз.

Экспериментальные исследования показали, что морфотропный ФП является размытым ФП /1/, теоретическое описание которому может быть дано в рамках термодинамических и

статистических представлений. В сегнетофазе сегнетоэлектрический твердый раствор цирконата-титаната свинца может находиться в некотором промежуточном состоянии, когда сосуществуют сразу несколько фаз: тетрагональная фаза и ромбоэдрическая фаза. Это означает, что энергетически эти фазы близки между собой, в результате чего часть системы переходит из кубической фазы в тетрагональную, а часть системы из кубической фазы - сразу в ромбоэдрическую, минуя тетрагональную и ромбическую фазы /3/. Следовательно, кристалл в сегнетоэлектрической фазе представляет собой суперпозицию тетрагональной и ромбической фаз, удельный вклад которых зависит от температуры, давления, состава и других термодинамических параметров системы. Предположим, что в непосредственной близости от точки ФП парафаза-сегнетофаза кристалл разбивается на N отдельных, квазинезависимых областей (для простоты рассмотрим области одинакового объема v , средний объем такой области порядка 10^{-18} см³), которые в отличие от обычной теории размытых ФП /4/, могут находиться в трех различных фазовых состояниях: N_p частиц находятся в парафазе, N_F^T - в тетрагональной фазе, N_F^R - в ромбоэдрической фазе. Термодинамический потенциал такой системы равен сумме термодинамических потенциалов каждой из трех фаз и энтропийного члена /3/. Фазовое состояние системы определяется функцией включения η , характеризующей долю объема системы, находящуюся в упорядоченном состоянии по отношению ко всему объему кристалла в целом. Кроме того, для конкретизации сегнетоэлектрического состояния целесообразно ввести дополнительную функцию включения η^R , определяющую фазовое состояние системы непосредственно в упорядоченной фазе. Обе функции включения могут быть определены из условий экстремальности термодинамического потенциала

$$\eta = \frac{N_F^T - N_F^R}{N} = \left\{ 1 + \exp \left[- \frac{\Phi_F^R - \Phi_F^T}{kT} v \right] \right\} \left\{ 1 + \exp \left[- \frac{\Phi_p - \Phi_F^T}{kT} v \right] + \exp \left[- \frac{\Phi_F^R - \Phi_F^T}{kT} v \right] \right\}^{-1} \quad (1)$$

$$\eta^R = \frac{N_F^R}{N_F^R + N_F^T} = \exp \left[- \frac{\Phi_F^R - \Phi_F^T}{kT} v \right] \left\{ 1 + \exp \left[- \frac{\Phi_F^R - \Phi_F^T}{kT} v \right] \right\}^{-1}$$

где Φ_i^K - объемная плотность термодинамического потенциала квазинезависимой области в i -ом состоянии (F - сегнетоэлектрическое состояние P - парафаза), верхний индекс K определяет фазу (R - ромбическая фаза, T - тетрагональная фаза).

Точка ФН системы в этом случае теряет свой первоначальный смысл и определяется как наиболее характерная точка кривой фазового состояния системы /4/, поскольку сам процесс ФН в системе происходит уже не в одной определенной точке, а растянут в конечном интервале рассматриваемой переменной: температуры, давления, внешнего поля или другого термодинамического параметра. Поэтому понятие точки ФН в случае размытых ФН становится условным и ее можно определить как точку, где функция включения будет равна половине /4/. Это позволяет ввести несколько наиболее характерных точек на кривых включения (1). Так точка ФН парафаза-сегнетофаза T_0^F определяется из условия $\eta = 1/2$, что с учетом (1) приводит к соотношению

$$1 - \exp \left[\frac{\varphi_P - \varphi_F^T}{\kappa T_0^F} v \right] + \exp \left[\frac{\varphi_P - \varphi_F^R}{\kappa T_0^F} v \right] \quad (2)$$

Аналогичным образом вводится точка фазового равновесия в упорядоченном состоянии T_{0P} , когда $\eta^R = 1/2$, и, наконец, точка морфотропного ФН T_0^M , когда $\eta = \eta^R = 1/2$. Учитывая (1), получаем

$$(\varphi_F^R - \varphi_F^T)_{T=T_0^M} = 0, (\varphi_F^T - \varphi_P)_{T=T_0^M} = \frac{\kappa \ell_{12} z}{v} T_0^M \quad (3)$$

В общем случае коэффициенты разложения, определяющие поведение термодинамического потенциала в каждой из возможных фаз системы, являются функцией температуры T , давления p и концентрации примеси x , т.е. состава кристалла. Следовательно, уравнения (2) и (3) связывают между собой критические значения основных термодинамических параметров системы T , p и x , которые обозначим условно через переменную J . Учитывая, что в окрестности морфотропной фазовой границы согласно экспериментальным данным /5/, значения термодинамических потенциалов системы в ромбической и тетрагональной фазах близки друг к другу, соотношения (2) и (3)

можно упростить путем разложения потенциалов ряд в окрестности точки ФП кубическая фаза-тетрагональная фаза Y_0^T или точки ФП кубическая фаза-ромбоэдрическая фаза Y_0^R (под Y подразумевается температура, давление или концентрация примеси; кроме того, предполагается, что точки Y_0^T и Y_0^R являются точками точечного ФП). Вводя обобщенную теплоту ФП ΔQ_Y^K и предполагая, что данный ФП вызван изменением параметра Y и переводит систему из фазы K в кубическую фазу, имеем

$$\Delta Q_Y^K = -Y_0^K \left(\frac{\partial \Phi_K}{\partial Y} \right)_{Y=Y_0^K} \quad (4)$$

Соотношение (2) можно преобразовать к виду

$$1 - \exp \left[\frac{v}{\kappa T_0^F} \frac{\Delta Q_Y^T}{Y_0^F} (Y_0^F - Y_0^T) \right] + \exp \left[\frac{v}{\kappa T_0^R} \frac{\Delta Q_Y^R}{Y_0^R} (Y_0^F - Y_0^R) \right] \quad (5)$$

Учитывая (5), наиболее характерные точки размытого ФП (3) можно представить в виде

$$\frac{\Delta Q_Y^T}{Y_0^T} (Y_0^T - Y_0^F) + \frac{\Delta Q_Y^R}{Y_0^R} (Y_0^R - Y_0^F) - \frac{\kappa T_0^F}{v}, \quad \frac{\Delta Q_Y^R}{Y_0^R} (Y_0^R - Y_0^F) - \frac{\Delta Q_Y^T}{Y_0^T} (Y_0^T - Y_0^F),$$

$$\frac{\Delta Q_Y^T}{Y_0^T} (Y_0^T - Y_0^M) = \frac{\kappa T_0^M}{v} \ln 2. \quad (6)$$

Следовательно, зная основные характеристики точечного ФП (Y_0^R и Y_0^T), на основе полученных результатов можно рассчитать характерные точки кривых, описывающих размытый ФП. В качестве примера рассмотрим основные точки размытого ФП на температурной оси:

$$T_0^F = T_0^T \left[1 + \frac{\frac{\Delta Q_Y^R}{T_0^R} - \frac{\Delta Q_Y^T}{T_0^T} - \frac{\kappa}{v}}{\frac{\Delta Q_Y^T}{T_0^T} + \frac{\Delta Q_Y^R}{T_0^R} + \frac{\kappa}{v}} \right], T_0^R = T_0^T \left[1 + \frac{1 - \frac{T_0^T}{T_0^R}}{\frac{T_0^T}{T_0^R} - \frac{\Delta Q_Y^T}{T_0^T}} \right], T_0^M = T_0^T \left[1 - \frac{1}{1 + \frac{\Delta Q_Y^T}{T_0^T} \frac{\ln 2}{\kappa}} \right] \quad (7)$$

откуда видно, что одним из наиболее важных физических характеристик системы при размытых ФП является объем квазинезависимых областей, определяющий, согласно /6/, степень размытия ФП. Аналогичным образом, учитывая (7) и (6), можно рассчитать X_0^F , X_0 , X_0^M , p_0^F , p_0 и p_0^M . Кроме того, на основе (7) можно рассчитать условие, при котором наблюдается морфотроп-

ная фазовая граница ($T_0^F = T_0$):

$$v = \frac{(\Delta Q_T^R - \Delta Q_T^T)}{(T_0^T - T_0^R)} \frac{T_0^T \cdot T_0^R}{\Delta Q_T^R \Delta Q_T^T} \frac{\kappa}{2}, \quad (8)$$

что позволяет преобразовать последнее из соотношений (7) к следующему виду

$$T_0^M = T_0^T \left[1 - \left(1 + \frac{\Delta Q_T^R - \Delta Q_T^T}{T_0^T - T_0^R} \frac{T_0^R}{\Delta Q_T^R} \frac{[\eta]_2}{2} \right)^{-1} \right]. \quad (9)$$

Другими словами, температурная граница морфотропного ФП может быть определена на основе параметров системы, характеризующих точечный ФП. Кроме того, учитывая (6), дополнительную функцию включения η^R , определяющую долю ромбоэдрической фазы в упорядоченном состоянии, можно упростить и в общем виде записать следующим образом

$$\eta^R = \left[1 + \exp \left\{ \frac{v}{\kappa T} \left(\frac{\Delta Q_y^T}{y_0^T} - \frac{\Delta Q_y^R}{y_0^R} \right) (y - y_0) \right\} \right]^{-1} = \left[1 + \exp \left\{ A_y (y - y_0) \right\} \right]^{-1} \quad (10)$$

Особо важное значение функция η^R приобретает вблизи морфотропной фазовой границы, когда $y_0 = y_0^F = y_0^M$. В этом случае имеем

$$\eta^R = \left[1 + \exp \left\{ A_y (y - y_0^M) \right\} \right]^{-1}, \quad A_y = \frac{(\Delta Q_T^R - \Delta Q_T^T) T_0^T \cdot T_0^R}{(T_0^T - T_0^R) \Delta Q_T^T \Delta Q_T^R} \left(\frac{\Delta Q_y^T}{y_0^T} - \frac{\Delta Q_y^R}{y_0^R} \right) \frac{1}{2T} \quad (11)$$

Из (10) и (11) вытекает, что размытие морфотропной границы будет наблюдаться как по температуре, так и по давлению и концентрации примеси, т.е. T , p и x являются равноценными термодинамическими параметрами.

Аналогичным образом можно преобразовать тоже общий вид функции η , характеризующей степень упорядочения в системе. Учитывая разложения термодинамического потенциала вблизи точки ФП y_0^T и y_0^R , а также соотношение (5), получаем

$$\eta = \left\{ 1 + \left[\exp \left[\frac{v}{\kappa T} \frac{\Delta Q_y^T}{y_0^T} (y - y_0^T) \right] + \exp \left[\frac{v}{\kappa T} \frac{\Delta Q_y^R}{y_0^R} (y - y_0^R) \right] \right]^{-1} \right\}^{-1} \approx$$

$$= \left\{ 1 + \left[1 + \frac{V}{\kappa T} \frac{\Delta Q_Y^T}{y_0^T} \left\{ 1 - \left(1 - \frac{\Delta Q_Y^R}{\Delta Q_Y^T} \frac{y_0^T}{y_0^R} \right) \exp B^Y \right\} (y - y_0^F) \right]^{-1} \right\}^{-1} =$$

$$= \left\{ 1 + \left[1 + D_Y (y - y_0^F) \right]^{-1} \right\}^{-1}, \quad (12)$$

где

$$B^Y = \frac{V}{\kappa T_0^F} \frac{\Delta Q_Y^R}{y_0^R} (y_0^F - y_0^R). \quad (13)$$

В частном случае $Y = X$, полученные результаты совпадают с данными /2,3/ и находятся в полном согласии с экспериментальными исследованиями по рентгеноструктурному анализу/7/. Постоянная $A_Y = -30,9$, $\chi_0^M = 0,56$ и наблюдается размытие морфотропной фазовой границы по концентрации примеси. Аналогичную картину можно представить в других переменных и получить размытие морфотропной границы по температуре или гидростатическому давлению. На рис. I представлена фазовая $p-T$

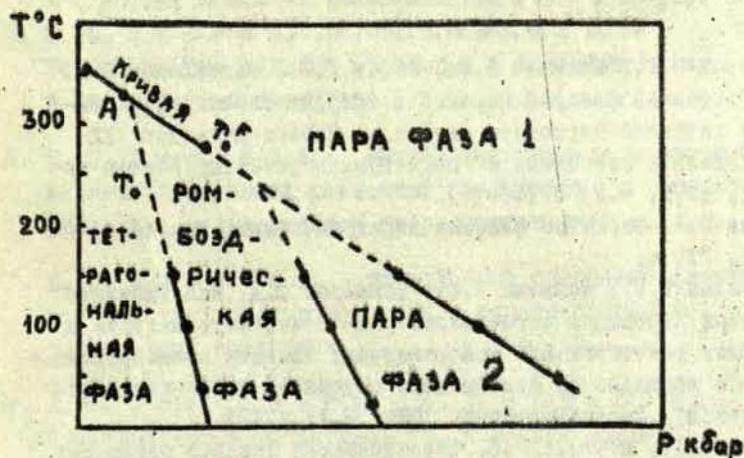


Рис. Фазовая $p-T$ диаграмма для состава $PbTi_{0,5}Zr_{0,5}O_3$.
А - граница морфотропного фазового перехода.

диаграмма для сегнетоэлектрического твердого раствора $PbTi_{0,50}Zr_{0,50}O_3$. Морфотропная фазовая граница имеет координаты $T_0^M = 335^\circ C$ и $p_0^M = 5,5$ кбар, а характерные точки размытого ФП имеют линейную функциональную зависимость от

гидростатического давления

$$T_0^F = 360 - 4 p, \quad T_0 = 450 - 22,4 p, \quad (14)$$

откуда, согласно (II), можно рассчитать долю ромбоэдрической фазы в упорядоченном состоянии системы и получить величину размытия морфотропной границы по температуре или давлению. Параметры точечного ФП T_0^T и T_0^R с учетом (14) можно определить на основе соотношений (6). Отсутствие экспериментальных данных рентгеноструктурного анализа на кристаллах $PbTi_{0,50}Zr_{0,50}O_3$ не дает возможности провести численное сравнение полученных теоретических результатов, определяющих фазовое состояние системы в окрестности морфотропного ФП, и экспериментальных кривых.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исупов В.А. Особенности сосуществования тетрагональной и ромбоэдрической фаз в пьезокерамике на основе $PbTiO_3$ и $PbZrO_3$. - ФТТ, т.18, № 14, 1976, с.921-926.
2. Медовой А.И., Оркевич В.Э., Ролов Б.Н., Заславский Б.И. Морфотропный фазовый переход в твердых растворах на основе титаната-цирконата свинца. - Тезисы докладов IX Всесоюзного совещания по сегнетоэлектричеству, Ростов-на-Дону, 1979, ч.2, с.148-149.
3. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. Рига, Зинатне, 1972. 210 с.
4. Поляндов И.Н., Малыгин Б.И., Поляндов Ю.А. Исследование фазовых переходов сегнетоэлектрик-антисегнетоэлектрик в твердых растворах ЦТС при различных внешних воздействиях. - Тезисы докладов IX Всесоюзного совещания по сегнетоэлектричеству, Ростов-на-Дону, 1979, ч.2, с.122.
5. Ролов Б.Н., Оркевич В.Э. Термодинамика фазовых переходов в сегнетоактивных твердых растворах. Рига, Зинатне, 1978. 216 с.
6. Фрейманис В.А., Кручан Я.Я. Рентгеноструктурные исследования двумерных фаз в твердых растворах $Pb(Ti, Zr)O_3$. - В кн.: Сегнетоэлектрические фазовые переходы, Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1978, с.115-126.

СОДЕРЖАНИЕ

1. L. Wojtczak, B. Mrgod, J. Duszewski, B. Rolov, Spontaneous polarization in a fluctuation region 3
2. S. R. Steyanov, M. P. Michailov, A spontaneous cryoelectric effect in single crystals of triglycine sulphate (TGS) pure and doped 15
3. А. П. Смирнов, В. П. Смирнов, Реальный фазовый переход и специфические свойства реальных систем 24
4. В. Э. Юркевич, Б. Н. Ролов, Возможность существования сверхпроводимости в сегнетоферромагнитных кристаллах 43
5. Ю. Э. Лоренц, Д. П. Вилкаш, Термодинамика фазовых переходов в композиционных и неоднородных системах 53
6. В. С. Быстров, Анализ функционала самосогласованных флуктуонных состояний электронов в сегнетоэлектрике в приведенном безразмерном виде 59
7. В. С. Быстров, Флуктуонные состояния электронов в сегнетополупроводниках и сегнетополупроводниковых твердых растворах 67
8. А. Э. Ацагорцян, Р. О. Овсебян, К теории сегнетоэлектричества в тонких пленках с учетом влияния подложки 74
9. Ю. Г. Синдеев, А. П. Попов, В. П. Дудкевич, Диэлектрические свойства тонких сегнетоэлектрических пленок 87

10. И. Я. Маджулис, Особенности фазового перехода первого рода в сегнетоэлектрических системах конечного размера 102
11. И. Я. Маджулис, Поведение сегнетоэлектрических тонких пленок в области фазового перехода первого рода 113
12. Я. Я. Фоминс, Термодинамика сегнетоэлектрических частиц в окрестности точки фазового перехода второго рода 125
13. В. Н. Кузовков, Е. А. Котомин, Образование кластеров радиационных дефектов. I. Кинетика накопления локализованных дефектов . 132
14. В. Н. Кузовков, Е. А. Котомин, Образование кластеров радиационных дефектов. II. Учет диффузии 147
15. В. Э. Юркевич, Н. Н. Поландов, Г. П. Исаев, Явление размытия при морфотропных фазовых переходах 154