

азмытые
**ФАЗОВЫЕ
ПЕРЕХОДЫ**

ВЫПУСК **1**

РИГА 1970

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет им. П.Стучки

РАЗМЫТЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

выпуск I

Ученые записки, том 138

LUB

Рига 1970

Г-75
138

УДК 530.1

Развитие фазовые переходы, вып. I,
ЛТУ им. П. Стучки, Рига, 1970.

В сборник включена часть исследований, выполненных на кафедре теоретической физики Латвийского Государственного университета им. П. Стучки в 1968/69 гг. Работы главным образом посвящены теоретическому изучению основных закономерностей развитых фазовых переходов в конденсированных системах, с использованием термодинамических и статистических методов.

Сборник предназначен для студентов старших курсов и аспирантов, специализирующихся в области твердого тела, особенно физики диэлектриков и сегнетоэлектриков, а также может быть использован научными работниками этих специальностей.

Табл. - 2, иллюстр. - 28, библиогр. - 350 назв.



✓ 121-9. 2/1
2000 23/44
Редакционная коллегия:

Б.Н.Ромов, Б.Э.Кривич (ответственный редактор), К.А.Бинде.

Б.Н.Ролов

ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РАЗМЫТЫХ ФАЗОВЫХ
ПЕРЕХОДОВ

на кафедре теоретической физики Латвийского
государственного университета им.П.Стучки

Фазовые переходы различного типа и характера представляют весьма распространенные явления, с которыми физикам, химикам и инженерам приходится встречаться как в научных исследованиях, так и в практических применениях. Особенно это касается фазовых переходов в конденсированных средах (упорядочивающиеся сплавы, магнитные материалы, сегнетоэлектрики, сверхпроводники, жидкий гелий и т.д.). Простейшая теория таких переходов основывается на термодинамических соображениях, которые могут быть сформулированы без привлечения микроскопических понятий о конкретном механизме фазового перехода. Термодинамическая теория показывает, что устойчивость существования той или другой фазы заканчивается в одной точке, соответствующей определенной совокупности переменных системы. Ввиду этого в термодинамической теории переходов, где не учитываются флуктуации, любой переход следует рассматривать как точечный. Если предположить, что низкотемпературную фазу можно описывать некоторым параметром упорядочения ξ , то эта величина в точке фазового перехода T_K обращается в нуль. Согласно схеме феноменологической теории Ландау, параметр ξ может

обращаться в нуль скачком (фазовый переход первого рода), или непрерывно (фазовый переход второго рода). В плоскости переменных ξ и T , следовательно, получается различное графическое изображение (рис.1). Можно, однако, выбрать такое представление, в котором получаются тождественные графики. Это будет, например, если рассматривать изменение массы, объема, поляризации или других аддитивных величин старой или новой фазы с температурой.

На рис.2 показано изменение массы m старой фазы в зависимости от температуры. Как в слу-

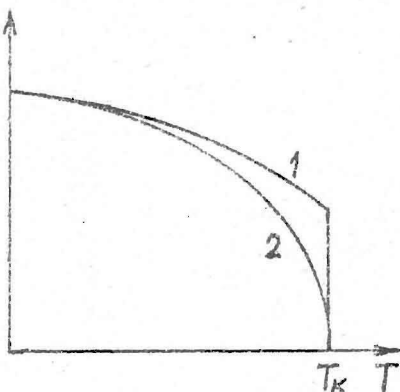


Рис.1. Температурная зависимость параметра упорядочения ξ при фазовых переходах: 1 — фазовый переход первого рода; 2 — фазовый переход второго рода.

чае фазового перехода первого рода, так и в случае фазового перехода второго рода получается скачкообразное изменение массы старой фазы вещества при температуре T_k , соответствующей точке перехода. Здесь ясно виден точечный характер фазового перехода, так как процесс перехода, т.е. смена фаз, происходит при одной, в рамках термодинамической теории строго определенной температуре.

За последние годы накоплен весьма богатый материал экспериментальных исследований, убедительно свидетельствующий и том, что предположение о точечном характере фазовых переходов является весьма упрощенным. Во многих случаях фазовый переход происходит не при одной температуре, а простирается на определенный интервал температур или других переменных (давлений, концентрации и т. д.).

Такие переходы теперь объединяются под общим названием размытых фазовых переходов.

Можно предположить, что точечные фазовые переходы являются абстракциями, которые соответствуют переходам в бесконечных, идеальных, бездефектных системах. В случае реальных систем, в принципе, должно наблюдаться определенное размытие. Другой вопрос, конечно, состоит в том, в каком интервале простирается

размытие. В ряде случаев, ввиду особенностей структуры, размытие столь слабо выражено, что приближенно можно говорить о точечном фазовом переходе. В других случаях фазовый переход может быть так сильно размыт, что это иногда даже затрудняет установление самого факта осуществления перехода.

В случае размытого фазового перехода, который может проявлять себя как результат размытия фазовых переходов первого и второго родов, для температурного изменения параметра упорядочения и объема старой фазы имеем графики, показанные на рис. 3 и 4. Как видно, для размытых фазовых переходов исчезает резкая граница между фазовыми переходами первого и второго родов.

Исследование общих закономерностей размытых фазовых переходов представляет интерес не только как логическое обобщение классического понятия фазового перехода, но и как перспектива создания материалов с заданными физичес-

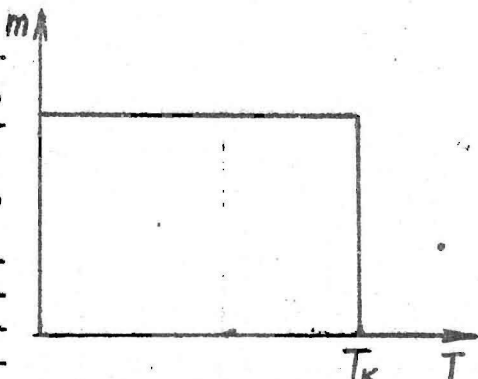


Рис.2. Температурная зависимость изменения массы m старой фазы при фазовых переходах первого и второго родов.

кими свойствами и правильной интерпретации имеющихся экспериментальных данных.

Теоретические исследования размытых фазовых переходов на кафедре Теоретической физики ЛГУ им. П. Стучки были начаты в 1963 г. Первыми объектами изучения были сегнетоэлектрические твердые растворы. Для объяснения основных закономерностей сегнетоэлектриков о размытом фазовом переходе В.Я. Фрицбергом и Б.Н. Роловом было дано математическое описание так

называемой модели областей Кенцига [1-5]. Согласно этой модели сегнетоэлектрический кристалл вблизи точки фазового перехода расщепляется на ряд областей (области Кенцига), в которых наблюдаются интенсивные флуктуации поляризации. Вопросы общей теории модели областей Кенцига рассматривались и в работах [11, 14-15].

Уже в первых работах [1-5] модель областей Кенцига была применена для объяснения характера поведения теплоемкости и спонтанной поляризации. В более поздних работах эта модель была использована в основном для качественного, а в ряде случаев и количественного анализа поведения целого ряда физических величин: теплоемкости [8, 20, 35], спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости [6, 8, 9, 14, 15, 23, 24, 31], коэффициента термического расширения [29, 32], коэффициента теплопроводности [14-16, 18], характеристик Мессбауэра [12, 17, 19], смещения точки Кюри в сегнетоэлектриках под действием внешнего электрического

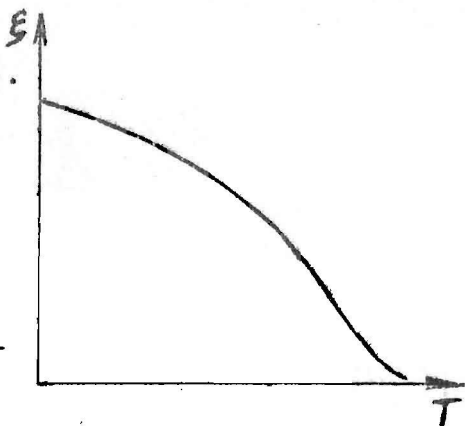
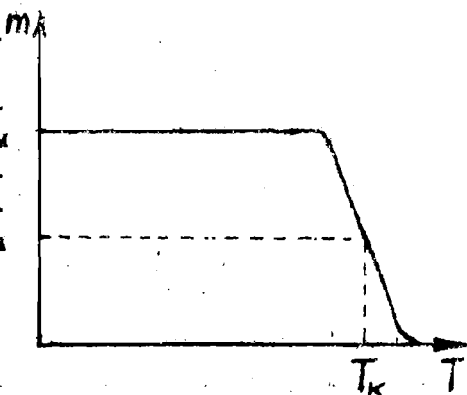


Рис. 3. Температурная зависимость изменения параметра упорядочения ξ при размытых фазовых переходах.

поля [21], процесса релаксации [7,28].

Модель областей

Кенцига была использована также для описания свойств сегнетоэлектрических твердых растворов с учетом флуктуаций состава [6,13] и одновременным рассмотрением влияния термических флуктуаций и флуктуаций состава [13].



Для описания и правильного понимания особенностей размытого сегнетоэлектрического фазового перехода

Рис.4. Температурная зависимость изменения массы старой фазы при размытом фазовом переходе.

важную роль играют данные о размерах областей Кенцига. В ряде работ показано, что такие данные могут быть получены, используя экспериментальные измерения аномальной части теплоемкости [22,30], коэффициента термического расширения [22,26,30]. Некоторую информацию о размерах областей Кенцига можно получить и на основании микроскопических представлений, привлекая динамическую теорию кристаллической решетки [25].

В настоящее время имеется целый ряд экспериментальных данных и теоретических соображений, свидетельствующих о том, что наблюдаемое в ряде случаев размытие сегнетоэлектрических фазовых переходов является частным проявлением общей тенденции в конденсированных системах. Можно предположить, что размытие соответствующего фазового перехода по какому-то физическому параметру (температуре, давлению, напряженности магнитного или электрического поля, концентрации и т.д.) является скорее общим правилом, чем исключением.

связи с этим возникла необходимость обобщения обычно принятой классической классификации фазовых переходов в конденсированных системах [34]. Общие вопросы теории размытых фазовых переходов были рассмотрены в работах [10, 33, 35], однако, исследования в этой области требуют дальнейшего развития.

В конце этой статьи приведено полное библиографическое описание опубликованных работ, выполненных на кафедре Теоретической физики ЛГУ им. П. Стучки до конца 1969 года.

Литература

1. В.Я. Фрицберг, Б.Н. Ролов, О некоторых факторах, определяющих характер сегнетоэлектрического фазового перехода. Тезисы докладов Симпозиума по ферромагнетизму и сегнетоэлектричеству, Л., 1963, стр. 74.
2. Б.Н. Ролов, В.Я. Фрицберг, Исследование изменения характера фазового перехода в некоторых сегнетоэлектрических твердых растворах. Тезисы докладов Всесоюзной конференции по теории твердого тела, М., 1963, стр. 99.
3. Б.Н. Ролов, В.Я. Фрицберг, Теоретические основы описания размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов. Тезисы докладов XXIV научно-методической конференции (физико-математические науки) Латв. государственного университета им. П. Стучки, Рига, 1964, стр. II.
4. В.Я. Фрицберг, Б.Н. Ролов, Некоторые закономерности размытия фазовых переходов в сегнетоэлектрических твердых растворах. Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания по сегнетоэлектричеству, Ростов-на-Дону, 1964, стр. 4.
5. В.Я. Фрицберг, Б.Н. Ролов, О некоторых факторах, определяющих характер сегнетоэлектрического фазового перехода. Изв. АН СССР, сер. физ., 28, 649 (1964).

6. Б.Н.Ролов, Влияние флуктуаций состава на размытие сегнетоэлектрических фазовых переходов. ФТТ, 6, 2128 (1964).
7. Б.Н.Ролов, Некоторые закономерности процесса релаксации вблизи точки фазового перехода в твердых сегнетоэлектрических растворах. Тезисы докладов IJ Всесоюзной научной конференции "Релаксационные явления в твердых телах", Воронеж, 1965, стр.15.
8. В.Я.Фрицберг, Б.Н.Ролов, Некоторые закономерности размытия фазовых переходов в сегнетоэлектрических твердых растворах. Изв. АН СССР, сер.физ., 29, 1019 (1965).
9. Б.Н.Ролов, Влияние термических флуктуаций на размытие сегнетоэлектрических фазовых переходов. Изв. АН Латв. ССР, сер.физ. и техн.наук, I, 8 (1965).
10. Б.Н.Ролов, Изменение термодинамических свойств при аллотропических превращениях. Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук, 3, 27 (1955).
11. Б.Н.Ролов, Модельные представления размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов в твердых растворах. Тезисы докладов XXVI научно-методической конференции (секция физики и математики) Латвийского государственного университета им.П.Стучки, Рига, 1966, стр.9.
12. Б.Н.Ролов, О.В.Думбрайс, Некоторые вопросы теории эффекта Мессбауэра в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом. Тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции по гамма-резонансной (мессбауэрской) спектроскопии, М., 1966, стр.2.
13. Б.Н.Ролов, К вопросу о влиянии флуктуаций на характер сегнетоэлектрических фазовых переходов. Изв. АН Латв.ССР, сер.физ. и техн.наук, 6, 14 (1966).
14. B.N.Rolov, On Some Models Explaining Diffuse Phase Transitions in Solid Solutions. International Meeting on Ferroelectricity, Abstracts, Prague, 1966, p. 14.

15. B.N.Rolov, On Some Models Explaining Diffuse Phase Transitions in Solid Solutions. Proc. of the International Meeting on Ferroelectricity, Prague, 1, 154 (1966).
16. Б.Н.Ролов, О.В.Думбрайс, К теории теплопроводности в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом. Тезисы докладов Всесоюзной конференции (IV между-
узовской конференции) по вопросам сегнетоэлектри-
чества и физики неограниченных диэлектриков,
Днепропетровск, 1966, стр.13.
17. О.В.Думбрайс, Б.Н.Ролов, Некоторые закономерности
эффекта Мессбауэра в сегнетоэлектриках с размытым
фазовым переходом. Тезисы докладов Всесоюзной
конференции (IV междуузовской конференции) по
вопросам сегнетоэлектричества и физики неограни-
ченных диэлектриков, Днепропетровск, 1966, стр.19.
18. Б.Н.Ролов, О.В.Думбрайс, К теории теплопроводности
в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом.
Изв.АН СССР, сер.физ., 31, 1051 (1967).
19. О.В.Думбрайс, Б.Н.Ролов, Некоторые закономерности
эффекта Мессбауэра в сегнетоэлектриках с размы-
тым фазовым переходом. Изв.АН СССР, сер.физ.,
31, 1066 (1967).
20. Б.Н.Ролов, К вопросу о теплоемкости размытых сегне-
тоэлектрических фазовых переходов.Изв.АН Латв.ССР,
сер.физ.и техн.наук, 4, 18 (1967).
21. Б.Н.Ролов, Влияние внешнего электрического поля на
смещение точки Кюри размытых сегнетоэлектрических
фазовых переходов.Изв.АН Латв.ССР,сер.физ. и техн.
наук, 6, 24 (1967).
22. Б.Н.Ролов, Возможности теоретической оценки разме-
ров областей Кенцига. Тезисы докладов VI Всесо-
юзной (междуузовской) конференции по сегнетоэлек-
тричеству, Рига, 1968, стр.65.

23. Б.Н.Ролов, Учет влияния областей Кенцига на диэлектрические свойства сегнетоэлектриков типа перовскита. Тезисы докладов VI Всесоюзной (межвузовской) конференции по сегнетоэлектричеству, Рига, 1968, стр.66.
24. Б.Н.Ролов, Роль флуктуаций в термодинамической теории сегнетоэлектрических фазовых переходов в твердых растворах. Тезисы докладов к Всесоюзной научно-технической конференции по термодинамике, Л., 1968, стр. 125.
25. Б.Н.Ролов, Т.Б.Романовский, Размеры областей Кенцига и динамика кристаллической решетки. Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук, 4, 55 (1968).
26. Б.Н.Ролов, Оценка размеров областей Кенцига по данным аномальной части теплоемкости сегнетоэлектрических фазовых переходов. ФТТ, 10, 3441 (1968).
27. Б.Н.Ролов, Некоторые закономерности процесса релаксации вблизи точки фазового перехода в твердых сегнетоэлектрических растворах. В кн.: Релаксационные явления в твердых телах, М., Изд-во "Металлургия", 1968, стр. 158.
28. Б.Н.Ролов, Аномалии коэффициента теплового расширения размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов. Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук, 6, 55 (1968).
29. Б.Н.Ролов, Возможности теоретической оценки размеров областей Кенцига. Изв. АН СССР, сер. физ., 33, 227 (1969).
30. Б.Н.Ролов, Учет влияния областей Кенцига на диэлектрические свойства сегнетоэлектриков типа перовскита. Изв. АН СССР, сер. физ., 33, 232 (1969).
31. Б.Н.Ролов, Аномалии теплоемкости размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов и оценка размеров областей Кенцига. Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук, 1, 40 (1969).

32. Б.Н.Ролов, Аномальная часть коэффициента теплового расширения вблизи точки равновесия сегнетоэлектрического фазового перехода. ФТТ, II, 1056 (1969).
33. Т.Б.Романовский, Б.Н.Ролов, Построение термодинамического потенциала в обобщенной классификации фазовых переходов в твердых телах. Изв. АН Латв.ССР, сер. физ. и техн. наук, 2, 29 (1969).
34. Б.Н.Ролов, Т.Б.Романовский, Обобщение термодинамической классификации фазовых переходов в твердых телах. Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук, 4, 46 (1969).
35. Б.Н.Ролов, Т.Б.Романовский, Поведение теплоемкости вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода. Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук, 6, 53 (1969).

Б.Н.Ролов, Т.В.Романовский

РАЗМЫТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

I Введение

Одной из наиболее важных и в то же время наиболее трудных проблем термодинамики и статистики конденсированных систем является исследование фазовых переходов (ФП). Наличие принципиальных трудностей, связанных, главным образом, с сильным взаимодействием между частицами, образующими исследуемую систему, еще не позволяет в настоящее время создать общую статистическую теорию ФП. До сих пор не существует решения для проблемы ФП второго рода; неизвестно даже число и тип особенностей термодинамического потенциала [1]. Несмотря на эти трудности, за последнее время достигнуты большие успехи. К проблеме ФП теперь привлечено внимание сравнительно большого числа исследователей. Резко возросло число оригинальных теоретических и экспериментальных исследований. В результате этого появились уже первые монографии и обзоры как по общим вопросам ФП [2-6], так и по отдельным типам ФП: например, сверхпроводимости [7-9], сверхтекучести [10], ферромагнетизму [11], сегнетоэлектричеству [12,13] и т.д.

Если остановиться на достижениях периода последних 10-15 лет, то главные успехи в области ФП можно отнести к следующим направлениям: 1) построение микроскопической теории сверхпроводимости [7-9] и сегнетоэлектричества [14-20], 2) выяснение границ применимости теории Ландау и других эквивалентных теорий нулевого приближения самосогласованного поля [14,16,21-23], 3) вычисление термодинамических функций модельных представлений Изинга [2,3,6], 4) использование новых методов исследования (полевые и диаграммные [24,25], теория подобия [26,27] и т.д.).

В последние годы бурно развивается новое направление в физике ФП. Часто при ФП одной конденсированной фазы в другую имеется некоторый интервал температур, давлений, концентраций и т.д., в котором обе фазы могут сосуществовать. Это указывает на то, что фазы отнюдь не всегда являются независимыми, как это обычно предполагается в классической термодинамической теории ФП. Это отражается в аномальном поведении физических величин. По классической теории аномалии должны проявиться при одной, строго определенной температуре, а в действительности во многих случаях они простираются на конечный интервал изменения различных параметров (температуры, давления, концентрации, внешнего поля и т.д.) В связи с этим в последнее время термин ФП часто употребляется не в том строгом смысле, который придается ему классической термодинамикой, где условием ФП является разрыв какой-нибудь производной соответствующего термодинамического потенциала. Именно такое определение ФП предложено в классических работах П. Эренфеста [28, 29]. В более широком и, разумеется, менее точном смысле под термином ФП теперь следует подразумевать изменение характера температурной зависимости любого измеряемого свойства, имея в виду, что этому отвечают определенные изменения в структуре [30]. Группа таких ФП теперь получила общее название размытых ФП (РФП).

Теория и экспериментальные исследования РФП тесно связаны с флуктуациями и дисперсностью физической системы. Поэтому теоретические исследования РФП переплетаются с теоретическими исследованиями по учету роли флуктуаций в ФП.

Таким образом, в настоящее время все ФП можно условно подразделить на две большие группы: точечные ФП, для которых точка ФП в каком-то отношении является особой (стремление некоторых термодинамических величин к бесконечности) и РФП, где физические величины имеют конечные значения во всем интервале ФП.

Вопросы РФП уже обсуждаются несколько лет, и постепенно стало ясно, что эта проблема не только любопытна в теоретическом плане, как дальнейшее обобщение классического понятия ФП, но имеет и большое практическое значение, когда искусственно необходимо создать условия для возникновения РФП. В частности, это важно для создания материалов с определенными заранее заданными физическими свойствами и уже нашло широкое применение, например, в конденсаторостроении на сегнетоэлектрических материалах.

Настоящий обзор является попыткой дать современное состояние экспериментальных и теоретических исследований проблемы РФП в самых различных областях физики конденсированного состояния.

II Размытые фазовые переходы

Первые экспериментальные работы, свидетельствующие о наличии РФП, можно отнести к 1934 году, когда были опубликованы результаты измерений теплоемкости в окрестности ферромагнитного перехода в сплавах никель-медь [31] и при переходе таллия в сверхпроводящее состояние в присутствии внешнего магнитного поля [32]. В обоих случаях теплоемкость в точке ФП проходит через конечный максимум (рис. I). Измерения электрического сопротивления при переходе свинца

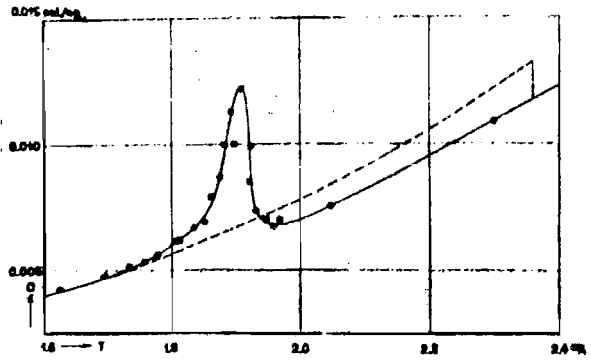


Рис. I. - Аномальное поведение теплоемкости таллия при ФП в сверхпроводящее состояние в присутствии внешнего магнитного поля [32].

в сверхпроводящее состояние показали [33], что, хотя сопротивление меняется очень резко, ФП все же происходит в конечном интервале температур. В дальнейшем калориметрические исследования подтвердили наличие РФП во многих системах: плавление в металлах [34-36], в полимерах [30], сегнетоэлектрические переходы [38-39], внутримолекулярное плавление в полимерах [30,40]. Во всех этих работах обнаружено конечное значение теплоемкости в окрестности ФП и отмечено, что ФП не является точечным процессом, а растянут в некотором интервале температур. Подобные явления обнаруживаются и при дилатометрических измерениях. Если переход размыт, аномалия теплового расширения простирается на достаточно широкий интервал температур [41-44].

Изучение ферромагнитных и антиферромагнитных ФП главным образом ведется с помощью магнитных измерений. В 1940 году В. Герлах [45] в обзоре по ферромагнитным превращениям отметил, что большое количество проведенных магнитных и других измерений свидетельствуют о наличии целой области температур $K_{кр}$ вместо пред-

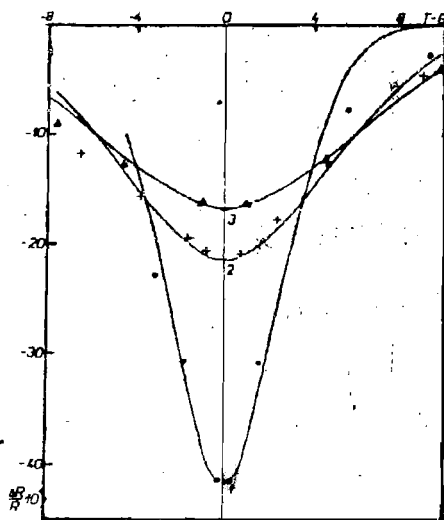


Рис.2. Гальваномагнитный эффект в области ферромагнитного ФП в магнитном поле для никеля (*) и его сплавов с 3,1% (+) и 4,9% (▲) содержанием кремния. Сплошные кривые рассчитаны согласно гауссовскому распределению для точек Кюри [46].

полагаемой точки. Исследование гальваномагнитного эффекта в области температуры Кюри [46] подтвердили, что ферромагнитный переход в сплавах никеля сильно размыт (рис.2).

Исследование катализаторов ферродиелектриков на диамагнитном адсорбенте показало, что явление "размазывания точек Кюри" связано с диффузией порядка, т.е.

отклонением характера локальной упорядоченности от среднего макроскопического порядка системы [47].

В работе [48] можно удостовериться в том, что ФП антиферромагнетик-ферромагнетик (АФМ-ФМ) размыт в интервале давлений 10 кбар (рис.3).

Известно, что при значениях внешнего магнитного поля, лежащих в определенном (зависящем от формы образца) интервале, сверхпроводник приходит в особое, названное Пайерлсом [49] промежуточным, состояние. Л.Д.Ландау показал [50-54], что в этом случае сверхпроводник должен состоять из участков, каждый из которых находится либо в сверхпроводящем, либо в нормальном состоянии. Все эксперименты [55-63], посвященные изучению структуры промежуточного состояния, подтвердили правильность этих выводов и тем самым наличие РФП.

В работе [64] показано, что существование положительной поверхностной энергии на границе между сверхпроводящей и нормальной фазами должно при определенных усло-

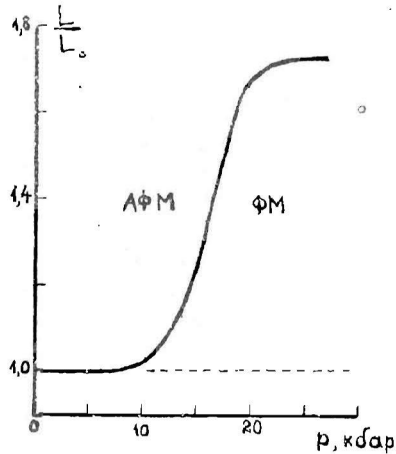


Рис.3. Индуктивность катушки с сердечником Au_2Mn , испытывающим переход АФМ-ФМ, в зависимости от давления [48].



121-9-71

виях вызвать явления, аналогичные перегреву и переохлаждению. Большое количество данных об образовании зародышей сверхпроводящей фазы было получено при измерениях по переохлаждению в олове и алюминии [65]. Исследования также показали, что в неидеальном образце могут существовать маленькие области с большими магнитными напряжениями, которые остаются сверхпроводящими в очень сильных полях [66, 67]. Это также способствует возникновению РФП.

В послевоенные годы широким фронтом развернулись исследования сегнетоэлектрических ФП. диэлектрические измерения, проведенные Г. Смоленским и В. Исуповым [68], впервые свидетельствовали о наличии РФП в твердых сегнетоэлектрических растворах $Ba(Ti, Sn)O_3$. За последние годы было обнаружено значительное число сегнетоэлектриков, у которых имеются РФП. К их числу относятся, например, $Sr_{1/3}TiO_3 - Bi_{2/3}TiO_3$ [69-73], $(Ba, Sr)(Ta, Nb)_2O_6$ [70], $Ba(Ti, Sn)O_3$ [68, 71], соединения $Pb(Ni_{1/3}, Nb_{2/3})O_3$ [71, 74, 75], $Pb(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})O_3$ [71, 74, 75] и многие другие соединения и твердые растворы.

Обычно РФП у сегнетоэлектриков обнаруживается по поведению диэлектрической проницаемости [68-75] или спонтанной поляризации [71, 75, 76]. У классических сегнетоэлектриков в точке Кюри наблюдается максимум диэлектрической проницаемости ϵ и спонтанная поляризация обращается в нуль. У сегнетоэлектриков с РФП в той области температур, где наблюдается максимум ϵ , спонтанная поляризация значительно уменьшается, но не обращается в нуль. Только при дальнейшем нагревании она асимптотически приближается к нулю [71, 75, 76]. Такая температурная зависимость спонтанной поляризации ввела в заблуждение и послужила основой для предположения о существовании у таких сегнетоэлектриков ФП III рода [76].

РФП в сегнетоэлектриках проявляется и в поведении других свойств вблизи точки ФП: теплоемкости [37, 38, 41, 77-79], термического расширения [41, 42, 80-82], теплопроводности [83], электрооптических свойств [84-89], пиро-

эффекта [90], эффекта Мессбауэра [91-93], упругих свойств [94] и др.

В настоящее время сегнетозлектрики являются материалами, в которых РФП наблюдается сравнительно часто, и поэтому именно здесь можно провести

наиболее систематические экспериментальные и теоретические исследования. Это в основном определяется тем, что многие сегнетозлектрики обладают способностью образовывать сегнетозлектрические твердые растворы в широком интервале концентраций. По мере изменения состава твердого

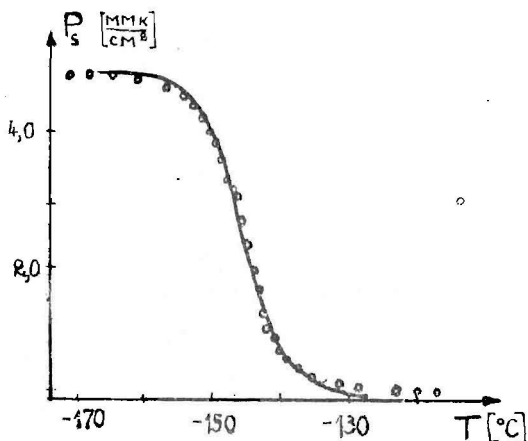


Рис.4. Спонтанная поляризация сегнетозлектрика $\text{KН}_2\text{PO}_4$, снятая экспериментально [98] и рассчитанная (сплошная линия) по формуле(4.7).

раствора и, соответственно, температуры перехода в большинстве случаев происходит также изменение общего характера сегнетозлектрического ФП, в частности, появление РФП [95-97]. Очень точная методика измерения спонтанной поляризации в окрестности ФП сегнетозлектрического кристалла КДР показала, что переход явно размыт [98](рис.4.). РФП наблюдается также при прохождении света через тонкую пластинку $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ [99]. С помощью пироэлектрических измерений можно было убедиться в существовании РФП в сегнетозлектрике-полупроводнике Sb_2S_3 [100] (рис.5). Размытие соответствующего ФП наблюдается также в сегнетоферромагнетиках [74, 101-108]. РФП в сегнетозлектриках, естественно, не описывается обычной термодинамической теорией

этих веществ [109-112].

В последнее время был обнаружен переход некоторых полупроводников в сверхпроводящее состояние в присутствии внешнего

давления с одновременным полиморфным превращением [113].

Измерения электрического сопротивления указывают на некоторое размытие ФП так же, как в работе [33].

Самым убедительным доказательством

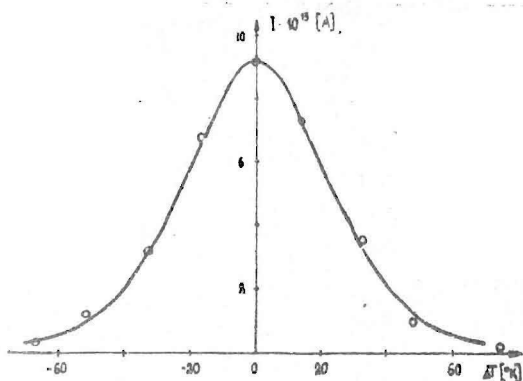


Рис.5. Пироток в сегнетоэлектрике-полупроводнике Sb_2S_3 , снятый экспериментально [100] и рассчитанный (вплоская линия) по формуле (4.15).

существования РФП являются оптические наблюдения. В

работах [114-117] были получены фотографии, на которых отчетливо видно сосуществование фаз в сегнетоэлектрике Sb_2S_3 в конечном интервале температур. На рис.6 отчетливо видно расщепление кристалла на небольшие (фазовые) области и, соответственно, увеличение фазовой поверхности по мере увеличения температуры. Подобное поведение было

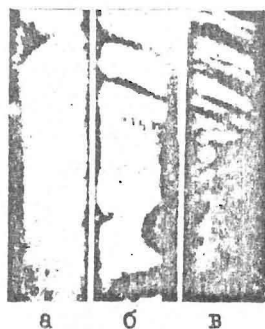


Рис.6. Оптическая картина сегнетоэлектрического ФП в PbS [116]: а-10°C, б-12°C, в-18°C.

обнаружено и в случае тината бария [118]. Оптическое изучение другого рода [119] (рассеяние инфракрасного света) указало на сильное размытие

сегнетоэлектрического перехода в монокристаллах трехсервнистой сурьмы, где область ФП простирается от 16° до 70° С. Оптическим способом изучалась также зависимость интервала сосуществования фаз от давления. Наблюдения показали [117], что в Sb_2S_3 с увеличением давления температурный интервал сосуществования фаз непрерывно уменьшается и вблизи тройной точки обращается в нуль.

На более ранней стадии, чем оптические наблюдения, сосуществование фаз в некотором интервале температур было обнаружено в рентгенографических исследованиях. В обзорной статье [120] указывается на многие рентгенограммы, в которых наблюда-

ются рефлексы, характерные для сосуществования обеих фаз. Особенно тщательные рентгенографические исследования в случае сегнетоэлектри-

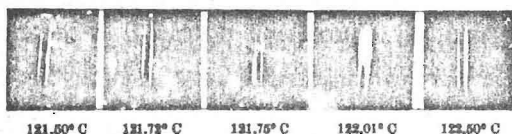


Рис.7. Сосуществование сегнето- и параэлектрической фазы в конечном интервале температур в $BaTiO_3$ [121].

ческого перехода провел В.Кенциг [121]. Он подробно изучил явление сосуществования сегнетоэлектрической и параэлектрической фаз, на что было обращено внимание уже ранее [122, 123]. На рис.7 отчетливо видны рефлексы, соответствующие сосуществующим сегнето- и параэлектрической фазам. Вторая рентгенограмма свидетельствует о том, что в области ФП кристалл разбивается на маленькие области когерентного рассеяния, на что указывает ширина дифракционных кривых. Осциллирующий характер интенсивности спектральных линий указывал на то, что в этих областях происходят фазовые флуктуации. Линейные размеры этих областей, которые теперь носят название областей Кенцига, по оценкам самого Кенцига имеют порядок $10^{-6} + 10^{-5}$ см. Температурный интервал сосуществования фаз для разных кристаллов находился в пределах от $0,1^{\circ}$ до $1,0^{\circ}$ К. Рентге-

нографически был изучен переход ZrO_2 из моноклинной в тетрагональную фазу в зависимости от давления. Было установлено [124], что ФП начинается при 38 кбар, а при 130 кбар образовалось только 50% тетрагональной фазы, что свидетельствует о сильном размытии ФП. Сосуществование фаз в широком интервале давлений было обнаружено и при полиморфном превращении в KCl [125]. Диффрактометрическим методом было установлено [126], что в системе $(Pb, Ba)Nb_2O_6$ существует широкая область концентраций $BaNb_2O_6$ (32+50 мол%), в которой существует одновременно ромбическая и тетрагональная фазы. Подобное явление было обнаружено при исследовании ФП в сплаве индий-таллий [127]. Наблюдения, полученные в работе [128], показывают, что плавление докристаллических пленок происходит не при строго определенной температуре, а в некотором интервале. Диффракционная картина свидетельствует об одновременном существовании жидкой и кристаллической фаз. Отмеченный интервал сосуществования фаз достигает примерно 20°К. Кристаллизация также происходит в конечном интервале температур.

В исследовании характера ФП применяются также методы ядерного резонанса. В 1954 году Р.Кот и В.Найт с помощью ядерного резонанса показали, что ФП в $KNbO_3$ не протекает при строго определенной температуре, и процесс ФП происходит скачкообразно в маленьких областях кристалла [129]. В исследованиях [130], которые велись по структуре спектров ядерного γ -резонанса, показано, что антиферромагнитный переход в образцах $Pb(Fe_{1/2} Nb_{1/2})O_3$ является весьма размытым.

Резюмируя обзор экспериментальных работ, можно отметить, что часто при ФП одной конденсированной фазы в другую имеется некоторый интервал температур, давлений и концентраций, в котором обе фазы сосуществуют.

III Основные положения теории размытых фазовых переходов

I. Причины размытия фазовых переходов

Одной из основных причин появления РФП считается присутствие примесей. Так в измерениях [131] теплового расширения в сверхчистом олове в окрестности температуры плавления не было обнаружено предпереходных явлений, как это отмечалось в работе [35].

В более широком аспекте были поставлены эксперименты группы А.Воронеля [132]. Было показано, что размывающим фактором является неоднородность физического состояния. Обычно наблюдается неоднородность, связанная с неодинаковой деформацией кристаллитов в поликристалле, искажением на границах кристаллов, различием состава вдоль образца, различной степенью закалки разных частей образца, с различием в содержании примесей в объеме кристаллов и вблизи поверхности. Роль примесей изучается также в теоретических работах. Так было установлено [133, 134], что в двухмерной модели Изинга из-за примесей теплоемкость в точке ФП принимает конечное значение и соответственно ФП является размытым, что соответствует экспериментальным наблюдениям [135].

Сильно размытые переходы наблюдаются в случаях, когда переход имеет место в сплавах или в твердых растворах. Так на рис.8. хорошо видно, что по мере увеличения концентрации одной из компонент пик аномалии теплоемкости расширяется, а максимум становится более пологим. Выражаясь более точно, можно сказать, что причиной РФП в сплавах и твердых растворах являются флуктуации состава. В некоторых теоретических исследованиях [46, 48, 136] также было показано, что флуктуации состава могут привести к размытию ФП, и получено неплохое согласие с экспериментом.

Уже в первых работах, свидетельствующих о наличии РП, было обнаружено, что причиной размытия перехода в сверхпроводниках является внешнее магнитное поле. С помощью нейтронографических исследований [137] было выяснено, что под влиянием магнитного поля ферромагнитный переход становится все более размытым, на что указывало уменьшение величины максимума рассеяния. Измерения теплоемкости [138] в окрестности точки Кюри некоторых сегнетоэлектриков показывают, что в отсутствие электрического поля теплоемкость имеет логарифмический характер, т.е., в точке Кюри стремится к бесконечности. Однако с увеличением внешнего поля, теплоемкость

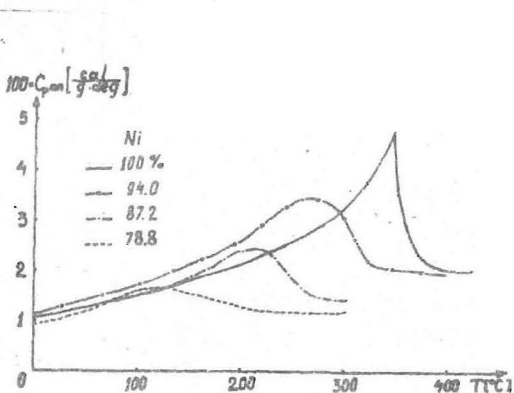


Рис.8. Влияние концентрации состава на теплоемкость в области ферромагнитного ФП в сплавах Ni-Cu; кривые построенные по данным работы [31].

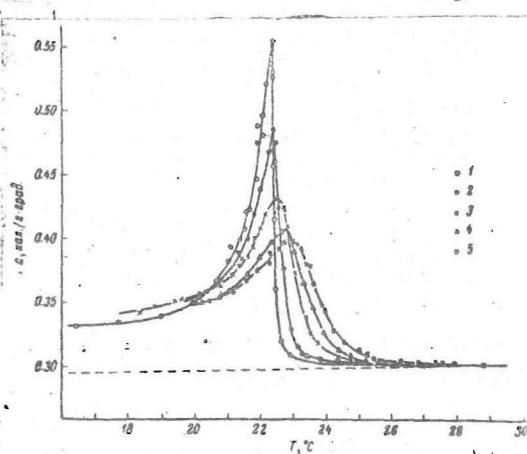


Рис.9. Влияние внешнего электрического поля на теплоемкость в области сегнетоэлектрического ФП в ТТС [138]: E, в/см 1-0, 2-500, 3-1500, 4-3000, 5-4000.

проходит через конечный максимум и размытие ФП становится все более выраженным (рис.9).

Некоторые авторы [2, 139] считают, что точечный ФП вообще не имеет места в конечных системах и, соответственно, чем меньше образец, тем более размытых ФП. По мере уменьшения объема образца, увеличивается доля поверхностного слоя и неоднородность физического состояния становится очевидной. Особенно сильно такая неоднородность должна проявиться в системе, состоящей из маленьких объемов различного размера и различной формы. Можно предположить, что именно это является причиной появления конечного температурного интервала плавления и кристаллизации докритических пленок [128].

Интересен также вопрос, связанный с размерностью системы и характером ФП. Как известно, Л.Ландау и Е.Лифшиц доказали невозможность ФП в одномерных системах [1], а Ван Хов показал, что это имеет место в случае конечного радиуса действия межмолекулярных сил [140]. Но это относится только к точечным ФП, в случае, когда соотношение количества фаз в точке перехода может быть произвольным, на что и опирается доказательство. В РФП соотношение количества фаз не является произвольным, а определенным при каждой данной температуре. Поэтому неудивительно, что после открытия перехода спираль-клубок в биополимерах [141] оказалось, что переход является размытым и простирается в некотором интервале температур [142] (или других параметров), поскольку полимерная цепь является линейной [143], т.е. одномерной. Следует отметить, что некоторые авторы [143, 144], занимающиеся вопросами конформационных превращений, вместо РФП предпочитают пользоваться другой терминологией "квазиплавление" и "квазиплавление одномерной цепи".

Весьма принципиальным вопросом является учет термических флуктуаций, которые нельзя устранить. В работе [139] показано, что интервал ФП равен величине температурной флуктуации в областях, числа и размеры которых определяют

ся радиусом корреляции. В [145] показано, что термические флуктуации являются одной из причин размытия сегнетоэлектрического ФП.

Причиной РФП могут быть и факторы совсем другого характера. Так в работе [146] принято, что сильно зависящая от температуры полупроводниковая концентрация свободных носителей тока, экранирующая дипольное взаимодействие, может существенно изменить ход ФП в полупроводниковых соединениях и привести к РФП.

Вышеизложенные соображения о различных причинах неоднородности дают возможность понять характер и физическую сущность РФП. Из-за неоднородности физического состояния конденсированной системы, с одной стороны, различные ее части обладают локальными температурами (и другими параметрами) перехода, которые распределены по какому-то закону, например, гауссовскому, в некотором интервале. С другой стороны, тепловые флуктуации в разных маленьких областях приводят к тому, что эти области обладают различными локальными температурами. Размытость ФП связана с тем, что при средней температуре перехода всей системы ФП не происходит одновременно, т.е. при одной строго определенной температуре во всех ее частях, что составляет суть понятия фазовых флуктуаций. Отвлекаясь от рассмотренных первопричин, причиной РФП можно считать фазовые флуктуации. Это позволяет развить далее теорию гетерофазных флуктуаций [147], предложенную еще И.Френкелем.

2. Основные модели

Для описания РФП широкое распространение получило применение различных моделей. Часть из них [96,97,147,148] основывается на идеях, выдвинутых в свое время еще А.Бийлом [149] и И.Френкелем [150]. Другим подходом [151,152] является приспособление модели Изинга.

Модель гетерофазных флуктуаций [147,148-150]. ФП рассматривается с точки зрения появления зародышей новой фазы. Размеры зародышей,

возникающих еще перед достижением температуры ФП, определяются числом молекул q в них. С возникновением зародыша связано изменение термодинамического потенциала на величину

$$\Delta\Phi = (\mu_2 - \mu_1) q + \alpha q^{\frac{2}{3}}, \quad (3.1)$$

где α характеризует плотность энергии фазовой поверхности, а μ_1 и μ_2 - химические потенциалы первой и второй фазы, соответственно. Из выражения (3.1) следует, что $\Delta\Phi$ имеет максимум при значении $q = q_0 = -\left[\frac{2}{3} \frac{\alpha}{\mu_2 - \mu_1}\right]$, называемом критическим размером зародыша. Если $q < q_0$, то зародыш является нестабильным и исчезает. Если $q > q_0$, то зародыш стабилен и растет. Число зародышей n пропорционально вероятности $\exp\left(-\frac{\Delta\Phi}{kT}\right)$ найти данную молекулу в новом состоянии и числу молекул N_1 в старой фазе:

$$n(q) = N_1 e^{-\frac{\Delta\Phi}{kT}} = (N - N_2) e^{-\frac{\Delta\Phi}{kT}}. \quad (3.2)$$

Число молекул N_2 , перешедших в новую фазу, определяется числом стабильных зародышей:

$$N_2 = \sum_{q > q_0} q n(q) = \int_{q > q_0} q n(q) dq = (N - N_2) \int_{q > q_0} q e^{-\frac{\Delta\Phi}{kT}} dq, \quad (3.3)$$

откуда получаем долю системы, которая находится уже в новой фазе

$$\frac{N_2}{N} = \frac{\mathcal{F}}{1 + \mathcal{F}}; \quad \mathcal{F} = \int_{q > q_0} q e^{-\frac{\Delta\Phi}{kT}} dq. \quad (3.4)$$

Используя теорему о среднем значении интеграла, выражение (3.4) можно привести к виду

$$\mathcal{F} = \exp\left[-\frac{\Delta\Phi(q_{\text{ср}})}{kT} + c_0\right]; \quad \frac{N_2}{N} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{\Delta\Phi}{kT} + c_0\right]}. \quad (3.5)$$

Смысл полученного выражения следующий: системы, которые характеризуются распределением зародышей по размерам функ-

цией $n(q)$, можно описать с помощью модели, в которой все зародыши имеют одинаковый критический размер, который определяется эффективным числом молекул q_{ef} в нем. Такую упрощенную модель можно использовать в случае, когда не интересуются ростом стабильных зародышей и скорость возникновения новых зародышей намного превышает скорость роста уже возникших зародышей. С помощью полученных функций (3.4), (3.5) можно полностью описать поведение системы в РФП.

Модель областей Кенцига [96,97]. Рентгеноструктурный анализ, проведенный В.Кенцигом [121], показал, что в окрестности ФП сегнетоэлектрический кристалл разбивается на множество областей, в которых под влиянием тепловых флуктуаций то возникает, то исчезает спонтанная поляризация. Такие области были названы областями Кенцига [153,95]. Для математического описания такой модели удобно использовать идею Я.Френкеля [150] о присутствии зародышей и их распределение можно рассмотреть, как проявление статистического равновесия. Тогда для получения термодинамического потенциала можно применить аналогию этих представлений со смесью газов [1]:

$$\Phi = N\varphi_1 + (\varphi_2 - \varphi_1)n + kT \left\{ n \ln n + (N-n) \ln (N-n) \right\}, \quad (3.6)$$

где n - число областей Кенцига в деполяризованном состоянии, N - их общее число, φ_1 , φ_2 - термодинамический потенциал для одной области Кенцига в поляризованном и в деполяризованном состоянии. Из условия термодинамического равновесия получается выражение для так называемой функции включения [154]

$$\frac{n}{N}(T) = \frac{I}{1 + \exp\left(\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{kT}\right)}, \quad (3.7)$$

которая показывает, какая доля из всех областей Кенцига при данной температуре находится в деполяризованном состоянии. Если переход из поляризованного состояния в деполяризованное является ФП первого рода, то

$$\varphi_2 - \varphi_1 = -Q \nu_k (T - T_0), \quad (3.8)$$

где Q - энергия деполяризации, ν_k - объем области Кенцига, T_0 - температура ФП.

Модель Ивнга [143, 144, 151, 152]. Рассматривая одномерную модель, состоящую из N узлов, удобно замкнуть ее в кольцо. При $N \gg 1$ это не вносит практической ошибки [143], зато число взаимодействующих пар становится равным числу узлов и гамильтониан такой системы можно написать в виде

$$\hat{H} = N \hat{h}. \quad (3.9)$$

Гамильтониан ближайшей пары узлов \hat{h} имеет четыре собственных значения: h_{11} , h_{22} , h_{12} и h_{21} , которые соответствуют взаимодействию узлов в первой фазе, во второй и в разных фазах. Дифференцируя термодинамический потенциал по h_{11} , h_{22} , h_{12} , можно получить зависимость числа узлов, находящихся в первой, во второй фазе и на поверхности фаз, от температуры [152]. Такой подход оказался плодотворным для описания поведения различных физических величин при РФП [30, 152], но в особенности при превращениях в полимерах и биополимерах [143, 155].

Модель элементарных подсистем. Четыре рассмотренные модели РФП, а также некоторые другие [156-158], имеют много общего: изучается сосуществование фаз в конечном интервале температур; за точку ФП принимается температура, при которой одна половина системы находится в первой фазе, другая - во второй фазе. На первом этапе происходит идеальный ФП первого или второго рода в маленькой области, называемой по разному: зародыш [147, 150], область Кенцига [96], структурный квант [157], микрогетерогенная область [156], кластер [148], агрегат [149], область когерентной перестройки [158], субобласть [120, 159], домен [46, 160]. На втором этапе происходит изменение числа этих областей в той и другой фазе, и система в области ФП содержит долю ζ высокотемпе-

ратурной фазы и доля I- γ низкотемпературной фазы. Получение зависимости γ от температуры и других параметров является центральным моментом в этих модельных теориях.

Выявление общих черт у конкретных моделей позволяет создать обобщенную модель РФП. Это дает возможность изучить общие закономерности РФП. В соответствии с обобщенной моделью, в области ФП система разбивается на множество элементарных подсистем (ЭП), в которых происходит идеальный точечный ФП. ЭП - минимальный в статистическом смысле комплекс частиц, образующий новую фазу в старой, и характеризующий переход от свойств индивидуальных частиц к макроскопическим свойствам фазы. Разбиение системы на ЭП не должно вызвать особого удивления. Ведь в большинстве случаев ФП в конденсированных системах одна из фаз является доменной. Как указывает А.Ройтбурд [161], разбиение новой фазы на домены продиктовано стремлением понизить энергию собственного внутреннего (магнитного, электрического, упругого) поля системы. Можно считать, что это является и причиной разбиения системы на ЭП, хотя к этому приводят и некоторые физические ограничения. Из-за неоднородности физического состояния ЭП могут иметь некоторое распределение по размерам, что может привести к дополнительному размытию ФП. Поведение физических величин определяется функцией включения γ , показывающей, какая доля системы перешла в новую фазу. В случае, когда распределением ЭП по размерам можно пренебречь

$$\gamma = \frac{n}{N}, \quad (3.10)$$

где N - полное число элементарных подсистем, n - их число в новой фазе. Температура ФП T_0 находится из уравнения

$$\gamma(T_0) = \frac{1}{2}, \quad \frac{n}{N}(T_0) = \frac{1}{2}. \quad (3.11)$$

Явный вид зависимости функции включения от температуры в приближении самосогласованного поля дан ниже. Во многих случаях с успехом можно использовать выражения, полученные

в работах [147, 96, 157].

Представления, аналогичные представлениям об ЭП используются теперь для объяснения поведения физических величин в теории критических явлений. В последнее время появился ряд работ [26, 27, 139, 162-165], выдвинувших весьма простые гипотезы о структуре вещества в области ФП и использующих идеи теории подобия. Авторы используют рост радиуса корреляции r_c системы вблизи критической точки и мысленно делят систему на ряд подсистем (ячеек) с достаточно большим числом частиц, но размера меньше или порядка r_c . Простейшие предположения о свойствах этих ячеек систем приводят к выводам о связи между различными термодинамическими функциями вблизи точки ФП. Впервые соображения такого рода высказаны в работе [162]. Модель вещества не слишком конкретизируется: это может быть решеточный газ, модели Изинга или Гейзенберга для магнетиков, упорядочивающиеся сплавы и т.д. Система делится на ячейки объема v . Энергия взаимодействия таких ячеек мала по сравнению с энергией самих ячеек (поверхностная энергия мала по сравнению с объемной). Выключив взаимодействие, получаем совокупность невзаимодействующих ячеек конечного объема. Термодинамические функции конечной системы (ячейки) не имеют особенностей (см., например, [2]). Поэтому получается РФП. Согласно упрощенной схеме, на кривой равновесия при выключенном взаимодействии каждая ячейка может находиться в первой фазе либо во второй. Включение взаимодействия приводит к корреляции соседних объемов, что эквивалентно замене объема v бесконечно большим объемом, а термодинамические функции бесконечной системы могут иметь особенности.

3. Термодинамический формализм

Термодинамические аспекты РФП впервые были рассмотрены в [166]. Была показана применимость уравнения Клаузууса-Клапейрона в случае РФП первого рода. Для этого вводятся понятия фиктивной температуры ФП, которая определяется по

максимуму теплоемкости, и фиктивные термодинамические потенциалы. Скачки энтропии и объема можно рассчитать графически (рис. 10). Полученные этим методом скачки удовлетворяют уравнению Клаузиуса-Клапейрона. Авторы указывают на хорошее согласие с экспериментом.

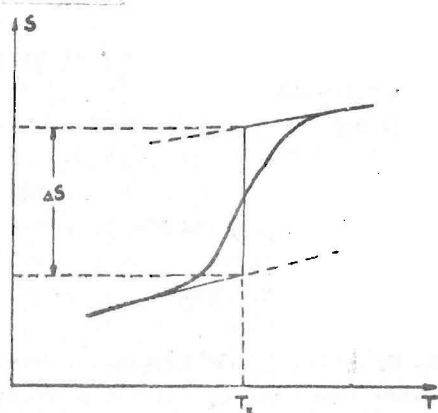


Рис. 10. Графическое определение эффективного скачка энтропии в РФП [166].

Такой подход поддается дальнейшей математической разработке термодинамического

формализма РФП. В работе [167] построен термодинамический потенциал для описания ФП. В приближении, которое можно назвать приближением фазовой смеси, термодинамический потенциал как для точечных, так и для размытых ФП можно представить в виде

$$\Phi = \Phi_1(T) + \Delta\Phi(T) \eta(T), \quad (3.12)$$

где Φ_1 - термодинамический потенциал первой фазы, $\eta(T)$ - функция включения, а $\Delta\Phi$ в точке ФП удовлетворяет условию

$$\Delta\Phi(T_0) = 0. \quad (3.13)$$

В простейшем случае $\Delta\Phi(T) = \Phi_2(T) - \Phi_1(T)$, тогда

$$\Phi(T) = \Phi_1(T)[1 - \eta(T)] + \Phi_2(T) \eta(T). \quad (3.14)$$

Отсюда становится понятным физический смысл фазовой смеси: оно отражает аддитивность термодинамического потенциала в области ФП, что особенно ясно проявляется в модели ЭП.

Подставив (3.10) в (3.14), получаем

$$\Phi = \Phi_1 \left(1 - \frac{n}{N}\right) + \Phi_2 \frac{n}{N} = \psi_1(N-n) + \psi_2 n, \quad (3.15)$$

Где ψ_1 , ψ_2 - термодинамические потенциалы для одной ЭП в первой и во второй фазе, соответственно. Приближение фазовой смеси интуитивно использовалось уже ранее в работах [30, 32, 44, 143, 152, 157, 168, 169]. В этом приближении и для других аддитивных величин F имеем выражение

$$F(T) = F_1(T)[1 - \eta(T)] + F_2(T)\eta(T). \quad (3.16)$$

Из выражения (3.12) следует, что аномальное поведение термодинамических величин обусловлено изменением соотношения количества фаз, которое характеризуется функцией включения. Так для энтропии S , объема V , теплоемкости C_p и коэффициента теплового расширения α имеем:

$$\begin{aligned} S &= - \frac{\partial \Phi}{\partial T} = S_1 + \Delta S \eta, & V &= \frac{\partial \Phi}{\partial p} = V_1 + \Delta V \eta, \\ C_p &= T \frac{\partial S}{\partial T} = C_{p1} + \Delta C_p \eta + T \Delta S \frac{\partial \eta}{\partial T}, & & \\ \alpha &= \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} = \alpha_1 + \Delta \alpha \eta + \frac{\Delta V}{V} \frac{\partial \eta}{\partial T}, & & \end{aligned} \quad (3.17)$$

Для последних выражения содержат элементы как ФП первого, так и второго рода. Это соответствует более общей классификации ФП, которая рассмотрена в работе [170].

Центральной задачей термодинамического формализма, как и в модельных теориях, является нахождение функции включения. Поскольку ФП протекает в конечном интервале температур $[T_1, T_2]$, то функция включения должна удовлетворять условиям

$$\eta(T) = \begin{cases} 0, & \text{если } T < T_1 \\ 1, & \text{если } T > T_2 \end{cases}, \quad (3.18)$$

откуда получаем следующие асимптотические свойства для функции $\eta(T)$ вне области ФП:

$$a) \eta(T)[1 - \eta(T)] = 0, \quad b) \frac{d\eta(T)}{dT} = 0. \quad (3.19)$$

Это дает уравнение для функции включения

$$\frac{d}{dT} \eta = A(T) \eta (1 - \eta), \quad (3.20)$$

где функция $A(T)$ введена для того, чтобы уравнение имело силу и в непосредственной окрестности ФП. Решение уравнения (3.20) имеет вид

$$\eta(T) = \frac{1}{1 + \exp\left[\int A(T) dT\right]} = \frac{1}{1 + \exp F(T)} \quad (3.21)$$

Из уравнения для температуры ФП (3.11) и (3.18) следует, что в точке ФП $T = T_0$ функция $F(T)$ проходит через нуль. Следовательно, в окрестности этой точки $F(T)$ можно представить в виде следующего разложения

$$F(T) = (T - T_0)^\beta f(T); \quad 0 < \beta < 1, \quad (3.22)$$

где $f(T)$ аналитическая, медленно меняющаяся функция.

Ограничиваясь случаем, когда $f(T) = \text{const} = \alpha_0$, имеем

$$\eta(T) = \frac{1}{1 + \exp\left[-\alpha_0 (T - T_0)^\beta\right]} \quad (3.23)$$

На рис. II показано поведение функции включения в случае точечных ($\beta = \frac{1}{3} < 1$) и размытых ($\beta = 1$) ФП для различных значений параметра α_0 . Предельный случай, $\alpha_0 \rightarrow \infty$, соответствует простейшим точечным ФП n -го рода, для которых удается полностью раскрыть термодинамический потенциал

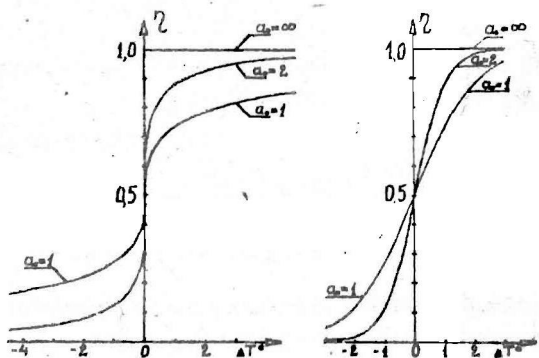


Рис. II. Поведение функции включения в случае: а - точечных ФП, б - РФП.

[167]:

$$\Phi(T) = \Phi_1(T) + \frac{1}{n!} \Delta \Phi^{(n)}(T_0) (T - T_0)^n \int_0^T \delta(T - T_0) dT. \quad (3.24)$$

Для точечных ФП ($\beta < 1$) из (3.23) следует, что некоторые термодинамические величины имеют особенность типа

$$F_i \sim \left| \frac{T_0 - T}{T_0} \right|^{-\alpha_i}, \quad 0 < \alpha_i < 1,$$

что в предельном случае для теплоемкости дает логарифмическую особенность [171].

Для размытых ФП ($\beta = 1$) вторые производные термодинамического потенциала проходят через конечный максимум. Так для аномальной части теплоемкости имеем [171]

$$C_a(T) = Q_0 \frac{d\eta}{dT} = \frac{Q_0 \alpha_0}{2} \frac{1}{1 + \text{ch } \alpha_0 (T - T_0)}. \quad (3.25)$$

Учитывая асимптотические свойства функции включения относительно других параметров, можно получить ее зависимость от них. Так, например, для зависимости от температуры и давления, получаем

$$\eta(T, p) = \frac{1}{1 + \exp[-\alpha_0 \Delta T + b_0 \Delta p]}. \quad (3.26)$$

Для количественной характеристики степени размытости ФП часто используется полуширина пика теплоемкости ΔT^* , которую находят из уравнения

$$C_a(T - T_0) = \frac{C_a(T_0)}{2}, \quad C_a(\Delta T^*) = \frac{\alpha_0 Q_0}{8}, \quad (3.27)$$

откуда получаем

$$\Delta T^* = \frac{\text{arccch } 3}{\alpha_0} = \frac{1,76}{\alpha_0}.$$

Теперь можно ввести температурный интервал ФП

$$T_1 - T_2 = 2 \Delta T^* = \frac{3,52}{\alpha_0}. \quad (3.28)$$

Следовательно, чем меньше параметр α_0 , тем больше интервал ФП, т.е., тем более размыт ФП. Поскольку полуширину ΔT^* можно определить по экспериментальным данным, то

подставляя выражение (3.28) в формулу (3.23), получаем

$$\varphi(T) = \frac{1}{1 + \exp \left[-3,52 \frac{T - T_0}{T_1 - T_2} \right]} \quad (3.29)$$

Можно также ввести интервал давлений $p_1 - p_2 = 2 \Delta p^*$, где Δp^* полуширина, которая определяется из уравнения

$$\frac{d\varphi(p-p_0)}{dp} = \frac{b_0}{8}, \quad p_1 - p_2 = \frac{3,52}{b_0} \quad (3.30)$$

Из (3.28) и (3.30) следует, что интервал температур пропорционален интервалу давлений. Поскольку из уравнения (3.II) следует, что коэффициенты α_0 и ρ_0 связаны между собой: $\alpha_0 = \frac{Q_0 b_0}{T_0 \Delta V}$, то

$$T_1 - T_2 = \frac{T_0 \Delta V}{Q_0} (p_1 - p_2), \quad (3.31)$$

т.е., интервал температур и давлений подчиняются уравнению Клаузиуса-Клапейрона. Из соотношений (3.28) и (3.30) следует, что различные неоднородности (плотности, концентрации и др.) приводят к РФП.

Функция включения для РФП является простейшим случаем выражения (3.2I), ибо соответствует постоянному значению $A(T) = \text{const} = \alpha_0$. Но, поскольку в выражение входит неопределенный интеграл, точку ФП T_0 можно найти только из начальных условий. Однако начальные условия можно задать или при низких температурах, или же при высоких. Это означает, что точка ФП T_0 зависит от направления изменения температуры. Итак, вообще говоря, получаем две точки ФП T_{01} , T_{02} , определяющие температурный гистерезис ФП. Можно предположить, что величина температурного гистерезиса пропорциональна температурному интервалу ФП

$$T_{01} - T_{02} = \text{const} (T_1 - T_2), \quad (3.32)$$

где const близка к единице.

4. Статистический формализм

Статистический формализм РФП связан с последовательным учетом флуктуаций физических величин в окрестности ФП, анализа общих свойств функции распределения ЭП и статистическим рассмотрением некоторых модельных представлений, например, модели Изинга и областей Кенцига.

Необходимость учета флуктуаций при ФП отмечена в многочисленных работах (см., например, [3, 16, 23, 150, 172-176]). Любой процесс флуктуации приводит к некоторому разбросу физических величин вокруг средних значений [177] и тем самым вызывает некоторое размытие ФП.

Одна из первых попыток рассматривать наличие РФП как результат проявления флуктуаций дается в работе [178]. Вводится понятие фазовой флуктуации и в соответствии с этим свободная энергия записывается

$$F_2 = F_1 + \iiint (f_2 - f_1) \rho(x, y, z) \varphi(x, y, z) dx dy dz, \quad (3.33)$$

где F_1 и F_2 - свободная энергия первой и второй фазы, f_1 и f_2 - их химические потенциалы, ρ - плотность. Величина φ характеризует флуктуацию: она равна нулю в точках, где находится первая фаза и равна единице, если в точке находится вторая фаза. Так как химический потенциал характеризует фазу, то вынося из интеграла $\Delta f = f_2 - f_1$, получаем

$$F_2 = F_1 + \Delta f m = F_1 + \Delta F \eta, \quad (3.34)$$

где $\eta = \frac{m}{M}$ (m - масса второй фазы, M - масса всей системы), а $\Delta F = (\Delta f) M$. Выражение (3.34) по своей форме не отличается от термодинамического потенциала (3.12), если η рассматривать как функцию включения. Следовательно, из выражения (3.33) можно получить статистическую интерпретацию этой функции. На основе выражения (3.33) в работе [178] получено поведение теплоемкости в РФП. Подобные результаты получены также в работе [149], предполагая, что в высокотемпературной модификации образуются небольшие агрегаты молекул со структурой низкотемпературной фазы. Ве-

роятность различных состояний есть функция от числа агрегатов; в равновесии вероятность максимальна. Эти идеи в наиболее совершенном виде дальше были развиты в работах Френкеля [150, 172, 173] и теперь известны как модель гетерофазных флуктуаций. С этими работами связаны исследования по теории кластеров [148], которая также рассматривает РФП.

Дальнейшее развитие идеи о статистическом подходе к процессам плавления получили также в работах [179-180], где рассматривается аномальная часть теплоемкости и коэффициента термического расширения и делается вывод о наличии "структурного кванта" - минимального атомного комплекса, образующего новую фазу в старой. Аналогичные предположения высказаны и в работах [123, 181].

Весьма многосторонние исследования влияния флуктуаций при плавлении даны в работах Уббелоде [44, 120, 182].

В ряде работ рассмотрена роль флуктуаций при РФП в сегнетоэлектриках [95-97, 136, 145, 153, 183, 184]. Появление фазовых флуктуаций вблизи сегнетоэлектрического ФП можно ожидать с гораздо большей вероятностью, чем при рассмотрении эффектов предплавления [185]. Используя для BaTiO_3 данные о температуре Кюри T_K , удельной теплоемкости C и энергии перехода Q , легко подсчитать, что относительная флуктуация энергии $(kT^2C)^{1/2} Q^{-1}$ в объеме 10^{-18} см^3 (область Кенцига) при сегнетоэлектрическом ФП составляет около 0,5, т.е. весьма ощутимую величину [186]. В работах [95, 136, 153, 183] размытие сегнетоэлектрического ФП связывается с наличием флуктуаций состава в объемах областей Кенцига. Если допустить, что флуктуации состава в каждой из областей обуславливают свою "локальную" температуру Кюри и ФП в них происходит независимо от состояния соседних областей, то можно в ряде случаев объяснить размытие ФП. В простейших случаях функция распределения областей Кенцига по температуре имеет вид [136]

$$\varphi(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} \exp \left[- \frac{(\theta - \tau_0)^2}{2\sigma^2} \right], \quad (3.35)$$

где δ и T_0 - локальная и средняя температуры Кюри, соответственно, а ξ - параметр, определяющий степень размытия. Несколько иной, более общий подход к анализу причин размытия сегнетоэлектрических ФП дается в работах [95-57, 136, 145, 154, 183, 184], где основная роль отводится универсальному механизму тепловых флуктуаций в объемах областей Кенцига, независимо от наличия или отсутствия флуктуации состава.

Роль флуктуации состава рассматривалась также для объяснения наличия "хвостов" намагниченности в ферромагнетиках, связанных с РФП [46, 187]. Распределение ферромагнитных точек Кюри в областях, неоднородных по составу, также как в работе [136], предполагалось гауссовским.

Другое направление статистического формализма РФП связано со статистической интерпретацией функции включения, которая может быть рассмотрена как функция распределения ЭП, например, областей Кенцига по температурам или другим свойствам. Если вся система имеет объем V , а в объеме v появляется новая фаза, то отношение

$$w(\tau) = \frac{v}{V} = \frac{n}{N}(\tau) = \eta(\tau) \quad (3.36)$$

можно рассматривать как вероятность появления новой фазы или как функцию распределения ЭП по температурам вблизи точки ФП. Отсюда статистическая интерпретация функции включения (3.7) как среднего числа ЭП, переходящих в новую фазу. Анализ общих свойств функции распределения дает определенную информацию о характере РФП (см., например, [188]).

Основы статистического формализма РФП тесно связаны со статистикой и термодинамикой зародышей новых фаз. Теоретическому и экспериментальному исследованию процессов образования новых фаз и связанных с ними метастабильных состояний посвящено большое число работ, обширнейший список которых приведен в ряде книг, обзоров и сборников [189-204]. Подавляющее большинство этих работ содержит об- суждение кинетики ФП, но все они обязательно включают в

себя статистику и термодинамику процесса, используемую обычно для оценки работы образования зародыша и его величины.

Фольмером было дано два определения зародыша новой фазы [205]. Согласно первому из них, зародышем называется область новой фазы, находящаяся в химическом равновесии со средой. Второе определение, данное Фольмером, связывает понятие зародыша с максимальной работой его образования из молекул старой фазы. Оба определения станут вполне эквивалентными, если зародышем считать минимальное скопление новой фазы, находящееся в равновесии со средой [1, 189]. Из определения Фольмера, принятого большинством, следует, что под зародышем обычно понимают новообразование определенного (критического) размера. Однако часть авторов вслед за Я.И.Френкелем [150] использует этот термин в более широком смысле, понимая под зародышем любое, не обязательно равновесное, образование области новой фазы. Тот же термин используется иногда и для обозначения областей новых фаз, еще не достигших критического размера [206].

Исследования 50-х годов в области статистики и термодинамики микрогетерогенных систем показали, что несмотря на качественное согласие с опытом [196, 207-210], кинетика ФП включает в себя ряд неоправданно грубых допущений, не учитывающих особенностей таких малых объектов, какими являются зародыши новых фаз. Неправильность отождествления свойств зародыша со свойствами макроскопической фазы, как это обычно делается, уже давно была отмечена рядом авторов, в том числе Я.И.Френкелем [150], продолжавшим однако считать постоянными поверхностные энергии и плотность зародыша. После получения строгих формул, описывающих зависимость поверхностного натяжения от величины зародыша [211], были предприняты попытки [196, 208] учесть эту зависимость в кинетическом уравнении Беккера-Дёринга [204]. Однако полученный результат оказался в худшем согласии с опытом, чем первоначальное уравнение,

что побудило ряд авторов [195, 197, 212] отказаться от учета этих поправок. Односторонний учет зависимости поверхностного натяжения от кривизны поверхности в уравнениях, основанных на постоянстве этой величины, может вызвать не улучшение, а даже ухудшение [213]. Для получения правильного результата необходим последовательный пересмотр всей теории с учетом зависимости не только поверхностного натяжения, но и других термодинамических параметров от величины зародыша. Таким образом, одной из задач статистического образования новых фаз является получение строгих соотношений, характеризующих равновесные свойства малых объектов - зародышей. Другой задачей является более тщательный учет физических условий протекания ФП при вычислении работы образования зародыша. Классические результаты Гиббса [214] строго справедливы лишь для бесконечно большой системы, когда ^{условия} протекания ФП не имеют значения. При применении к реальным, конечным системам этот результат становится приближенным, и необходимо учитывать поправки [201]. Образование зародышей при различных условиях подробно рассмотрено в работе [201].

Существенную роль в статистике образования зародышей имеет поверхностная энергия. В силу того, что согласно модели ЭП система вблизи точки ФП приходит в сильно дисперсированное состояние, величина поверхности соприкосновения фаз быстро возрастает и, следовательно, увеличивается роль поверхностной энергии. Именно последняя определяет размеры ЭП. Доля энергии системы, локализованная на поверхности & соприкосновения фаз U_s равна

$$U_s = \alpha \zeta,$$

где α - поверхностная энергия. Если вероятность найти первую фазу в данном месте равна w_1 , а вторую - соответственно, w_2 , то вероятность образования поверхности раздела в модели элементарных подсистем равна

$$w_3 = w_1 w_2.$$

Так как вероятности w_1 и w_2 весьма просто связаны с функцией включения:

$$w_2 = \frac{\bar{n}}{N} = \eta, \quad w_1 = 1 - \frac{\bar{n}}{N} = 1 - \eta, \quad (3.37)$$

где \bar{n} - среднее число ЭП в новой фазе, то, предполагая α постоянным, получаем

$$U_s = 4 \alpha_0 \alpha \eta(T) [1 - \eta(T)] = \text{const } \eta(T) [1 - \eta(T)],$$

где α_0 - площадь фазовой поверхности в точке ФП. Используя выражение для функции включения (3.21), легко убедиться, что U_s максимальна в окрестности РФП (рис. 12).

Поэтому пренебрючь поверхностными эффектами, как это сделано, например, в работах [96, 97, 169], вообще говоря, нельзя. Более корректными в этой отношении следует считать, например, работы [147, 150].

С учетом поверхностной энергии полную внутреннюю энергию U системы в рамках модели ЭП можно представить как

$$U = \epsilon_1(N - n) + \epsilon_2 n + 4 \alpha \alpha_0 \frac{\bar{n}}{N} (1 - \frac{\bar{n}}{N}) = U_1 + N q \eta + 4 \alpha \alpha_0 \eta (1 - \eta), \quad (3.38)$$

где ϵ_i ($i = 1, 2$) энергии ЭП в первой и второй фазе, соответственно. Свободная энергия системы в приближении самосогласованного поля с учетом статистики Больцмана для возможных распределений ЭП равна

$$F = U - kTN [\eta \ln \eta + (1 - \eta) \ln (1 - \eta)].$$

Отсюда, используя условия минимума, получаем трансцендентное уравнение для зародившей новой фазы:

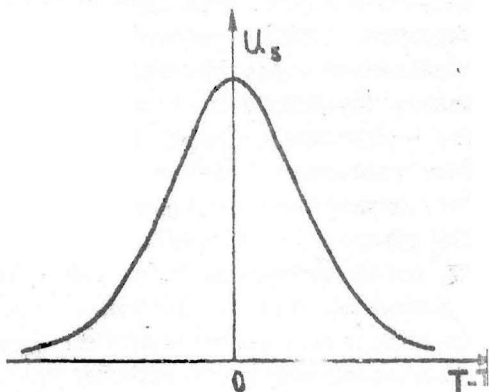


Рис. 12. Энергия системы, локализованная на фазовой поверхности.

$$(Nq + 4\alpha\epsilon_0) - 8\alpha\epsilon_0\eta - kTN \ln \frac{\eta}{1-\eta} = 0,$$

или

$$\eta = \frac{1}{1 + \exp \left\{ \frac{-q + 4\alpha\epsilon'_0(1-2\eta)}{kT} \right\}}, \quad (3.39)$$

где $\epsilon'_0 = \frac{\epsilon_0}{N}$. Пренебрегая поверхностной энергией в формуле (3.39), получаем функцию включения η , данную в работах [96, 97]. С другой стороны, рассматривая наличие поверхностной энергии как результат взаимодействия ЭП, из формулы (3.39) получаем результат работы [215].

Своеобразную роль в статистическом формализме РФП занимает модель Изинга [143, 144, 151, 152]. Этот подход позволяет в самом элементарном виде учесть взаимодействие ЭП (в первом приближении ближайших соседей), кроме того, исследования с помощью модели Изинга весьма всесторонне рассмотрены в обзорах (см., например, работы [2, 3, 6]). Поэтому применение идеи модели Изинга может оказаться весьма плодотворным. В этом отношении интересно отметить достижения в области физики полимеров. Внутримолекулярные ФП в полимерах и биополимерах вызвали большой интерес среди фи-

Таблица I

Аналогия между моделями элементарных подсистем и решеточного газа

| Модель элементарных подсистем | Модель решеточного газа |
|---|--|
| Полное число элементарных подсистем N | Полное число узлов решетки N |
| Число элементарных подсистем во второй фазе n | число частиц n |
| Функция включения $\eta(\tau) = \frac{n}{N}(\tau)$ | Плотность $\zeta(\tau) = \frac{n}{N}(\tau)$ |
| $w_i = \begin{cases} +1, & \text{ЭП во II фазе;} \\ 0, & \text{ЭП в I фазе;} \end{cases}$ | $w_i = \begin{cases} +1, & \text{узел занят;} \\ 0, & \text{узел пустой;} \end{cases}$ |

виков, особенно теоретиков. Так как молекулы полимеров являются линейными, то следовательно и внутримолекулярные ФП можно рассматривать как кооперативные явления в одномерных системах. Одномерная модель Изинга, оказавшаяся неадекватной для описания ферромагнетизма, в этом случае дала неожиданно хорошие результаты [143, 216].

Явная аналогия между моделями ЭП и моделью решетки Изинга на примере решеточного газа (см., например, работы [217, 218]) показана в таблице I. Это сразу дает возможность использовать результаты теории модели Изинга. Так, например, для функции включения (см., например, стр. 82 работы [3]) получаем

$$2z - 1 = th \frac{\beta z + q}{kT}$$

или

$$z(T) = \frac{1}{1 + \exp \left[-\frac{\beta z + q}{kT} \right]} \quad (3.40)$$

где β - постоянная взаимодействия. Выражение (3.40) по своей структуре аналогично формуле (3.39). Выражение (3.40) также эквивалентно формуле работы [215], а подставляя $\beta = 0$ - результату работы [96].

IV Поведение физических величин в области размытого фазового перехода

Основная задача, стоящая перед теорией РФП, заключается в описании поведения различных физических величин в области ФП. Для этой цели в настоящее время в основном используются модельные представления с учетом как термодинамических, так и статистических аспектов теории РФП. При термодинамическом подходе предполагается, что характер поведения любых физических величин полностью определяется характером поведения функции включения [154]. При статистическом описании главную роль играет функция распределения ЭП по некоторым свойствам. Такой разброс получается благодаря флуктуациям и неоднородностям физического состояния

вещества.

Далее рассмотрено поведение основных физических величин согласно теории РФП, а также соответствие этих результатов с экспериментальными данными.

Т е п л о е м к о с т ь . Теоретический поведение аномальной части теплоемкости, связанное с наличием РФП, рассматривалось в ряде работ [32, 96, 97, 147, 152, 157, 173, 178-180, 219-222]. Большая часть этих работ связана с РФП в сегнетоэлектриках [154, 96, 97, 220, 221, 147] и процессами плавления [173, 178-180, 219]. В [173] получено выражение для дополнительной теплоемкости при предплавлении кристалла. В [157, 173, 179, 180, 219] на основе дальнейшего развития идей Броди получена аномальная часть теплоемкости при плавлении:

$$C_d(T) = \frac{hQ}{kT^2} \left[\frac{1}{x^2} - \frac{1}{2(chx - 1)} \right], \quad (4.1)$$

где h - постоянная ("структурный" квант), Q - теплота перехода, $x = h(\psi_2 - \psi_1) / kT$, (ψ_2 и ψ_1 - химические потенциалы жидкой и твердой фазы, соответственно). Применение формулы (4.1) к некоторым металлам (олово, цинк, кадмий) дало весьма удовлетворительное совпадение с экспериментом [35, 157, 179, 180].

В работе [222] предлагается приближенное выражение для аномальной теплоемкости

$$C_d(T) = \Delta C_{am} \exp \left\{ - \frac{T \Delta C_{am}^2 (T - T_0)^2}{Q^2} \right\}, \quad (4.2)$$

где ΔC_{am} - максимальное значение аномальной теплоемкости в точке ФП при $T = T_0$. Оказывается, что выражение (4.2) хорошо соответствует экспериментальным данным, например, для дихлорэтана. Кроме того, формула (4.2) дает хорошее совпадение с теоретическими результатами, полученными на основе модели Изинга для переходов в веществах $(NH_4)_2 Si F_6$, CH_4 , $KH_2 AsO_4$, $Ag_2 H_3 JO_6$, $KH_2 PO_4$, $NH_4 Cl$.

Для объяснения поведения теплоемкости в сегнетоэлектриках на основе модели областей Кенцига используется формула [96, 97, 154, 220, 221]

$$C_a(T) = \frac{Q_0^2 v_k}{2kT_0^2} \frac{1}{\operatorname{ch} y + 1}, \quad y = \frac{Q(T_0 - T)v_k}{kT_0^2}, \quad (4.3)$$

где v_k - средний объем области Кенцига. Формула (4.3) применялась для анализа особенностей РФП в сегнетозлектриках типа перовскита, например, BaTiO_3 . Исходя из общей теории гетерофазных флуктуации с учетом поверхностной энергии, выражение для теплоемкости дается также в [147].

Термическое расширение. Выражения для аномальной части коэффициента термического расширения в области РФП приведены в работах [147, 156, 179, 173, 180, 223, 224]. В случае РФП в сегнетозлектриках используется формула [184, 223, 224], полученная в рамках модели областей Кенцига:

$$\alpha_a(T) = \frac{\Delta v_k}{v_k} \frac{Q v_k}{2kT_0^2} \frac{1}{\operatorname{ch} y + 1}, \quad (4.4)$$

где Δv_k - изменение объема области Кенцига при ФП, а остальные обозначения те же, что в формуле (4.3). Формула (4.4) использовалась при описании кривых $\alpha_a(T)$ для сегнетозлектриков PbZrO_3 , BaTiO_3 и твердых сегнетозлектрических растворов BaTiO_3 - PbTiO_3 , PbTiO_3 - SrTiO_3 и, было найдено весьма хорошее совпадение [184, 223, 224]. Выражение для $\alpha_a(T)$ в случае сегнетозлектриков дано также в [147].

Теплопроводность. Поведение теплопроводности в области РФП мало исследовано. Это частично объясняется экспериментальными трудностями. В [225] на основе модели областей Кенцига сделана попытка дать теоретическое объяснение поведению коэффициента теплопроводности $\alpha_a(T)$ для сегнетозлектриков в случае РФП:

$$\alpha_a(T) = \text{const} \left(\frac{T_0}{T} \right)^2 \frac{\exp \left[\frac{1}{3} A \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]}{\operatorname{ch} \left[A \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right] + 1}, \quad (4.5)$$

где $A = \frac{v_k P_3^2}{2kC_w}$ (P_3 - спонтанная поляризация, C_w - постоянная Кюри-Вейсса). Кривая (4.5) имеет максимум при температуре $T = T_0$, а степень размытия определяется величинами A и T_0 . Качественно такое поведение согласуется с экспери

ментальными данными [83]. Возможно, что некоторые теоретические результаты для теплопроводности в случае РФП могут быть получены, используя идеи проблемы Стефана [226], где накоплен богатый опыт по вопросам распространения тепла в средах с изменяющимся фазовым состоянием, что именно имеет место в случае РФП.

Поляризация и намагничённость. Теоретические исследования здесь связаны с учетом флуктуаций поляризации (намагниченности). Это весьма существенно для объяснения наличия "хвостов" поляризации (намагниченности).

Вопрос о флуктуациях поляризации в сегнетоэлектриках вблизи точки ФП второго рода впервые был рассмотрен Гинзбургом [227]. Для средней квадратичной флуктуации ΔP^2 в объеме Δv получается

$$\overline{\Delta P^2} = \frac{kT}{2\alpha_0(T-\theta)\Delta v}, \quad (4.6)$$

где α_0 связано с разложением Ландау для термодинамического потенциала, а θ - температура ФП второго рода. При приближении к точке ФП флуктуации поляризации неограниченно возрастают, что приводит к сильному рассеянию света и рентгеновских лучей [174, 228, 229]. Эти флуктуации были также измерены экспериментально [230]. Некоторым вопросам флуктуаций посвящены работы [231, 232].

Более строгий учет флуктуаций поляризации дан в [16], где, учитывая энергич-корреляции $\alpha (\nabla P)^2$ в разложении термодинамического потенциала, получено

$$\overline{\Delta P^2} = \frac{kT}{4\pi\alpha d} = \frac{kT}{8\pi\alpha} \sqrt{\frac{2d}{\alpha}}$$

Здесь d - период решетки. В [16] показано, что особенности различных ФП второго рода могут быть объяснены разным соотношением между объемной и корреляционной энергиями, т.е. большей или меньшей ролью флуктуаций.

Поведение спонтанной поляризации P_s в области РФП для сегнетоэлектриков можно выразить через функцию включения:

$$P_s = N p_0 (1 - \eta), \quad (4.7)$$

где N - число ЭП в единице объема, а p_0 - дипольный момент одной ЭП. Выражение (4.7) объясняет поведение хвостов поляризации. На рис.4 показано поведение P_s согласно этой формуле для сегнетоэлектрика KN_2PO_4 [98].

Флуктуации поляризации и флуктуации концентрации состава в рамках модели области Кенцига подробно рассмотрены в [154, 96, 97, 233, 136]. Поляризация вблизи точки ФП, полученная, например, с учетом флуктуаций состава, приводящих к РФП, имеет вид [136]

$$p^2(t) = \frac{\alpha_0 \psi}{2\beta\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{t^2}{\psi^2}\right) + \frac{\alpha_0 t}{2\beta} \left[1 - \Phi\left(\frac{\sqrt{2}}{\psi} t\right)\right], \quad (4.8)$$

где $t = T - T_0$, α_0 и β - коэффициенты разложения Ландау,

$\Phi\left(\frac{\sqrt{2}}{\psi} t\right)$ - интеграл
сшибок от соответствующего аргумента. Параметр ψ характеризует степень размытия ФП (рис.13). Это дает возможность

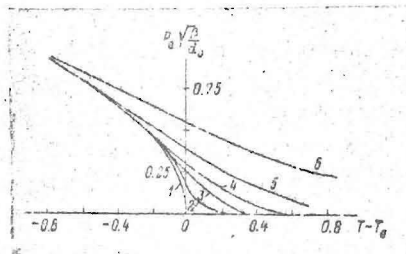


Рис.13. Зависимость спонтанной поляризации от температуры [136].

возможность объяснить хвосты поляризации в сегнетоэлектриках с РФП [71, 75, 76]. Аналогичные результаты получены в случае учета термических флуктуаций [233], что важно для объяснения хвоста поляризации (см., например, [98]) также.

Почти все сказанное о флуктуациях поляризации можно отнести и к флуктуациям намагниченности. Эти флуктуации на основе общей теории ФП второго рода рассмотрены в

[17, 234, 235], где были получены выражения типа (4.6). Флуктуации структурных неоднородностей, приводящие к РФП с характерным хвостом намагниченности, обсуждаются в [46, 187, 215], где для намагниченности получены выражения типа (4.8).

Диэлектрическая проницаемость. Теоретические вопросы поведения диэлектрической проницаемости в области РФП с учетом флуктуаций обсуждались в работах [96, 97, 136, 154, 233, 147, 237, 241]. Основные задачи, стоящие здесь перед теорией РФП - объяснение резкости кривых $\epsilon(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$, поведения диэлектрической дисперсии [95, 238, 239, 242] и возможных отклонений от закона Кюри-Вейсса [147, 240, 241]. В [136, 233] показано, что статистическая диэлектрическая проницаемость с учетом термических флуктуаций или флуктуаций состава равна

$$\epsilon(t) = \frac{2T}{\alpha_0(T-T_0) + 3\beta P^2(t)} \quad (4.9)$$

с учетом формулы (4.8), или

$$\frac{1}{\epsilon}(t) = \frac{3\alpha v}{4T\gamma v} \exp\left(-\frac{t^2}{\gamma^2}\right) - \frac{1}{4}\alpha_0 t \left[1 + 3\Phi\left(\frac{\sqrt{2}}{\gamma} t\right)\right] \quad (4.10)$$

Вид кривой $\epsilon(T)$ согласно формуле (4.9) показан на рис. 14. Ввиду учета флуктуаций "закон двойки" Гинзбурга [243] для РФП в сегнетоэлектриках не имеет места. В [238, 239] дано объяснение тому экспериментальному факту, что сегнетоэлектрикам с РФП характерна частотная дисперсия ϵ и максимумы кривых $\epsilon(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ с увеличением частоты сдвигаются в сторону более высоких температур. Работа [240] посвящена попытке объяснить наблюдаемые отклонения от закона Кюри-Вейсса для ряда сегнетоэлектриков с РФП ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$), твердые растворы $\text{PbMg}_{1/3}\text{NbO}_3$ - $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и $\text{PbMg}_{1/3}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$ - $\text{PbFe}_{1/3}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$. Экспериментальные исследования дают квадратичную зависимость

$$\frac{1}{\epsilon} = A + B(T-T_0)^2, \quad (4.11)$$

где A и B - постоянные. По мнению авторов [240] возможно, что подобный вид зависимости от температуры свойственен всем сегнетоэлектрикам с РФП. Теоретическое объяснение

формула (4.11) можно дать основываясь на флуктуациях состава [136, 153]. Используя формулу (3.35) для распределения ЭП, получается

$$\frac{1}{\epsilon} = A \exp \left\{ \frac{(T - T_0)^2}{\phi} \right\}, \quad (4.12)$$

что после разложения в ряд с учетом первых членов дает выражение (4.11).

Работы [147, 237, 241] посвящены расчету дополнительной части ϵ , связанной с образованием зародышей, исходя из гетерофазных флуктуаций и модели областей Кендига. Как и следовало ожидать, эта поправка может играть существенную роль только вблизи точки ФП.

В [242] независимо от конкретного механизма образования зародышей проведена попытка с единых позиций объяснить различные аспекты динамической поляризации типа BaTiO_3 как в сегнето-, так и в параэлектрической фазе.

Электрическое сопротивление В [33] было показано, что электрическое сопротивление при переходе свинца в сверхпроводящее состояние существенно меняется в весьма узком, но все же конечном интервале температур. Это можно рассматривать как РФП, а сопротивление R с учетом функции включения (3.7) может быть представлено в виде

$$\frac{R}{R_0} = \frac{1}{1 + \exp(-\alpha_0 \Delta T)}, \quad (4.13)$$

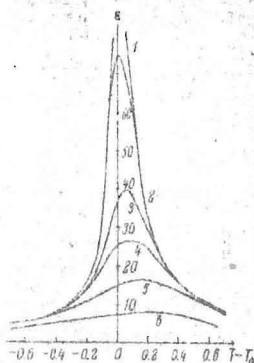


Рис. 14. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры [136].

где $\Delta T = T - T_0$, α и R_0 - постоянные. Формула (4.13) дает хорошее совпадение с экспериментальными данными [33] (рис.15).

Аналогичная формула имеет место для изменения количества массы m нормальной фазы при ФП в сверхпроводящее состояние:

$$\frac{m}{M} = \frac{1}{1 + \exp(-\alpha_0 \Delta T)}, \quad (4.14)$$

где M - постоянная, равная полной массе. Эта формула также дает хорошее согласие с экспериментом [32] (рис.16).

В работе [46] рассматривается гальваномангнитный эффект в никеле с добавками в области РФП. Предполагается, что образовавшиеся неоднородности подчиняются гауссовскому распределению по температурам Кюри (рис.2).

П о г л о щ е н и е
у л ь т р а з в у к а . Вопросы поглощения ультразвука при учете флуктуаций в области ФП рассматривались в [244-247]. Экспериментально наблюдаемую аномалию поглощения можно отнести на счет двух механизмов поглощения: релаксационного и флуктуационного. Релаксационное поглощение описывается известным соотношением Ландау-Халатникова [248]. В непосредственной близости к точке ФП появляется флуктуационное поглощение, обусловленное взаимодействием звуковой волны с пространственно-неоднородными тепловыми флуктуациями поляризации [244]. Оба механизма дают различный вклад в экспериментально наблюдаемое поглощение. Изучая анизотропию поглощения в одноосных сегнетоэлектриках, можно разделить релаксационный и флуктуационный механизмы поглощения, а в определенных направлениях можно наблюдать флуктуационное поглощение в чистом

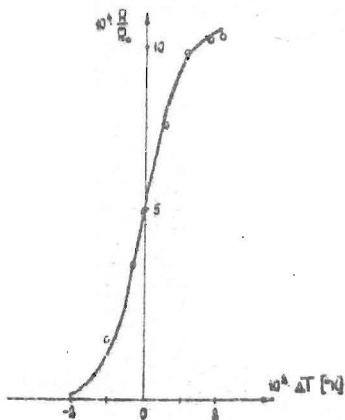


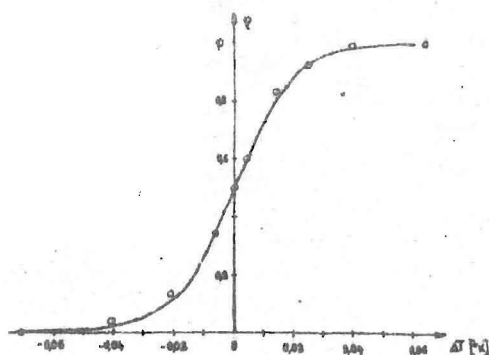
Рис.15. Электрическое сопротивление свинца при ФП в сверхпроводящее состояние, снятое экспериментально [33] и рассчитанное (сплошная линия) по формуле (4.13)

виде [246].

В случае сильно размытых ФП в рамках модели элементарных подсистем весьма перспективным может оказаться применение формулы Винера [249] и общей теории затухания упругих колебаний в двухфазных смесях (см., например, [250]).

Пьезомодули и упругие податливости. Попытка рассмотреть эти характеристики с учетом зародившейся новой фазы дается в [147, 237], где приведены пьезомодули d_{31} , d_{33} , d_{15} , упругие податливости S_{ijkl} вблизи тетрагонально-кубического ФП. Температурный ход этих величин в области РФП качественно согласуется с экспериментальными данными [251], свидетельствующими о наличии "хвостов" пьезомодулей и упругих податливостей.

Пирозлектрическая постоянная. В ряде случаев пирозэффект наблюдается выше температуры ФП



(см., например, [13]), что свидетельствует о некотором размытии ФП. Пирозлектрическую постоянную χ_p для РФП можно получить, используя формулу (4.7), откуда

$$\chi_p = \frac{dP_3}{dT} = -Np_0 \frac{dz}{dT} \quad (4.15)$$

Рис. 16. Количество нормальной фазы в зависимости от температуры при ФП свинца в сверхпроводящее состояние по данным [32] и рассчитанное (сплошная линия) по формуле (4.14).

Обычно пирозлектрическая постоянная состоит из нескольких компонент, однако, если ФП сильно

размыт, то можно ожидать, что формула (4.15) описывает основной вклад. Соответствие формулы (4.15) экспериментальным

данным [100] для сегнетоэлектрика-полупроводника с явно сильным размытым ФП (интервал размытия около 50°) показано на рисунке 5.

Э ф ф е к т М е с с б а у э р а . Согласно теоретическим расчетам [252], вероятность этого эффекта вблизи сегнетоэлектрической точки Кюри должна уменьшаться благодаря возбуждению фононов с малой энергией. В [91-93] исследована температурная зависимость эффекта Мессбауэра в твердых растворах $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$, обогащенных изотопом Sn [119], и показано, что вероятность эффекта имеет минимум вблизи ФП. Оказалось также, что в твердых растворах с достаточно большим содержанием $BaSnO_3$ минимум лежит при более низкой температуре, чем максимум диэлектрической проницаемости. Это объясняется тем, что при этих концентрациях твердого раствора ФП размывается и температуры Кюри микрообластей, обогащенных Sn, ниже чем средняя температура Кюри твердого раствора. Следует, однако, отметить, что минимум эффекта Мессбауэра на Sn [119] в некоторых работах (см., например, [253]) не был обнаружен.

Попытка дать объяснение размытию вероятности эффекта Мессбауэра приведена в работах [254, 255], согласно которым температурная кривая вероятности эффекта в области ФП имеет точку перегиба.

Динамические явления . Размытие ФП сказывается на целом ряде динамических характеристик вещества, например, на процессе переполаризации, релаксации, гистерезиса и т.д. Эти вопросы для РФП мало исследованы; имеющиеся работы относятся в основном к сегнетоэлектрикам.

В [237, 256], основываясь на возможности флуктуативного возникновения зародышей переполаризации [257], рассматривается теория переполаризации однодоменных монокристаллов $BaTiO_3$. С учетом роли зародышей вычислено значение коэрцитивного поля, получена аналитическая зависимость от поля поляризации и дифференциальной диэлектрической проницаемости, а также оценена поверхностная энергия зародышей.

Возможно, что некоторую информацию о процессе переполаризации в случае РФП удастся получить при изучении эффекта Баркгаузена в сегнетоэлектриках [258, 259]. Установлено, что скачки переполаризации происходят не только в момент переключения поля, но и в течение значительного времени после переключения, т.е. уже при неизменном значении внешнего поля. Это свидетельствует о наличии в сегнетоэлектриках вязкостного явления, аналогичного явлению магнитной вязкости и сверхвязкости в ферромагнетиках [260].

Исследованию особенностей и механизма процесса релаксации посвящены работы [261, 262]. В [261] обобщен релаксационный механизм Ландау-Халатникова на случаи РФП с учетом как термических флуктуации, так и флуктуации состава, исходя из представлений и модели областей Кенцига. Дальше идеи этой модели для описания релаксации развиты в [262], где оценено, например, воздействие внешнего электрического поля на время релаксации.

Используя теорию электрической релаксации в неоднородных диэлектриках [263], можно получить некоторые результаты для РФП в рамках модели ЭН.

У. Методы расчета элементарных подсистем в размытых фазовых переходах

Размеры ЭП имеют существенное значение для объяснения характера РФП. Чем меньше они, тем больше разброс локальных значений физических величин и, следовательно, больше размыт соответствующий ФП. С ростом объема ЭП ФП становится все менее и менее размытым и, наконец, когда этот объем равен объему V рассматриваемой системы, как это полагается в классической термодинамике, ФП становится идеально четким.

Наиболее ценную информацию о размерах ЭП, конечно, может дать только прямое наблюдение, например, рентгенографическое. К сожалению, таких исследований пока крайне

мало. В большинстве случаев приходится пользоваться косвенными методами расчета.

Не все физические величины одинаково чувствительны к размерам элементарных подсистем. Поэтому желательно использовать именно такие величины, которые максимально чувствительны к объему ЭП. Это, например, имеет место для величин, выражающихся через производные функции включения (аномальная часть теплоемкости, коэффициента термического расширения и т.д.).

Все методы расчета ЭП в РФП можно условно разбить на три группы. Первая группа основывается на использовании прямых экспериментальных данных и их сравнении с результатами конкретных модельных представлений. В этом случае решается обратная задача определенной модели; если прямая задача состоит в том, что, исходя из модели, следует объяснить наличие РФП, то решение обратной задачи: основываясь на экспериментально наблюдаемом развитии ФП, получить информацию о величине ЭП. Такой метод использовался в [35, 157] для нахождения ЭП при кристаллизации и плавлении цинка, олова и кадмия, основываясь на экспериментальных данных теплоемкости и коэффициента термического расширения.

Наиболее систематично этот метод использован в работах [220, 221, 223, 224, 264] для расчета объема областей Кенцига в сегнетоэлектриках.

На основе аномальной теплоемкости сегнетоэлектриков можно дать три метода [220, 221, 264] для определения среднего объема области Кенцига v_k : 1) из максимального значения теплоемкости $C_{a \max}$ в точке ФП

$$v_k = \frac{4 \kappa T_0^2 C_{a \max}}{Q^2}, \quad (5.1)$$

2) из полуширины кривой теплоемкости - интервала температуры ΔT^* , в котором аномальная часть теплоемкости уменьшается вдвое по сравнению с $C_{a \max}$

$$v_k = 2,43 \cdot 10^{-16} \frac{T_0^2}{\Delta T^* Q} \quad (5.2)$$

и, наконец, 3) из функции распределения $\frac{n}{N}(T)$, которая получается интегрированием кривой теплоемкости,

$$v_k(T) = \frac{\kappa T_0^2}{Q \Delta T} \ln \left[\frac{N}{n}(T) - 1 \right]. \quad (5.3)$$

Последняя формула дает возможность получить температурную зависимость v_k , т.е. получить кривую $v_k(T)$. Используя имеющиеся экспериментальные данные для $BaTiO_3$ - типичного представителя сегнетоэлектриков со структурой перовскита, формулы (5.1), (5.2) и (5.3) дают примерно одни и те же результаты для v_k ($10^{-19} + 10^{-18}$ см³). Это весьма хорошо совпадает с рентгенографическими наблюдениями Кенцига [121]. Примерно такой же порядок для v_k получен недавно [264] и для твердого раствора $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$.

Используя аномалии термического расширения, в [223, 224, 264] рассмотрен метод определения объема области Кенцига.

В [147], используя модель гетерофазных флуктуаций и аномальное поведение теплоемкости, получено число ячеек g в зародыше. Для $BaTiO_3$ в случае кубико-тетрагонального ФП получается $g_0 = 2,2 \cdot 10^3$, что дает $v_k = 1,3 \cdot 10^{-19}$ см³.

Некоторые возможности получить значения v_k , используя теорию флуктуаций, в частности, результаты Фрелиха [265] для линейных диэлектриков, обсуждаются в работе [186]. Оценка для $BaTiO_3$ дает $v_k \approx 10^{-19}$ см³.

Вторая группа методов расчета размеров ЭП связана с энергетическим балансом зародышей новой фазы. Эти вопросы весьма подробно рассмотрены в кристаллографии, металлофизике и других разделах физики, и им посвящена обширная литература [189-204]. С учетом поверхности, полная свободная энергия для сферических зародышей равна

$$F(r) = \frac{4\pi}{3} \Delta f r^3 + 4\pi \alpha r^2, \quad (5.4)$$

где r - радиус зародыша, Δf и α - плотность объемной и поверхностной энергии. Критический размер r_c определяется

из минимума свободной энергии, что дает

$$r_2 = - \frac{2\alpha}{\Delta f} \quad (5.5)$$

Для среднего радиуса r ЭП должно соблюдаться условие $r \gg r_2$. Таким образом, энергетика зародышей может быть использована для оценки величины ЭП, если известны α и Δf . Последнее вызывает ограничение для применения этого метода, так как часто нет сведений о поверхностной энергии. Если в качестве примера рассматривать сегнетоэлектрик-полупроводник Sb_2S_3 , для которого $\Delta f = 7 \cdot 10^7$ эрг/см³ [39], $\alpha \geq 10$ эрг/см² [266], то $r_2 \sim 4 \cdot 10^{-7}$ см, а объем ЭП $v \gg 5 \cdot 10^{-19}$ см. Для $BaTiO_3$ величины Δf и α такого же порядка [13], поэтому и оценка для объема области Кенцига такая же.

Выражение типа (5.5) может быть использовано и в случае зародышей несферической формы, с учетом деполаризующих полей и т.д. В сегнетоэлектриках образование зародышей впервые рассмотрено в работах [267, 268].

Третья группа методов расчета размеров ЭП связана с динамикой кристаллической решетки. Уже Борн [269] и Хутон [270] пытались получить субструктуру кристалла, т.е. разбиение на блоки в рамках кристаллической решетки. ЭП является типичной задачей проблемы многих тел, в которой определяющую роль играют кооперативные явления. Поэтому для построения микроскопической теории, очевидно, будет необходимо кроме динамической теории учесть также флуктуации и корреляционные эффекты. Пока общие исследования в этой области отсутствуют, однако имеются попытки связать характеристики ЭП с геометрией, энергией и колебаниями в существующих кристаллических структурах [158, 271-176].

В работе [277] рассматривается возможность получить размеры областей Кенцига, исходя из экспериментально найденных значений изменения амплитуд колебаний ионов в кубических и тетрагональных фазах.

Кроме упомянутых здесь методов и приемов расчета ЭП имеется еще целый ряд рассуждений и оценок, основанных на конкретном характере проводимых экспериментов в самых

различных системах. Некоторое представление о размерах элементарных подсистем дает таблица 2.

Таблица 2

Элементарные подсистемы и их объемы в некоторых веществах

| Фазовый переход | Название элементарной подсистемы | Объем элементарной подсистемы в см ³ | Литература |
|---|----------------------------------|---|------------------------------|
| Сегнетоэлектрический ФП в титанате бария | Область Кенцига | $10^{-19} + 10^{-15}$ | 121, 184, 186, 220, 221, 277 |
| | Область гетерофазных флуктуаций | $\sim 10^{-19}$ | 147 |
| | Зародыш, эмбрий | $10^{-19} + 10^{-17}$ | 268 |
| Плавнение цинка, олова, кадмия | Структурный квант | $10^{-19} + 10^{-18}$ | 35, 157 |
| | | | 180 |
| Кристаллизация кадмия | Квант кристаллизации | $2,4 \cdot 10^{-18}$ | 35 |
| Плавнение и кристаллизация полимеров | Кристаллит | $10^{-18} + 10^{-15}$ | 278 |
| ФП в стали аустенит-мартенсит | Область когерентной перестройки | $\sim 10^{-18}$ | 158 |
| Полиморфное превращение в жидких кристаллах | "рой" | $10^{-19} + 10^{-17}$ | 279 |
| Полиморфное превращение в параазоксанизоле | Группа молекул | $10^{-19} + 10^{-18}$ | 280 |
| Сегнетоэлектрический ФП в сегнетовой соли | Субобласть | $\sim 10^{-12}$ | 120 |
| Структурный переход в гексафторсульфиде | Кристаллит | 10^{-15} | 152 |

У. Заключение

Таким образом, в настоящее время имеется целый ряд методов и подходов к исследованию проблемы РФП в конденсированных системах самого различного типа. Исследования в этой области быстро развиваются. Созданы простейшие модели, объясняющие РФП и дающие качественное и в некоторых случаях и количественное совпадение с экспериментальными данными. Разработаны основы термодинамической и статистической теории РФП с учетом различных флуктуационных процессов. Проблема РФП тесно связана с характером ФП в реальных системах, учитывая различные неоднородности, дефекты, конечные размеры и др. факторы. Результаты исследований имеют как теоретический, так и практический интерес для создания новых материалов.

В области дальнейших исследований РФП можно отметить следующие важные задачи: 1) Создание строгой общей теории РФП в реальных системах с учетом возможных видов неоднородностей. Эта задача, очевидно, частично связана с общей проблемой ФП в конденсированных системах. 2) Экспериментальное и теоретическое исследование характера РФП (или вообще ФП) в широком интервале различных параметров (температур, концентраций компонент, давлений, внешних полей и т.д.) с целью установить факторы, влияющие на степень развития данного ФП. 3) Комплексные исследования (теоретические и экспериментальные) поведения различных физических свойств и характеристик в области РФП с целью установления их взаимосвязи. 4) Выяснение связи между характером ФП (в частности РФП) и структурой вещества, используя для этой цели оптические, радиоспектроскопические, рентгеноструктурные, нейтронографические и другие методы.

Литература

1. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Статистическая физика. М., Изд-во "Наука", 1964.
2. М.Фишер, Природа критического состояния. М., Изд-во "Мир", 1968.
3. Р.Браут, Фазовые переходы. М., Изд-во "Мир", 1967.
4. М.Е.Тин, Introduction to Phase Transformations in Condensed Systems, New York-London, 1964.
5. H.S.Green, G.A.Hurst, Order-Disorder Phenomena, New York, 1964.
6. Е.И.Несио, Модель Изинга и фазовые переходы второго рода. Ставрополь, 1967.
7. Н.Н.Боголюбов, В.В.Толмачев, Д.В.Широков, Новый метод в теории сверхпроводимости. Изд-во АН СССР, 1958.
8. Дж.Бардин, Дж.Шриффер, Новое в изучении сверхпроводимости. М., ИЛ, 1962.
9. J.Schrieffer, Theory of Superconductivity, New York, 1964.
10. И.М.Халатников, Введение в теорию сверхтекучести, М., Изд-во "Наука", 1965.
11. В.Н.Кашеев, Термодинамика ферромагнетика вблизи точки Кюри. Рига, Изд-во "Зинатне", 1966.
12. В.Кенциг, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М., ИЛ, 1960.
13. Ф.Мона, Д.Шаране, Сегнетоэлектрические кристаллы. М., Изд-во "Мир", 1965.
14. В.Л.Гинзбург, УФН 77, 621 (1962).
15. В.Л.Гинзбург, УФН 38, 430 (1949).
16. В.Л.Гинзбург, ФТТ 2, 2031 (1960).
17. В.Л.Гинзбург, А.П.Леваник, ЖЭТФ 39, 192 (1960).
18. В.Л.Гинзбург, ЖЭТФ 19, 36 (1949).
19. П.Андерсон, Физика диэлектриков. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 290.

- W. Cochrane, Adv. Phys. 9, 387 (1960); 10, 401 (1961).
21. В. Вакс, А. Ларкин, С. Пикин, ЖЭТФ 51, 361 (1966).
22. А. П. Леваник, Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 879 (1965).
23. А. П. Леваник, ФТТ 5, 1776 (1963).
24. В. Л. Бонч-Бруевич, С. В. Тябликов, Метод функций Грина в статистической механике. М., Физматгиз, 1961.
25. А. А. Абрикозов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, Методы квантовой теории поля в статистической физике. М., Физматгиз, 1962.
26. А. В. Паташинский, В. Л. Покровский, ЖЭТФ 40, 994 (1964); 50, 439 (1966).
27. В. Л. Покровский, УФН 94, 127 (1968).
28. P. Ehrenfest, Comm. Leiden Suppl. 576 (1933).
29. P. Ehrenfest, Proc. Kon. Acad. Amst. 36, 153 (1933).
30. Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, составитель Р. Бойер, М., Изд-во "Мир", 1968.
31. K. E. Grew, Proc. Roy. Soc. 145, 509 (1934).
32. W. H. Keesom, J. A. Kok, Physica 1, 503, 595 (1934).
33. W. J. De Haas, J. E. De Voer, G. J. Van den Berg, Physica 1, 1115 (1934).
34. Г. М. Бартенев, ЖТФ 17, 1321 (1947).
35. К. Р. Хомяков, В. А. Холлер, С. А. Жванко, Вестн. Моск. ун-та, сер. физ.-мат. наук, 3, 41 (1952).
36. H. Cordes, A. Dittmar, Zv. Phys. Chem. 22, 158 (1959).
37. H. Blettner, W. Merz, Helv. Phys. Acta 21, 210 (1948).
38. К. Я. Борман, Б. А. Струков, С. А. Тараскин, В. Я. Фрицберг, Тез. докл. VI Всес. конф. по сегнетоэлектричеству, Рига, 1968.
39. T. Mori, H. Tamura, E. Sawaguchi, J. Phys. Soc. Jap. 20, 281 (1965).
40. Э. Л. Андроникашвили, Н. Г. Бакрадзе, Г. В. Маджагаладзе, Д. Р. Монаселидзе, Г. М. Мревлишвили, З. И. Чанчалашвили, Письма ЖЭТФ 8, 508 (1968).
41. G. Shirane, A. Takeda, J. Phys. Soc. Jap. 7, 1 (1952).
43. А. А. Греков, Е. Д. Рогач, Изв. высших уч. зав., сер. физика 9, 138 (1968).

44. А.Уббелоде, Плавнение и кристаллическая структура.
М., Изд-во "Мир", 1969.
45. В.Герлах, УФН 23, 368 (1940).
46. Я.Пачес, Чехосл. физ. журн. 7, 729 (1957).
47. В.Е.Евдокимов, ЖФХ 39, 2085 (1965).
48. R.C.Wayne, F.A.Smith, J.Phys.Chem.Solids 30, 183(1969).
49. R.Peierls, Proc. Roy. Soc. A 155, 613 (1936).
50. Л.Ландау, ЖЭТФ 7, 371 (1937).
51. L.Landau, Nature 141, 688 (1938).
52. L.Landau, Phys. Zs. Sowjet. 11, 129 (1937).
53. L.Landau, J.Phys.USSR 7 (3), 99 (1943).
54. Л.Д.Ландау, ЖЭТФ 13, 377 (1943).
55. А.Мешковский, А.Шальников, ЖЭТФ 17, 851 (1947).
56. A.L.Schawlow, Phys. Rev. 101, 573 (1956).
57. A.L.Schawlow, B.T.Matthias, H.W.Lewis, G.E.Dewlin,
Phys. Rev. 95, 1344 (1954).
58. T.E.Raber, Proc. Roy. Soc. A 248, 460 (1958).
59. F.Haenssler, L.Rinderer, Proceedings of VII International Conference on Low Temperature Physics, Toronto, p.375, 1960.
60. В.М.Балашова, Ю.В.Шарвин, ЖЭТФ 17, 851 (1947).
61. Ю.В.Шарвин, ЖЭТФ 38, 298 (1960).
62. P.V.Alers, Phys.Rev 105, 104(1957); 116, 1483 (1959).
63. W.De Sorbo, Phys.Rev.Lett. 4, 406(1960); 6, 369 (1960).
64. H.London, Proc.Roy.Soc. A 152, 650 (1935).
65. T.E.Faber, Proc.Roy.Soc. A 214, 392 (1952); A 231, 353 (1955); A 241, 531 (1957).
66. T.E.Faber, A.V.Pipard, Progress in Low Temp.Phys. vol. 1, Ch.IX ed.by C.J.Gorter, New York, 1955.
67. J.F.Cochran, D.E.Marother, R.E. Moned, Phys. Rev. 103, 1657 (1958).
68. Г.А.Смоленский, В.А.Исупов, ЖТФ 24, 1375 (1954).
69. Г.И.Сканави, Я.М.Ксендзов, В.А.Тригубенко, В.Г.Прохватиллов, ЖЭТФ 33, 320 (1957).
70. Г.А.Смоленский, В.А.Исупов, А.И.Аграновская, ФТТ I, 992 (1959).

71. Г.А. Смоленский, В.А. Исаупов, А.И. Аграновская, С.Н. Попов, ФИИ 2, 2906 (1960).
72. В.Я. Фрицберг, Изв. АН Латв. ССР 5, 166 (1961).
73. В.Я. Фрицберг, Автореф. дисс. ЛПИ им. А.И. Герцена, 1961.
74. Г.А. Смоленский, А.И. Аграновская, ЖТФ 28, 1491 (1958).
75. В.А. Боков, И.Е. Мыльникова, ФТТ 3, 841 (1961).
76. G. Goodman, J. Amer. Ceram. Soc. 43, 105 (1960).
77. H. Blattner, W. Känzig, W. Merz, Helv. Phys. Acta 22, 35 (1949).
78. J. Volger, Philips Res. Repts 7, 21 (1952).
79. W. Känzig, M. Maikoff, Helv. Phys. Acta 24, 343 (1951).
80. Г.А. Смоленский, Докл. АН СССР 70, 405 (1950); 85, 985 (1952).
81. Г.А. Смоленский, ЖЭТФ 20, 137 (1950); 21, 1045 (1951).
82. А.Г. Боганов, Р.А. Хомуцкая, Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 433 (1957).
83. Е.Н. Димарова, Ю.М. Поплавко, Изв. АН СССР, сер. физ. 29, 985 (1965); 31, 1842 (1967); 33, 361 (1969).
84. А.А. Бережной, Изв. АН СССР, сер. физ. 31, 1154 (1967).
85. W.A. Bonner, E.F. Dearborn, J.E. Gensic, H.M. Morcos, L.C. Van Dittert, Appl. Phys. Lett. 10, 163 (1967).
86. А.А. Бережной, В.Н. Бухман, Л.Т. Кудинова, И.Е. Мыльникова, ФТТ 10, 255 (1968).
87. Г.А. Смоленский, Н.Н. Крайник, А.А. Бережной, А.А. Мыльникова, ФТТ 10, 467 (1968); 10, 2675 (1968).
88. Г.А. Смоленский, А.А. Бережной, Н.Н. Крайник, И.Е. Мыльникова, Изв. АН СССР, сер. физ. 33, 282 (1969).
89. А.А. Бережной, Автореферат дисс., ин-т Полупроводников АН СССР, Л., 1969.
90. В. Гладкий, И.С. Желудев, Е.В. Сиденко, Изв. АН СССР, сер. физ. 33, 300 (1969).
91. В.А. Боков, В.П. Романов, В.В. Чекин, ФТТ 7, 1886 (1965).
92. В.В. Чекин, В.П. Романов, Б.И. Беркия, В.А. Боков, Письма ЖЭТФ 2, 186 (1965).

93. V. A. Bokov, V. P. Romanov, B. I. Verkin, L. T. Kasakevich, V. V. Ohakin, Proceed. Intern. Meet. Ferroelectr., Prague, V. 1, 1966, p. 80.
94. E. L. Huijbregtse, W. H. Zessey, M. E. Drougard, Journ. Appl. Phys. 30, 899 (1959).
95. В. А. Исупов, ФТТ 5, 187 (1963).
96. В. Я. Фрицберг, Б. Н. Ролов, Изв. АН СССР, сер. физ. 28, 649 (1964).
97. В. Я. Фрицберг, Б. Н. Ролов, Изв. АН СССР, сер. физ. 29, 1019 (1965).
98. J. Azoulay, Y. Grinberg, I. Pelah, E. Wiener, J. Phys. Chem. Solids 29, 843 (1968).
99. J. C. Burfoot, V. Sandvordenker, Proc. Internat. Meet. Ferroelectricity, V. L. Prague, 1966, p. 424.
100. В. С. Ринкявичюс, М. П. Микалкевичюс, ФТТ 2, 2997 (1967).
101. G. A. Smolensky, V. A. Joffe, Communicat. de Colloque international de magnet de Grenoble 2-6 Juillet, 1958, Commun., Nr. 71.
102. Г. А. Смоленский, А. И. Аграновская, С. Н. Попов, В. А. Исупов, ЖТФ 28, 2152 (1958).
103. В. А. Исупов, А. И. Аграновская, Н. Н. Хучуа, Изв. АН СССР, сер. физ. 24, 1271 (1960).
104. В. А. Боков, И. Е. Мылникова, Г. А. Смоленский, ЖЭТФ 42, 643 (1962).
105. F. Bertrant, F. Forrat, P. Fang, Compt. rend. Acad. Sci. 256, 1958 (1963).
106. H. L. Yakel, W. C. Kochler, F. Bertant, F. Forrat, Acta Cryst. 16, 957 (1963).
107. W. C. Kochler, H. L. Yakel, E. O. Wollen, F. W. Cable, Phys. Lett. 2, 93 (1963).
108. В. А. Боков, Г. А. Смоленский, С. А. Кижаяв, И. Е. Мылникова, ФТТ 5, 3607 (1963).
109. Г. А. Смоленский, ФТТ 4, 1095 (1962).
110. Г. М. Недлин, ФТТ 4, 3569 (1962).
111. А. И. Мицек, Г. А. Смоленский, ФТТ 4, 3581 (1962).
112. Г. М. Недлин, ФТТ 7, 739 (1965).

13. Н.Е.Алексеевский, УФН 95, 253 (1968).
14. S.Kawada, M.Ida, J.Phys.Soc.Jap. 20, 1287 (1965).
15. T.Mori, H.Tamura, E.Sawaguchi, J.Phys.Soc.Jap. 20, 1294 (1965).
16. А.А.Греков, В.А.Ляховицкая, А.И.Родин, В.М.Фридкин, Докл. АН СССР, сер. физ. 169, 810 (1966).
17. Е.И.Герзанич, В.М.Фридкин, Письма ЖЭТФ 8, 553 (1968).
18. D.Meyerhofer, Phys. Rev. 112, 413 (1958).
19. А.И.Аудаионис, А.С.Карнус, ФТТ II, 1053 (1969).
20. A.R.Ubbelohde, Quart. Rev. 11, 246 (1957).
21. W.Känzig, Helv. Phys. Acta 24, 175 (1951).
22. Н.Ф.Кай, Acta Cryst. 1, 229 (1948).
23. M.G.Harwood, P.Popper, D.F.Rushman, Nature 160, 58 (1947).
24. G.L.Kulcinski, J.Amer. Ceram. Soc. 51, 582 (1968).
25. Л.Д.Лившиц, Ю.Н.Рябинин, Л.В.Ларионов, А.С.Зверев, ЖЭТФ 55, 1173 (1968).
26. Я.Я.Кручан, В.А.Фрейманис, Ю.В.Линде, М.А.Угрюмова, Тез. докл. VI Всес. конф. по сегнетовластности, Рига, 1968.
27. J.E.Pahlman, J.F.Smith, J.Leas. - Common. Metals 16, 397 (1968).
28. Б.Т.Бойко, А.Т.Пугачев, В.М.Брацкин, ФТТ 10, 3567 (1968).
29. R.M.Cotts, W.D.Knight, Phys. Rev. 96, 1285 (1954).
30. В.П.Романов, В.В.Еременко, Н.Д.Зверев, Ю.Н.Веневцев, А.С.Висков, Сб. научн. тр. Физ.-техн. ин-та физ. температур АН УССР, вып. 2, 211 (1968).
31. R.H.Kaskwood, P.J.Black, Proc.Phys.Soc. 86, 653 (1965).
32. А.В.Воронель, С.Р.Гарбер, В.М.Мамницкий, ЖЭТФ 55, 2017 (1968).
33. М.А.Микулинский, ЖЭТФ 53, 1071 (1967).
34. Barry M. Mc Coy, Tai Tsun Wu, Phys.Rev.Lett. 21, 549 (1968).
35. Dale T. Teaney, B.J.C.van der Hoeven, Jr. and V.L. Moruzzi, Phys.Rev.Lett. 20, 722 (1968).
36. Б.Н.Ролов, ФТТ 6, 2128 (1964).

- I37. Г.М.Драбкин, А.И.Окороков, Е.И.Забидаров, Я.А.Касман,
Письма ЖЭТФ 8, 549 (1968).
- I38. В.А.Струков, С.А.Тараскин, В.М.Варикаш, ФТТ 10, 1836
(1968).
- I39. Г.В.Рязанов, ЖЭТФ 52, 1688 (1967).
- I40. Van Nove, Physika 16, 137 (1950).
- I41. P.Doty, A.M.Holtzer, J.H.Braddbury, E.R.Blout, J. Am.
Chem.Soc. 76, 4493 (1954).
- I42. С.Е.Бреслер, Введение в молекулярную биологию, М.,
Изд-во "Наука", 1966.
- I43. М.В.Волькенштейн, Молекулы и жизнь, М., Изд-во "Наука",
1965.
- I44. Т.М.Бирштейн, О.В.Птицын, Конформация макромолекул,
М., Изд-во "Наука", 1964.
- I45. Б.Н.Ролов, Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук,
I, 9 (1965).
- I46. И.П.Григас, А.С.Карпус, ФТТ 9, 2882 (1967).
- I47. А.Г.Хотченков, Сб. Физика для народного хозяйства,
вып. I, Тюмень, 1967, стр. 112, 123.
- I48. J.E.Mayer, S.F.Streeter, J.Chem.Phys. 7, 1019 (1939).
- I49. A.Bijl, Physica 1, 1125 (1934).
- I50. Я.И.Френкель, Собр. избр. трудов, том 3, М.-Л.,
Изд-во АН СССР, 1959.
- I51. A.V.Tobolsky, J.Chem. Phys. 41, 1160 (1964).
- I52. A.V.Tobolsky, J.J.Kozak, V.H.Center, Phys.rev. 2A,
138, 651 (1965).
- I53. В.А.Исупов, ЖТФ 26, 1912 (1956).
- I54. B.N.Rolov, Proc. Internat. Meet. Ferroelectricity,
V.1, Prague, 1966, p.154.
- I55. A.V.Tobolsky, V.P.Gupta, Textile Res. 35, 673 (1965).
- I56. В.К.Семенченков, Вестн. Моск. ун-та 11, 103 (1948).
- I57. Г.М.Бартенев, ЭФХ 22, 587 (1948).
- I58. В.И.Архаров, ФММ 12, 853 (1961); 14, 701 (1962);
Изв. АН СССР, сер. физ. 28, 152 (1964).
- I59. W.W.Nagpur, A.R.Ubbelohde, Proc.Roy.Soc. A232, 310
(1955).

160. A.R.Ubbelohde, *Nature* 212, 70 (1966).
161. А.Л.Ройтбурд, ФТТ 10, 3619 (1968).
162. C.Buckingham, *Proc.of the Conference on Phenomena near Critical Points*, Washington, 1965.
163. B.Widom, *J.Chem.Phys.* 43, 3892, 3898 (1965).
164. L.Kadanoff, *Physics* 2, 263 (1966).
165. А.И.Ларкин, Д.Е.Хмельницкий, ЖЭТФ 55, 2345 (1958).
166. A.J.Rutgers, S.A.Wouthuysen, *Physica* 4, 235, 515 (1937).
167. Т.Б.Романовский, Б.Н.Ролов, Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук 2, 29 (1969).
168. A.R.Ubbelohde, *Zs. Phys. Chem.* 37, 183 (1963).
169. В.К.Семенченко, Докл. АН СССР 74, 335 (1950).
170. Б.Н.Ролов, Т.Б.Романовский, Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук 4, 46 (1969).
171. Б.Н.Ролов, Т.Б.Романовский, Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук (в печати).
172. Я.И.Френкель, ЖЭТФ 9, 95 (1939).
173. Я.И.Френкель, Статистическая физика, М., Изд. АН СССР, 1948.
174. Л.Д.Ландау, ЖЭТФ 7, 1232 (1937).
175. В.Л.Гинзбург, А.П.Левакюк, Сб. памяти Г.С.Ландсберга, стр. 104, М., Изд-во АН СССР, 1949.
176. *Fluctuation Phenomena in Solids*, ed.R.E.Burgess, New-York, London, 1965.
177. М.А.Леонтович, Введение в термодинамику, М.-Л., 1951.
178. E.Brody, *Phys. Zs.* 23, 197 (1922).
179. Г.М.Бартенев, ЖФХ 23, 1077 (1949); 24, 1437 (1950); 34, 618 (1960).
180. Г.М.Бартенев, ЖЭТФ 20, 218 (1950).
181. В.К.Семенченко, ЖФХ 26, 520 (1952).
182. A.R.Ubbelohde, *Trans.Faraday Soc.* 34, 282 (1938).
183. В.А.Исупов, Изв. АН СССР, сер. физ. 28, 653 (1964).
184. W.J.Fritzberg, *Proc. Int. Meet. Ferroelectricity*, v.1, Prague, 1966, p. 163.
185. В.К.Семенченко, ЖФХ 35, 2398 (1961).
186. В.Я.Фрицберг, ФТТ 10, 385 (1968).

187. К.П.Белов, Магнитные превращения, М., Физматгиз, 1959.
188. Б.Н.Ролов, Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук 4, 18 (1967); 6, 24 (1967).
189. M.Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Dresden - Leipzig 1939.
190. Н.Фукс, УФН 15, 496 (1935).
191. И.Странский, Р.Камшев, УФН 21, 408 (1939).
192. N.E.Dorsey, Trans. Am. Phil. Soc. 38, 247 (1948).
193. Crystal growth. Disc. Faraday Soc. 5 (1949).
194. R.S.Bradley, Quart. Revs. (London) 5, 315 (1951).
195. Nucleation Phenomena, Ind.Eng.Chem.44, 1270-1336 (1952)
196. Д.Н.Холломон, Д.Тарнбалл, сб. "Успехи физики металлов", т.1, Metallurgizdat, 1956, стр.304.
197. В.И.Данилов, Строение и кристаллизация жидкости, Изд-во АН УССР, 1956.
198. Б.Дж.Мейсон, Физика облаков, Гидрометиздат, 1961.
199. B.J.Mason, Advances in Physics 7, 221 (1958).
200. The Physical Chemistry of Aerosols, Disc. Faraday Soc. 30, (1960).
201. А.И.Русанов, Фазовые равновесия и поверхностные явления, Л., Изд-во "Химия", 1967.
202. Физическое металловедение, Под. ред. Р.Кана, вып. II, М., Изд-во "Мир", 1968,
203. Л.Г.Качурин, В.Г.Морачевский, Кинетика фазовых переходов воды в атмосфере, Изд-во Ленинградского университета, 1965.
204. R.Becker, W.Döring, Ann Phys. 24, 719 (1935).
205. F.Kuhrt, Naturwiss. 38, 281 (1951).
206. M.Avrani, J.Chem.Phys. 7, 1103 (1939); 8, 212 (1940); 9, 177 (1941).
207. M.Folmer, H.Flood, Z.Phys.Chem. A 170, 273 (1934).
208. V.K.La Mer, G.M.Pound, J.Chem.Phys. 17, 1337 (1949).
209. F.J.M.Farley, Proc.Roy.Soc. A 212, 530 (1952).
210. S.Twomey, J.Chem.Phys. 30, 941 (1959).
211. E.C.Tolman, J.Chem.Phys. 17, 333 (1949).
212. B.J.Mason, Proc.Phys.Soc. B 64, 773 (1951).

213. F.P. Buff, J.G. Kirkwood, J. Chem. Phys. 18, 991 (1950).
214. Дж.В.Гиббс, Термодинамические работы, Гостехиздат, 1950, стр. 288-421.
215. E. Strüssler, Ch. Kittel, Phys. Rev. 3A 139, 758 (1965).
216. М.В.Волькенштейн, О.Б.Птицин, ЖТФ 25, 649 (1955).
217. Т.Хилл, Статистическая механика, М., ИЛ, 1960.
218. Керзон Хуанг, Статистическая механика, М., Изд-во "Мир", 1966.
219. Г.М.Бартенев, А.А.Ремизова, Труды совещания по термодинамике и стр.растворов, М., Изд-во АН СССР, 1950.
220. Б.Н.Ролов, Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук, № 1, 40 (1969).
221. Б.Н.Ролов, ФТТ 10, 3441 (1968).
222. А.В.Тобольский, Н.Г.Кантер, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, М., Изд-во "Мир", 1968, стр. 30.
223. Б.Н.Ролов, Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук, № 6, 55 (1968).
224. Б.Н.Ролов, ФТТ II, 1056 (1969).
225. Б.Н.Ролов, О.В.Думбрайс, Изв. АН СССР, сер. физ. 31, 1051 (1967).
226. Л.И.Рубинштейн, Проблема Стефана, Рига, Изд-во "Зинатне", 1967.
227. В.Л.Гинзбург, УФН 46, 348 (1952).
228. И.А.Яковлев, Т.С.Величина, УФН 63, 411 (1957).
229. В.Л.Гинзбург, А.П.Леванюк,
230. F. Micheron, S. Baumberger, L. Godefroy, Proc. Internat. Meet. Ferroelectricity, v.1, Prague, 1966, p.185.
231. R.E. Burgess, Can. J. Phys. 36, 1569 (1958).
232. R.E. Burgess, Fluctuation Phenomena in Solids, Academic Press, 1965, p.12.
233. Б.Н.Ролов, Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук, № 6, 14 (1966).
234. С.В.Вонсовский, Изв. АН СССР II, 485 (1947).
235. С.В.Вонсовский, Я.С.Шур, Ферромагнетизм, Гостехиздат, 1948.
236. Я.Пачес, Кандидатская диссертация, физ. фак. МГУ, 1958.

237. А.Г.Хотченков, Кандидатская диссертация, Калининский гос.пед.инст. им.М.И.Калинина, Калинин, 1969.
238. Н.П.Хучуа, В.А.Евсеев, ФТТ 8, 258 (1966).
239. Н.П.Хучуа, Кандидатская диссертация ИП АН СССР, 1967.
240. В.В.Кириллов, В.А.Исупов, Изв. АН СССР, сер. физ. 33, 313 (1969).
241. Б.Н.Ролов, Изв. АН СССР, сер. физ. 33, 232 (1969).
242. В.В.Демьянов, С.П.Соловьев, Изв. АН СССР, сер. физ. 33, 235 (1969).
243. В.Л.Гинзбург, УФН 15, 739 (1945); 38, 490 (1949).
244. А.П.Леванюк, К.А.Минаева, Б.А.Струков, ФТТ 10, 2443 (1968).
245. К.А.Минаева, А.П.Леванюк, Б.А.Струков, В.А.Копицк, ФТТ 9, 1220 (1967).
246. К.А.Минаева, А.П.Леванюк, Б.А.Струков, Изв. АН СССР, сер. физ. 33, 328 (1969).
247. К.А.Минаева, Б.А.Струков, К. Варистофф, ФТТ 10, 2125 (1968).
248. Л.Д.Ландау, И.М.Халатников, Докл. АН СССР 96, 469 (1954).
249. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Теория упругости, М., Изд-во "Наука", 1965.
250. М.А.Кривоглаз, ФММ 10, 497 (1960).
251. Л.К.Бункина, А.Ю.Кудзин, Е.В.Синяков, Изв. АН СССР, сер. физ. 31, 1782 (1967); 33, 326 (1969).
252. S. Mazikar, V. Janovec, V. Dvovak, Phys. Stat. Sol. 3, K 9 (1963).
253. К.П.Митрофанов, М.В.Плосникова, А.С.Висков, Ю.Я.Томашпольский, Ю.Н.Веневцев, В.С.Штенель, Proc. Internat. Meet. Ferroelectricity, v. 1, Prague, стр.87.
254. О.В.Думбрайс, Б.Н.Ролов, Изв. АН СССР, сер. физ. 31, 1065 (1967).
255. Б.Н.Ролов, О.В.Думбрайс, Тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции по гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии, М., 1966, стр.2.
256. А.Г.Хотченков, Изв. высш. уч. зав. Физика 3, 151 (1969)
257. H. L. Stadler, P. J. Zachmanidis, J. Appl. Phys. 35, 2629 (1964)
258. R. J. Abe, J. Phys. Soc. Japan 11 (1956).

259. В.М.Рудяк, В.Е.Камаев, Изв. АН СССР, сер. физ. 29, 938 (1965); 33, 316 (1969).
260. В.Б.Телеснин, Докл. АН СССР, 59, 887 (1948).
261. Б.Н.Ролов, Сб. Релаксационные явления в твердых телах, М., Изд-во "Металлургия", 1968, стр.185.
262. Б.Н.Ролов, Т.Б.Романовский, Доклад на У Всесоюзной научной конф. по механизмам релаксационных явлений в твердых телах, М., 1969 (в печати).
263. Т.Д.Шермергов, Б.М.Дарвинский, Сб. Релаксационные явления в твердых телах, под ред. В.С.Постникова, М., Изд-во "Металлургия", 1968, стр.176.
264. Б.Н.Ролов, Изв. АН СССР, сер. физ. 33, 227 (1969).
265. Г.Фрёлих, Теория диэлектриков, М., ИЛ, 1960, стр.61.
266. И.И.Грошик, В.М.Фридкин, ФТТ 10, 2878 (1968).
267. A. Jaskiewicz, Acta Phys. Polon. 16, 169 (1957); 22, 489 (1962); 27, 637 (1965).
268. A. Jaskiewicz, Acta Phys. Polon. 22, Suppl. 165 (1962).
269. M. Born, Festsch. Götting. Akad. Math.-Phys. Klasse I, 1951.
270. D. J. Hooton, Zs. f. Phys. 142, 42 (1955)
271. В.И.Архаров, З.В.Корендяева, ФММ 13, 97 (1962).
272. В.И.Архаров, Э.Н.Кузнецов, ФММ 15, 786 (1963).
273. Н.М.Плакида, ФТТ 11, 700 (1969).
274. Н.М.Плакида, Препринт РЦ-3930, Дубна, 1968.
275. А.Л.Ройтбурд, А.Г.Хачатурян, Проблемы металловедения и физики металлов, вып.58, 78 (1968).
276. А.Г.Хачатурян и Г.А.Шальнов, ЖЭТФ 56, 1037 (1969).
277. Б.Н.Ролов, Т.Б.Романовский, Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук, № 4, 55 (1968).
278. А.Шарплез, Кристаллизация полимеров, М., Изд-во "Мир", 1968.
279. И.Г.Чистяков, липкие кристаллы, М., Изд-во "Наука", 1966.
280. Н.А.Толстой, Л.Н.Федотов, ЖЭТФ 17, 564 (1947).

Б.Н.Ролов, Т.Б.Роме

КИНЕТИКА И РЕЛАКСАЦИЯ В ОБЛАСТИ РАЗМЫТОГО
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО
ПЕРЕХОДА

Характерной чертой размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов является то, что переход растянут в определенном интервале температур. Это сказывается на процессе релаксации. Для выяснения особенностей механизма релаксации в таких переходах удобно использовать модель областей Кенцига (МОК), в которой используются представления о гетерофазных флуктуациях [1-3]. Некоторые общие закономерности процесса релаксации, полученные на основе МОК, приведены в предлагаемой работе.

Проблему релаксации можно упростить и рассматривать установление равновесия в макроскопической системе происходящим в два этапа [4]. На первом этапе равновесие устанавливается лишь в малых частях системы (локальное равновесие). В рамках рассматриваемой модели это связано с равновесием в отдельных ОК и соответствующей релаксацией быстрых процессов. На втором этапе происходят медленные процессы релаксации, в результате которых выравниваются соответствующие физические параметры во всех частях системы (полное равновесие). Такое упрощение механизма релаксации является весьма существенным в случае релаксации вблизи точки фазового перехода, так как в настоящее время отсутствует строгая микроскопическая теория фазовых переходов вообще и размытых фазовых переходов в частности. Этот факт усложняет и создание общей теории релаксации для таких переходов.

Установление локального равновесия связано с отдельными ОК, которые могут находиться только в двух дискретных состояниях: в поляризованном (сегнетоэлектрическая фаза) и неполяризованном (параэлектрическая фаза). Свободная энергия отдельной ОК в определенной фазе имеет максимум вблизи

критического радиуса ОК и минимум в точке r_0 , соответствующей реальному радиусу ОК. Обозначим свободные энергии отдельной ОК в первой (сегнетоэлектрической) фазе через $F_1(r, T)$, а во второй (параэлектрической) фазе через $F_2(r, T)$. Тогда при температурах ниже точки Кюри T_K стабильными являются ОК первой фазы и $F_1(r_0, T < T_K) < C$, а $F_2(r_0, T < T_K) > 0$. При высоких температурах ($T > T_K$), наоборот, $F_1(r_0, T > T_K) > 0$, $F_2(r_0, T > T_K) < 0$. Отсюда следует, что в самой точке фазового перехода

$$F_1(r_0, T_K) = F_2(r_0, T_K).$$

Вблизи точки фазового перехода, разлагая свободные энергии в ряд по степеням $T - T_K$ и ограничиваясь первыми членами разложения, получаем

$$F_1(r_0, T) = \frac{q(r_0)}{2T_K} (T - T_K) = \frac{\Delta M}{2},$$

$$F_2(r_0, T) = -\frac{q(r_0)}{2T_K} (T - T_K) = -\frac{\Delta M}{2},$$

где

$$\Delta M = \frac{q(r_0)}{T_K} (T - T_K).$$

Величина $q(r_0)$ характеризует энергию перехода.

Вероятности перехода w_{12} и w_{21} из одной фазы в другую благодаря локальному температурному полю равны

$$w_{12} = c_0 \exp\left(\frac{\Delta M}{2kT}\right), \quad w_{21} = c_0 \exp\left(-\frac{\Delta M}{2kT}\right), \quad (1)$$

где c_0 - постоянная. Сумма этих величин дает вероятность фазового перехода w в отдельных ОК независимо от того, в какой фазе ОК была в рассматриваемый момент:

$$w = w_{12} + w_{21} = 2c_0 \operatorname{ch} \frac{\Delta M}{2kT}. \quad (2)$$

Если в единице объема имеются всего N отдельных ОК, из которых n деполяризованы, то в состоянии термодинамического равновесия

$$n w_{21} = (N - n) w_{12},$$

откуда

$$\frac{n}{N} = \frac{1}{1 + \exp\left[-\frac{\Delta M}{kT}\right]}, \quad (3)$$

что совпадает с основной формулой в теории МОК [1].

Каждая ОК вблизи точки фазового перехода большую часть времени находится в стабильном состоянии, а некоторое время τ , благодаря локальному температурному полю, может находиться и в метастабильном состоянии. Ввиду того, что ОК может существовать только в двух дискретных состояниях, переход из одного состояния в другое следует считать моментальным, протекающим без промежуточных состояний. Поэтому время τ практически равно времени возвращения в стабильную фазу и связанос механизмом релаксации, приводящим к локальному равновесию. Используя выражение (2), получаем

$$\tau = \frac{1}{\omega} = \frac{\tau_0}{\operatorname{ch} \frac{\Delta M}{2kT}} = \frac{\tau_0}{\operatorname{ch} \frac{Q_0 v_k (T - T_0)}{2kT}}, \quad (4)$$

где Q_0 - энергия деполяризации единицы объема, v_k - средний объем одной ОК, τ_0 - постоянная. Из выражения (4) следует, что τ имеет максимум в точке Кюри. Это можно было ожидать, так как в этой точке исчезает различие между фазами и отдельная ОК с почти одинаковой вероятностью может находиться в одной из фаз.

В присутствии внешнего электрического поля рассмотренный механизм усложняется. Для простоты рассмотрим одноосный сегнетоэлектрик. Обозначим через n_+ число ОК с поляризацией, направленной в направлении электрического поля \mathcal{E} , а через n_- соответственно число ОК с противоположной ориентацией поляризации. Тогда локально могут осуществляться следующие процессы: переход с вероятностью ω_{+} деполяризованных ОК в состояние с поляризацией, направленной по полю, переход с вероятностью ω_{-} из деполяризованного состояния в состояние с противоположной ориентацией поляризации, а также соответствующие обратные процессы с вероятностями ω_{+0} и ω_{-0} . Кроме того, могут быть также про-

цессы переполяризации с вероятностями $w_{\uparrow\downarrow}$ и $w_{\downarrow\uparrow}$. В случае поляризованных ОК к свободной энергии следует добавить член $\pm I/2v_k P_s \dot{\epsilon}$, где P_s - спонтанная поляризация. Для полных вероятностей процессов поляризации w_1 и переполяризации w_2 получаем

$$w_1 = w_{0\uparrow} + w_{0\downarrow} + w_{\downarrow 0} + w_{\uparrow 0} = c_{10} \left\{ \exp \left[-\frac{\Delta M - v_k P_s \dot{\epsilon}}{2kT} \right] + \exp \left[-\frac{\Delta M + v_k P_s \dot{\epsilon}}{2kT} \right] + \exp \left[-\frac{v_k P_s \dot{\epsilon} - \Delta M}{2kT} \right] + \exp \left[-\frac{v_k P_s \dot{\epsilon} + \Delta M}{2kT} \right] \right\} =$$

$$= 4c_{10} \operatorname{ch} \frac{\Delta M}{2kT} \operatorname{ch} \frac{v_k P_s \dot{\epsilon}}{2kT}, \quad (5)$$

$$w_2 = w_{\uparrow\uparrow} + w_{\downarrow\downarrow} = c_{20} \left\{ \exp \left[-\frac{v_k P_s \dot{\epsilon}}{2kT} \right] + \exp \left[\frac{v_k P_s \dot{\epsilon}}{2kT} \right] \right\} =$$

$$= 2c_{20} \operatorname{ch} \frac{v_k P_s \dot{\epsilon}}{2kT}. \quad (6)$$

Соответствующие времена релаксации равны

$$\tau_1 = \frac{1}{w_1} = \frac{\tau_{10}}{\operatorname{ch} \frac{\Delta M}{2kT} \operatorname{ch} \frac{P_s \dot{\epsilon} v_k}{2kT}} = \frac{\tau}{\operatorname{ch} \frac{P_s \dot{\epsilon} v_k}{2kT}}, \quad (7)$$

$$\tau_2 = \frac{1}{w_2} = \frac{\tau_{20}}{\operatorname{ch} \frac{v_k P_s \dot{\epsilon}}{2kT}}, \quad (8)$$

где τ_{10} и τ_{20} постоянные, а τ определяется формулой (4). Выражения (7) и (8) показывают, что присутствие внешнего электрического поля замедляет процессы релаксации, так как $\tau_1 \gg \tau$. Это подтверждается измерениями поглощения ультразвука в сегнетоэлектриках: присутствие электрического поля уменьшает поглощение, которое при $\omega \tau \ll 1$ (ω - частота) определяется временем релаксации.

В сегнетоэлектрической фазе почти все ОК поляризованы, и соответствующие свободные энергии для ОК, спонтанная поляризация которых направлена по и против направления электрического поля, равны

$$F_1 = \frac{1}{2} v_k P_s (\dot{\epsilon}^* - \dot{\epsilon}),$$

$$F_2 = -\frac{1}{2} v_k P_s (\dot{\epsilon}^* - \dot{\epsilon}),$$

где ξ^* — коэрцитивное поле. Вероятности переполяризации тогда равны

$$w_{\downarrow\downarrow} = c_0 \exp\left[-\frac{v_k P_s (\xi^* - \xi)}{2kT}\right], \quad w_{\uparrow\uparrow} = c_0 \exp\left[\frac{v_k P_s (\xi^* - \xi)}{2kT}\right], \quad (9)$$

полная вероятность

$$w_3 = w_{\downarrow\downarrow} + w_{\uparrow\uparrow} = 2c_0 \operatorname{ch} \frac{v_k P_s (\xi^* - \xi)}{2kT}, \quad (10)$$

а время релаксации

$$\tau_3 = \frac{1}{w_3} = \frac{\tau_{30}}{\operatorname{ch} \frac{v_k P_s (\xi^* - \xi)}{2kT}}. \quad (11)$$

В этом случае время релаксации имеет максимум не при $\xi = 0$, как это имеет место для неполяризованного образца, а при $\xi = \xi^*$. Накладывая внешнее электрическое поле и постепенно увеличивая напряженность, время релаксации сначала растет. Это объясняет увеличение поглощения ультразвука в сегнетоэлектрической фазе. Достигая значения $\xi = \xi^*$, время релаксации максимально, а дальнейший рост напряженности уже вызывает уменьшение времени релаксации τ_3 . Важно также отметить, что в сегнетоэлектрической фазе время релаксации τ_3 согласно формуле (11) имеет гистерезис.

Рассмотрим теперь более подробно установление полного равновесия в сегнетоэлектрическом кристалле в области размытого фазового перехода. Согласно МОК [1] такой переход описывается функцией включения η_0 , которая равна

$$\eta_0 = \frac{n}{N}(T) = \frac{1}{1 + \exp \gamma}; \quad \gamma = \frac{Q_0 \Delta T v_k}{k T_K^2}, \quad (12)$$

где $\Delta T = T_K - T$. Функцию включения можно рассматривать как макроскопическую характеристику сегнетоэлектрического кристалла. Определенным значениям макроскопических параметров, например, температуре, давлению и т.д. соответствует вполне определенное значение функции включения. Изменение значений параметров вызывает изменение и релаксацию $\eta(T)$, в результате которой наступает полное рав-

новесие. Кинетическое уравнение, описывающее изменение функции включения η под действием изменения произвольной физической величины ξ , можно представить в виде

$$\frac{d}{dt} \eta = A(\xi) \eta(\xi) [1 - \eta(\xi)], \quad (13)$$

где $A(\xi)$ — величина, в общем случае параметрически зависящая от ξ . Уравнение (13) выражает то обстоятельство, что изменение функции включения η одной фазы связано с функцией включения $1 - \eta$ другой фазы. Таким образом кинетическое уравнение (13) является прямым следствием основных предположений МОК. Общее решение уравнения (13) можно представить в виде

$$\frac{\eta(t, \xi)}{1 - \eta(t, \xi)} = \frac{\eta_0}{1 - \eta_0} \exp [A(\xi)(t - t_0)], \quad (14)$$

где η_0 соответствует равновесному значению функции включения при $t = t_0$. Соответствующее время релаксации равно

$$\tau_{\xi} = - \frac{1}{A(\xi)}, \quad (15)$$

в течение которого выражение $\frac{\eta_0}{1 - \eta_0}$ уменьшается в e раз. Если рассматривать установление равновесия под действием изменения температуры сегнетоэлектрического кристалла, тогда $\xi = T$ и

$$\frac{\eta(t, T)}{1 - \eta(t, T)} = \frac{\eta_0}{1 - \eta_0} \exp [A(T)(t - t_0)]. \quad (16)$$

Так как равновесное значение функции включения определяется выражением (12), то

$$\frac{\eta_0}{1 - \eta_0} = e^{-y}. \quad (17)$$

Сравнивая выражения (16) и (17), видно, что равновесное значение функции включения успевает следовать изменению температуры, если

$$y = \frac{Q_0 (T_{\kappa} - T) v_{\kappa}}{\kappa T_{\kappa}^2} = - A(T)(t - t_0). \quad (18)$$

Это требует линейного изменения температуры во времени с определенной скоростью, которая определяется характерис-

тиками сегнетоэлектрического кристалла. Если линейную зависимость представить в виде

$$T_k - T = \beta (t - t_0),$$

где β - постоянная, тогда из формулы (18) получаем

$$A(\tau) = A(T_k) = - \frac{Q_0 \beta v_k}{\kappa T_k^2}, \quad (19)$$

а время релаксации согласно формуле (15) равно

$$\tau_T = \frac{\kappa T_k^2}{Q_0 \beta v_k} \sim \frac{T_k^2}{Q_0 v_k}. \quad (20)$$

Время релаксации в данном случае зависит от энергии деполаризации Q_0 , объема ОК и температуры Кюри T_K . Чем меньше v_k , тем больше согласно МОК размыт фазовый переход и, следовательно, больше должно быть и время релаксации. Для четких фазовых переходов, когда переход осуществляется сразу во всем объеме кристалла V , имеем $v_k = V \rightarrow \infty$ и, соответственно, $\tau_T \rightarrow 0$. С другой стороны, если фазовый переход происходил бы в объемах порядка объема элементарной ячейки, время релаксации было бы очень большим. Во всяком случае, τ_T примерно в 10^3 - 10^4 раза больше, чем при значениях $v_k = 10^{-19}$ - 10^{-18} см³, которые дают экспериментальные данные.

Аналогичным образом можно рассматривать релаксацию других физических величин. Так, например, процесс переполаризации дает следующую зависимость поляризации P от напряженности внешнего электрического поля:

$$P(\mathcal{E}) = p_0 N \operatorname{th} \frac{v_k P_0 (\mathcal{E} - \mathcal{E}^*)}{\kappa T}, \quad (21)$$

где P_0 - дипольный момент ОК, а равновесные значения функций включения равны

$$\zeta_+ = \frac{n_+}{N} = \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{v_k P_0 (\mathcal{E} - \mathcal{E}^*)}{\kappa T} \right]},$$

$$\zeta_- = \frac{n_-}{N} = \frac{1}{1 + \exp \left[- \frac{v_k P_0 (\mathcal{E} - \mathcal{E}^*)}{\kappa T} \right]}.$$

Аналогично предыдущим рассуждениям, в случае линейного изменения напряженности электрического поля во времени вместо формул (18) и (19) имеем

$$\nu_k \frac{P_s (\epsilon - \epsilon^*)}{kT} = -A (t - t_0),$$

$$A = - \frac{\nu_k P_s \gamma}{kT},$$

где γ - постоянная, характеризующая линейную связь. Время релаксации согласно формуле (15) равно

$$\tau_\epsilon = \frac{kT}{P_s \gamma \nu_k} \approx \frac{kT_k}{P_s \gamma \nu_k} \sim \frac{T_k}{P_s \nu_k}. \quad (22)$$

Оно также обратно пропорционально объему ОК, как и в случае температурной релаксации.

Литература

1. В.Я.Фрицберг, Б.Н.Ролов, Изв. АН СССР, сер. физ., 28, 649 (1964).
2. Б.Н.Ролов, Физика твердого тела, 6, 2129 (1964).
3. Б.Н.Ролов, Сб. Релаксационные явления в твердых телах. Металлургиядат, 1968, стр.185.
4. Л.Гуревич, Основы физической кинетики. Гостехиздат, 1940.

Т.Б.Романовский

ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В ОКРЕСТНОСТИ
РАЗМЫТЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Существующие теории, объясняющие аномальный рост коэффициента поглощения звука в окрестности фазового перехода (ФП), относятся главным образом в ФП второго рода [1-4]. Несмотря на все возрастающий интерес к размытым сегнетоэлектрическим ФП, поведение поглощения ультразвука в окрестности таких ФП мало исследовано экспериментально и почти совсем не исследовано теоретически. Данная работа представляет попытку выяснить некоторые закономерности механизма поглощения звука в рамках существующих представлений о размытых ФП.

В окрестности размытого ФП сегнетоэлектрик разбивается на маленькие области, n из которых находятся в параэлектрической фазе (деполяризованные области), а n' - в сегнетоэлектрической (поляризованные области) [5]. Места соприкосновения областей различных фаз образуют фазовую поверхность с общей площадью S_f , а места соприкосновения поляризованных областей с различной ориентацией спонтанной поляризации - доменную поверхность с общей площадью S_d . Для простоты предположим, что все области являются кратными некоторой критической области - области Кенцига (ОК). Это минимальная область кристалла, в которой может возникнуть спонтанная поляризация при отсутствии спонтанной поляризации в соседних участках кристалла, или же, напротив, исчезать при наличии спонтанной поляризации в окружающих участках кристалла [6]. В такой модели выполняется соотношение

$$n + n' = N, \quad \frac{n}{N} + \frac{n'}{N} = 1, \quad (1)$$

где N - полное число ОК.

Важно выяснить зависимость площади фазовой и доменной поверхности от числа поляризованных и деполаризованных ОК, что необходимо для изучения поглощения звука. Величины $\frac{n}{N}$ и $\frac{n'}{N}$ можно интерпретировать как геометрические вероятности найти ОК в параэлектрической или сегнетоэлектрической фазе, соответственно. Вероятность появления фазовой поверхности равна

$$w_F = \frac{n}{N} \frac{n'}{N} = \frac{n}{N} \left(1 - \frac{n}{N}\right). \quad (2)$$

Так как площадь фазовой поверхности пропорциональна вероятности w_F , то

$$S_F = 4 \epsilon_0 \frac{n}{N} \left(1 - \frac{n}{N}\right). \quad (3)$$

В формуле (3) величина ϵ_0 равна площади фазовой поверхности в точке ФП, где по определению $\frac{n}{N} = 1/2$. Подобным образом можно получить зависимость площади доменной поверхности от числа поляризованных ОК:

$$w_d = \frac{n_+}{N} \frac{n_+}{N}, \quad S_d = 4 S_0 \frac{n_+}{N} \frac{n_+}{N} = S_0 \left(\frac{n_+}{N}\right)^2 = S_0 \left(1 - \frac{n}{N}\right)^2, \quad (4)$$

где S_0 - площадь доменной поверхности вне окрестности ФП, n_+ , n_+ , ОК с противоположной ориентацией спонтанной поляризации (одноосный сегнетоэлектрик) с учетом условия

$$n_+ + n_+ = n'. \quad (5)$$

Из (5) следует, что в отсутствие поля $n_+ = n_+ = \frac{n'}{2}$, что использовано в преобразованиях (4).

В рамках данной модели внутренняя энергия в окрестности сегнетоэлектрического размытого ФП примет вид

$$U = U_0 + qn + \alpha_F S_F + \alpha_d S_d, \quad (6)$$

где U_0 - часть внутренней энергии, не меняющаяся в окрестности ФП, q - энергия деполаризации одной ОК, α_F и α_d - плотность энергии фазовой и доменной поверхности, соответственно.

Коэффициент поглощения звука определяется как отношение средней диссипации энергии $\frac{d\bar{E}}{dt}$ к удвоенному среднему потоку энергии в волне [7]:

$$\gamma = \frac{\frac{d\bar{E}}{dt}}{2c\bar{E}} \quad (7)$$

где c - скорость звука, \bar{E} - средняя энергия звуковой волны. Если длительность ультразвукового импульса τ сек, выражение (7) преобразуется следующим образом:

$$\gamma = \frac{\frac{d\bar{E}}{dt} \tau}{2c\bar{E} \tau} = \frac{\Delta\bar{E}}{2c\bar{E} \tau} \quad (8)$$

где $\Delta\bar{E}$ - диссипированная энергия, вызывающая изменение внутреннего состояния системы. На основании формулы (8)

$$\Delta\bar{E} = \Delta U = q \Delta n + \alpha_f \Delta S_f + \alpha_d \Delta S_d \quad (9)$$

Как видно, энергия звуковой волны расходуется на 1) деполаризацию отдельных ОК (первый член), 2) изменение площади фазовой и доменной поверхности (последние два члена). Чтобы получить температурную зависимость коэффициента поглощения звука $\gamma = \gamma(T)$, необходимо знать функцию $n(T)$ или $\frac{n}{N}(T)$. В первом приближении эта функция имеет вид [5]

$$\frac{n}{N} = \frac{1}{1 + \exp[-\alpha_0(T - T_0)]} \quad (10)$$

$$\alpha_0 = \frac{q}{kT_0 T} \approx \frac{Q_0 v_0}{kT_0^2}$$

где Q_0 - теплота ФП для единицы объема, v_0 - объем одной ОК. Функция (10) подчиняется уравнению

$$\frac{d}{dT} \frac{n}{N} = \alpha_0 \frac{n}{N} \left(1 - \frac{n}{N}\right) \quad (11)$$

$$\frac{d}{dT} \frac{n}{N} = \frac{\alpha_0}{4\epsilon_0} S_f$$

где использовано соотношение (3). Полученное выражение показывает, что деполаризация ОК, которую вызывает ультразвуковая волна, т.е. поглощение звука, тем больше, чем больше развита фазовая поверхность. С помощью формул (8), (9), (10), (3) и (4) получаем явный вид температурной зависимости коэффициента поглощения ультразвука :

$$\gamma_{an} = \frac{\delta T}{2c\epsilon\tau} \left[\frac{Q_0 a_0}{2} \frac{1}{1 + \operatorname{ch} a_0 \Delta T} + \frac{2a_0 d_F a_0 \operatorname{sh} a_0 \Delta T}{(1 + \operatorname{ch} a_0 \Delta T)^2} \frac{S_0 \alpha_d a_0 e^{a_0 \Delta T}}{(1 + \exp a_0 \Delta T)^3} \right], \quad (12)$$

где множитель перед скобками считается постоянным. Поскольку в окрестности ФП площадь доменной поверхности намного меньше фазовой поверхности, последний член выражения (12) играет ничтожную роль. Определяющим членом является первый, имеющий при температуре $T=T_0$ максимум. Второй член сдвигает максимум коэффициента поглощения в сторону более низких

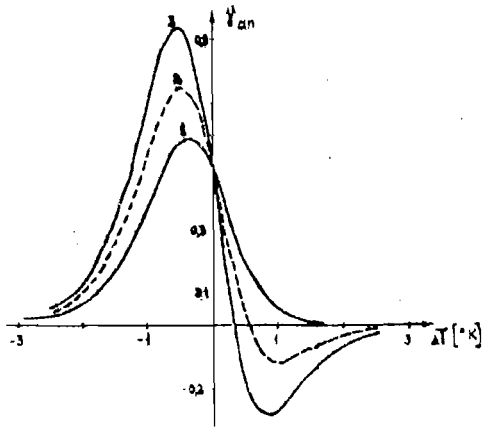


Рис.1. Коэффициент поглощения ультразвука в окрестности размытого ФП при различных значениях плотности энергии фазовой поверхности.

температур, усиливая поглощение в сегнетов электрической фазе и уменьшая в параэлектрической (рис.1). Особенно явно это должно проявиться в эксперименте, в котором внешними условиями можно изменить плотность энергии фазовой поверхности. При небольших электрических полях, когда влиянием поля на теплоту ФП можно пренебречь, получаем (рис.2)

$$\Delta \gamma = \gamma(\xi) - \gamma(0) = \frac{2 \alpha_0 a_0 \delta T [\alpha_F(\xi) - \alpha_F(0)] \operatorname{sh} a_0 \Delta T}{2 c \xi c (1 + \operatorname{ch} a_0 \Delta T)^2} \quad (13)$$

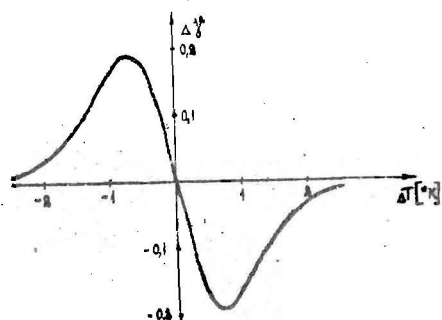


Рис. 2. Разница между поглощением звука в присутствии электрического поля и без него может носить следующий характер: усиление поглощения звука в сегнетофазе и уменьшение в парафазе.

коэффициента поглощения звука в рамках модели ОК.

Заметим, что модель ОК является полиструктурной, состоящей из смеси поляризованных и деполаризованных ОК. Для вычисления коэффициента поглощения ультразвука в такой модели можно применить формулу Зинера [7]

$$\frac{\gamma_{an}}{\omega^2} = \frac{T \alpha_{an}^2 \rho \cdot c}{\kappa} a^2, \quad (14)$$

где ω - частота ультразвука, γ_{an} - аномальная часть коэффициента термического расширения, ρ - плотность, κ - теплопроводность, a - линейный размер ОК. Так как в модели

Эффект усиления поглощения ультразвука в присутствии поля, кроме того, обусловлен последним членом выражения (12), поскольку наложение поля монодоменирует кристаллы, т.е.

$$S_0(\xi) \ll S_0(0).$$

Так как в формулу (12) входят константы, трудно поддающиеся экспериментальному определению, то полученные результаты носят главным образом качественный характер: выясняющий температурный ход

ОК аномальная часть коэффициента термического расширения прямо пропорциональна аномальной части теплоемкости [8],

$$\alpha_{an} = \frac{1}{T_0} \frac{dT_0}{d\rho} C_{pan}, \quad (15)$$

где T_0 - температура ФП, ρ - давление, а теплопроводность связана с теплоемкостью формулой

$$\alpha = \frac{1}{3} C_p c \lambda \quad (16)$$

(λ - длина свободного пробега фонона). Поэтому

$$\frac{\chi_{an}}{\omega^2} = 3 \left(\frac{dT_0}{d\rho} \right)^2 \frac{\rho C_{pan}^2}{T_0 \lambda C_p} a^2. \quad (17)$$

Подставляя данные для титаната бария в точке ФП: $T_0 = 400^\circ\text{K}$, $\frac{dT_0}{d\rho} = 6 \cdot 10^{-9}$ дин $^{-1}$ ·см 2 ·град [4], $C_{pan} = 4,5 \cdot 10^7$ эрг·см $^{-3}$ ·град $^{-1}$, $C_p \approx 7,4 \cdot 10^7$ эрг·см 3 ·град $^{-1}$ [5], $\lambda = 4 \cdot 10^{-8}$ см, $\rho = 5$ г·см $^{-3}$, $a = 10^{-6}$ см, получаем $\chi_{an}/\omega^2 = 9,25 \cdot 10^{-14}$ см $^{-1}$ ·сек 2 . Это означает, что в мегагерцевом диапазоне $\chi_{an} \approx 0,7$ дБ·см $^{-1}$, т.е. вклад весьма ощутим. Если сравнить выражения (17) и (9), то видим, что это поглощение обусловлено диссипацией энергии на фазовой поверхности, вызывающей деполяризацию отдельных ОК.

Как известно, одной из причин размытия ФП являются флуктуации состава [9], которые в первом приближении подчиняются гауссовскому распределению [10]

$$\rho(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\gamma} \exp \left[-\frac{(\theta - T_0)^2}{\gamma^2} \right], \quad (18)$$

где θ локальная температура ФП. Если звуковая волна вызывает ФП в ОК с локальной температурой ФП θ , то это означает, что диссипация звуковой энергии в данной ОК бесконечна, т.е. коэффициент поглощения ультразвука ведет себя как дельта функция Дирака:

$$\chi(\theta) \sim \delta(T - \theta), \quad (19)$$

где T - температура системы. Макроскопическое значение коэффициента поглощения звука получается интегрированием по всем локальным температурам ФП :

$$\gamma_{\text{ан}} \sim \int_{-\infty}^{\infty} \delta(T-\theta) \rho(\theta) d\theta = \rho(T); \quad \gamma_{\text{ан}} = \gamma_0 e^{-\frac{(T-T_0)^2}{\gamma^2}} \quad (20)$$

Так как γ_0 равно значению коэффициента поглощения звука при температуре ФП, то для его вычисления также можно воспользоваться формулой Зинера, взяв значения коэффициента термического расширения, теплопроводности и скорости звука при температуре ФП :

$$\gamma_{\text{ан}} = \frac{T_0 [\alpha(T_0)]^2 \rho c(T_0) \omega^2 a^2}{\chi(T_0)} e^{-\frac{(T-T_0)^2}{\gamma^2}} \quad (21)$$

На рис.3 видно, что формула (21), а также первый член формулы (21), хорошо воспроизводят температурный ход экспериментально снятого коэффициента поглощения ультразвука [6].

Следует отметить, что первый член выражения (12) и формула (21) описывают симметричные эффекты по обе стороны

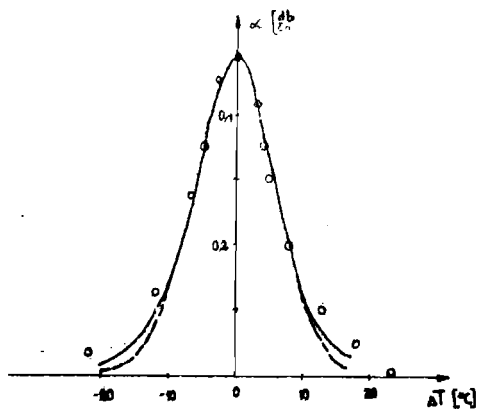


Рис.3. Аномальная часть коэффициента поглощения ультразвука в сегнетоэлектрике $(0,2\text{Pb } 0,8\text{Sr})\text{TiO}_3$, снятая экспериментально (кружки), рассчитанная по первому члену формулы (12) (непрерывная кривая) и по формуле (21).

от макроскопической температуры ФП. Это означает, что, чем более симметрична экспериментально снятая кривая коэффициента поглощения ультразвука, тем более в исследуемом сегнетоэлектрике преобладает здесь теоретически рассмотренный механизм поглощения звука, описываемый выражениями (12) и (21).

Литература

1. И.А.Яковлев, Т.С.Величкина, УФН 63, 411 (1957).
2. К.А.Минаева, А.П.Леванюк, Изв.АН СССР, сер.физ. 29, 978 (1965).
3. К.А.Минаева, Б.А.Струков, ФТТ 8, 32 (1966).
4. С.Я.Гегузина, Б.Л.Тиман, ФТТ 9, 2167 (1967).
5. В.Я.Фрицберг, Б.Н.Ролов, Изв.АН СССР, сер.физ. 28, 649 (1964).
6. В.А.Исупов, Изв.АН СССР, сер.физ. 28, 653 (1964).
7. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Теория упругости. "Наука" 1965, стр.193, 195.
8. T.Romėnovskis, Diplomdarbs, Riga, 1969.
9. В.А.Исупов, ФТТ 5, 187 (1963).
10. Б.Н.Ролов, ФТТ 6, 2128 (1964).
11. I.Perro, Diplomdarbs. Riga, 1969.

В.Н.Кузовков, Б.Н.Ролов

ТЕОРИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА В БЛИЗИ
РАЗВИТОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО
ПЕРЕХОДА

§1. Общие замечания

Как известно из экспериментальных данных, вблизи точки фазового перехода в сегнетоэлектриках наблюдается аномальное поглощение ультразвука. Теория этого явления главным образом разработана для фазовых переходов второго рода [1-7] основана на феноменологической теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира [8-14]. Аномальное поглощение ультразвука связывается с двумя механизмами - релаксационным и флуктуационным.

Первый механизм поглощения связан с существованием линейной связи между равновесным значением внутреннего параметра (поляризации) и плотностью вещества, меняющейся при прохождении звуковой волны [1,2]. Очевидно, что этот эффект обусловлен пьезоэлектричеством и механизм становится непригодным для сегнетоэлектриков, не обладающих пьезоэффектом в параэлектрической фазе.

В непосредственной близости от точки Кюри присутствует другой механизм поглощения, обусловленный взаимодействием звуковой волны с пространственно-неоднородными тепловыми флуктуациями поляризации, что можно использовать для объяснения поглощения выше точки Кюри. В теории Гинзбурга флуктуации учитываются введением члена $\delta(\text{grad } P)^2$ [15], который должен играть наиболее существенную роль вблизи точки фазового перехода. Использование этого механизма можно найти в работах [6,7,8].

Коэффициенты поглощений для ультразвука, полученные из этих предположений, в основном находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными для сегнетоэлектриков с фазовым переходом второго рода.

Попытка использовать эти механизмы для фазовых переходов первого рода приводит к неудовлетворительным результатам. Термодинамический потенциал BaTiO_3 , использованный в работах [2,16] и описывающий кристаллическую решетку сегнетоэлектрических состояний как деформированную кубическую, не может объяснить аномальное поведение модулей упругости вблизи точки фазового перехода. Почти симметричный пик аномального поглощения при отсутствии пьезоэффекта в парафазе (пьезоэффект в сегнетофазе вызван электрострикцией) показывает большую роль флуктуационного механизма в объяснении аномального поглощения. Это особенно важно, если учесть, что флуктуации поляризации вблизи точки фазового перехода есть величины порядка спонтанной поляризации P_s . Кроме того, поиск решения в виде $\alpha = \cos \delta \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau}$ для коэффициента поглощения показывает, что τ - время релаксации - есть величина приблизительно от температуры независимая. В случае $\tau \sim 10^{-6}$ сек, т.е. при частотах $\omega \gg 10^6$ сек $^{-1}$, пик аномального поглощения остается неизменным по высоте и практически при больших частотах пропадает в фоне нормального поглощения. В то же время термодинамический потенциал для температуры меньше точки фазового перехода значение τ , сильно меняющееся с температурой.

Очевидно, флуктуации должны сильно повлиять и на процесс изменения модулей упругости кристалла, т.к. при фазовом переходе наблюдается скачкообразное изменение линейных параметров кристаллических ячеек.

Учет всех этих факторов, показывающих большую роль флуктуаций и приводящих к количественно новым характеристикам при фазовом переходе первого рода, таким, как поверхностная энергия соприкосновения различных фаз, вынуждает отказаться от использования термодинамического потенциала с разложением по степеням поляризации и перейти к приближенному методу, основанному на представлениях о гетерофазных флуктуациях, т.е. методу, позволяющему рассмотреть некоторые закономерности размытых фазовых переходов [17].

§2. Функция распределения

В соответствии с работами [17-20] предполагается, что фазовый переход не происходит сразу во всем образце, а совершается в виде некоторых комплексов или подсистем, обычно называемых областями Кенцига (OK), для которых сохраняет смысл понятие фазы. Размеры этих подсистем, а также локальные параметры, характеризующие их, обусловлены величинами, вызывающими размытие. Однако в упрощенном рассмотрении можно ввести некоторые средние размеры подсистем, характеризующие образцы, а также некую функцию распределения, связанную с вероятностью иметь для подсистемы локальные параметры отличные от средних, т.е. макроскопических.

При фазовом переходе первого рода внутренняя энергия термодинамической системы меняется скачкообразно. Для подсистемы со средним объемом v обозначим её через ϵ_i , где i - индекс фазы. Аналогично энтропию подсистем в различных фазах обозначим через S_i .

В дальнейшем будут использованы величины

$$\Delta \epsilon = \epsilon_2 - \epsilon_1 = q, \quad (2.1)$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{q}{T_0}, \quad (2.2)$$

где q - теплота переполяризации для объема v , T_0 - температура Кюри. Обозначим макроскопическую температуру образца и локальную температуру подсистемы через T и t , соответственно.

Если ввести величины $\theta = T - T_0$ и $\tau = T - t$, то плотность состояний с температурой, отличной от макроскопической можно определить функцией $\rho(\tau)$, причем считаем, что $\frac{\partial \rho(\tau)}{\partial \theta} = 0$, т.е. вид функции $\rho(\tau)$ не зависит от макроскопической температуры. Обозначив число подсистем в единице объема через N , найдем относительное число состояний в парафазе

$$\frac{n_2}{N} = \eta(\theta) = \int_{-\infty}^{\theta} \rho(\tau) d\tau, \quad (2.3)$$

$$\eta(\theta \rightarrow \infty) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\tau) d\tau = 1,$$

т.е. функция $\rho(\tau)$ нормирована. Отсюда находим

$$\frac{d\rho(\theta)}{d\theta} = \rho(\theta). \quad (2.4)$$

Используя формулу (2.4), найдем внутреннюю энергию единицы объема - U_0 - для подсистем:

$$\frac{1}{N} U_0 = \varepsilon_1 (1 - \rho(\theta)) + \varepsilon_2 \rho(\theta). \quad (2.5)$$

Аналогичным образом энтропия подсистем для единицы объема - S_0 - равна

$$\frac{1}{N} S_0 = S_1 (1 - \rho(\theta)) + S_2 \rho(\theta). \quad (2.6)$$

При взаимодействии подсистем возникают некоторые добавочные эффекты.

1. Необходимо учесть энтропию, связанную с числом конфигураций распределения подсистем в единице объема:

$$S' = k \ln W, \quad (2.7)$$

где

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2!}, \quad N = n_1 + n_2.$$

Используя формулу Стирлинга, находим

$$\frac{1}{N} S' = -k \left\{ \rho \ln \rho + (1 - \rho) \ln (1 - \rho) \right\}. \quad (2.8)$$

2. Появление поверхностной энергии, которую можно формально связать с функцией $\rho(\theta)$, считая, что

$$\frac{1}{N} U_s = \delta \rho (1 - \rho), \quad (2.9)$$

т.е., что она пропорциональна вероятности одновременно найти две соприкасающиеся различные фазы.

Используя термодинамическое соотношение

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial (S_0 + S')}{\partial (U_0 + U_s)} = \frac{1}{T} = \frac{1}{T_0 + \theta}$$

и считая θ малой величиной по сравнению с T_0 , получим

$$\rho = \frac{1}{1 + \exp D}, \quad (2.10)$$

где

$$D = -\frac{Qv}{kT_0^2} \theta + \frac{z}{kT_0} (1 - 2\eta),$$

$$Qv = q.$$

Полученное трансцендентное уравнение можно решать методом последовательных приближений, считая, что в точке фазового перехода ($T=T_0$, $\theta=0$) $D_{(0)}=0$ или $\eta_{(0)} = \frac{1}{2}$. Решение ищем в окрестности $\theta=0$:

$$\eta^{(0)} = \frac{1}{2}$$

$$\eta^{(1)} = \frac{1}{1 + \exp\left[-\frac{Qv}{kT_0^2} \theta\right]}.$$

Учтем, что

$$1 - 2\eta^{(1)} = -\operatorname{th} \frac{Qv}{2kT_0^2} \theta, \quad \operatorname{th} x = x - \frac{1}{3}x^3 + \dots$$

Так как мы ищем решение вблизи $\theta=0$, то, в разложении th можно ограничиться первым членом или, что одно и то же, заменить значение функции аргументом. Рассмотрим сходимость коэффициента при θ , который равен

$$-\frac{Qv}{kT_0^2} \cdot m, \quad (2.11)$$

где

$$m = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{z}{2kT_0^2}\right)^n. \quad (2.12)$$

Для существования размытых фазовых переходов необходимо, чтобы величина $\left.\frac{d\eta}{d\theta}\right|_{\theta=0}$ имела ограниченное значение, а ряд (2.12) сходится, когда $\left|\frac{z}{2kT_0^2}\right| < 1$. Если бы было $\left|\frac{z}{2kT_0^2}\right| > 1$, то $\frac{d\eta}{d\theta}$ совпадала бы с обобщенной дельта-функцией $\delta(\theta)$, что соответствует точечным фазовым переходам, при которых $\eta(\theta)$ вела бы себя как скачкообразная функция, т.е. меняла бы своё значение скачком от нуля до единицы при переходе $\theta=0$. Для размытых фазовых переходов суммирование ряда (2.12) дает

$$m = \frac{1}{1 - \frac{\delta}{2kT_0}} \quad (2.13)$$

Исследование коэффициентов при θ^n ($n > 1$) даст лишь небольшие добавки к представлению $\gamma(\theta)$ в виде

$$\gamma(\theta) = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{Qv}{kT_0} \theta - \frac{\delta}{kT_0} \operatorname{th} \frac{1}{1 - \frac{\delta}{2kT_0}} \frac{Qv}{2kT_0} \theta\right)} \quad (2.14)$$

Анализ данных о поведении аномальной части теплоемкости $C_a \sim \frac{d\gamma}{d\theta}$ показывает, что в интервале полуширины пика $\frac{d\gamma}{d\theta}$ значение $\operatorname{th} x$ можно заменить на значение аргумента.

Ограниченность $|\operatorname{th} x| \leq 1$ говорит о том, что с ростом $|\theta|$ фазовая поверхность практически не проявляет себя, однако эта область лежит за пределом эксперимента.

Таким образом с большой степенью точности $\gamma(\theta)$ можно представить в виде

$$\gamma(\theta) = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{Qv}{kT_0} \theta - \frac{1}{1 - \frac{\delta}{2kT_0}} \theta\right)} \quad (2.15)$$

Множитель $\left(1 - \frac{\delta}{2kT_0}\right)^{-1}$ влияет на высоту аномальных пиков, пропорциональных производной $\frac{d\gamma}{d\theta}$.

Как легко увидеть из формулы (2.14), отрицательное значение δ приводит к большему размытию пика в области малых θ и к сжатости пика в области больших θ . При $\delta > 0$ эффект был бы противоположным. Это можно изобразить графически (рис. 1 и 2).

Анализ показывает, что наблюдаемый пик $\frac{d\gamma}{d\theta}$ в случае BaTiO_3 более размыт в области больших $|\theta|$ и существенно отличается от линейного представления $\mathcal{D}(\theta)$. Очевидно, что $\delta > 0$. Тогда учет фазовой поверхности приводит как бы к увеличению значения Q (теплоты деполяризации):

$$Q' = \frac{Q}{1 - \frac{\delta}{kT_0}}$$

и, следовательно, к увеличению пика аномальной теплоемкости, поглощения и т.д. В связи с ограниченностью $\operatorname{th} x$ роль поверхностной энергии, как и следовало ожидать, мала при больших $|\theta|$.

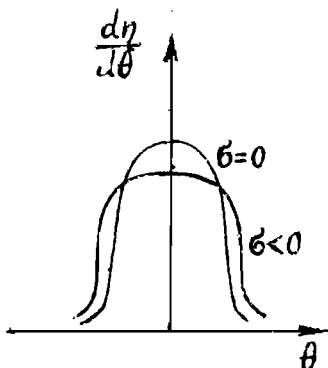


Рис.1.

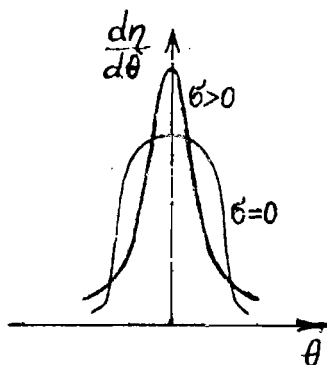


Рис.2.

С учетом величины β вид функции $\eta(\theta)$ становится более сложным, т.к. в неё входит уже два неизвестных параметра и добавляются новые члены. Для качественного же описания вполне пригодно представление $\mathcal{D}(\theta)$ в виде линейной функции θ .

При дальнейшем использовании функции $\eta(\theta)$ понадобится её производная $\frac{d\eta}{d\theta}$. Её удобно в общем случае выразить через $\eta(\theta)$. Используя выражение (2.10), находим

$$\frac{d\eta}{d\theta} \left[\frac{1}{\eta(1-\eta)} - \frac{2\beta}{\kappa T_0} \right] = \frac{Qv}{\kappa T_0^2} \quad (2.16)$$

В таком виде выражение (2.16) можно использовать, если $\ln \eta$ и η задается выражением (2.14). В этой области

$$-\frac{d\mathcal{D}(\theta)}{d\theta} < \frac{Qv}{\kappa T_0^2} \cdot \frac{1}{1 - \frac{\beta}{2\kappa T_0}}$$

Поэтому $\frac{d\eta}{d\theta}$ меняется менее быстро и захватывает большую область температур.

Выражение для $\eta(\theta)$, полученное ранее, соответствует равновесному состоянию системы. Интерпретация η как относительного числа подсистем парафазы для единицы объема, содержащей N подсистем, будет не удобна в дальнейшем при рассмотрении кинетики процесса. Так как в результате эксперимента получают определенные средние результаты, не зависящие от того, сколько подсистем в той или иной фазе со-

держит элемент объема ΔV с координатами \vec{r} в действительности, то можно сохранить выражение для $\eta(\theta)$, вводя новую интерпретацию: $\eta(\theta)$ есть число, показывающее, какую часть в среднем от произвольно выбранного элемента массы образца составляет вещество, находящееся в парафазе.

Это определение понадобится в дальнейшем, когда надо будет перейти от величин, характеризующих данный образец в целом, к плотностям, зависящим как от координат, так и от времени.

§3. Релаксация

Равновесное состояние подсистем, относящихся к различным фазам, есть динамическое равновесие. Существует некоторая вероятность перехода подсистем из одной фазы в другую за время dt . Вероятность перехода из второй фазы в первую можно представить в виде $\omega_{12} dt$, а обратного перехода $\omega_{21} dt$. Так как рассматривается процесс, зависящий от времени и пространственных координат, то введем параметр ξ , описывающий среднее содержание в элементе ΔV с координатами \vec{r} в момент времени t подсистем, находящихся в парафазе. Понятие "среднее" здесь имеет смысл результата усреднения совокупности систем, тождественных с данной, но хаотически распределенных по возможным состояниям. Таким образом, ξ связана с вероятностью по ансамблю. Следовательно, в элементе ΔV с координатами \vec{r} и в момент t в среднем содержится $\xi \Delta V$ парафазы и $(1-\xi)\Delta V$ сегнетофазы. Это происходит из-за того, что экспериментальные данные есть усредненные величины и на них не может влиять тот факт, что при $t_0 < t$ произвольный элемент ΔV имел какое-нибудь распределение подсистем с различными фазами.

Таким образом, здесь, как и в случае с функцией $\eta(\theta)$, вместо величин, характеризующих образец в целом, удобно перейти к их плотностям.

Кинетика взаимного превращения подсистем описывается уравнением

$$\frac{d\xi}{dt} = \omega_{21}(1-\xi) - \omega_{12}\xi. \quad (3.1)$$

При равновесии

$$\frac{d\xi}{dt} = 0,$$

или

$$\frac{\omega_{21}}{\omega_{12}} = \frac{\xi}{1-\xi} \Big|_{\text{равновесное}} = \frac{\eta}{1-\eta}. \quad (3.2)$$

Полагая

$$\omega_{21} = \frac{1}{\tau} \eta(\theta'), \quad \omega_{12} = \frac{1}{\tau} (1-\eta(\theta')), \quad (3.3)$$

уравнение (3.1) примет вид

$$\tau \frac{d\xi}{dt} = -\xi + \eta(\theta'), \quad (3.4)$$

где τ , как будет видно из дальнейшего, играет роль времени релаксации.

Из экспериментальных данных известно, что для кристаллов обычно существует линейная связь между температурой фазового перехода и напряжениями. Обозначив через ϵ_i ($i=1,2,\dots,6$) компоненты тензора напряжений, запишем эту связь в виде

$$\frac{dT_0}{d\epsilon_i} = -\gamma_i, \quad (3.5)$$

где коэффициенты $\gamma_i = \text{const}$. В силу определенных свойств симметрии кристаллической решетки некоторые γ_i могут равняться нулю. Если в равновесном состоянии образец характеризуется температурой Кюри T_0 , то при воздействии звуковой волны, т.е. поля напряжений ϵ_i , он в каждом малом элементе образца с координатами \vec{r} в момент времени t будет характеризоваться локальной температурой Кюри

$$T_0' = T_0 - \gamma_i \epsilon_i. \quad (3.6)$$

Считая ϵ_i малой величиной, разложим $\eta(\theta')$ в ряд по степеням ϵ_i с точностью до членов первого порядка:

$$\eta(\theta') = \eta(\theta) + \frac{d\eta}{d\theta} (-\gamma_i \delta_i) = \eta(\theta) + \frac{d\eta}{d\theta} \gamma_i \delta_i. \quad (3.7)$$

В акустической волне предполагаем δ_i гармонически меняющимся во времени:

$$\delta_i = \delta_{0i} e^{i(\omega t - kx)},$$

тогда уравнение (3.4) перепишется в виде

$$\tau \frac{d\xi}{dt} = -\xi + \eta(\theta) + \frac{d\eta}{d\theta} \gamma_i \delta_i. \quad (3.8)$$

Решаем уравнение (3.8) методом Лапласа, учитывая соотношения

$$\xi \equiv X; \quad \frac{d\xi}{dt} = pX - X_0; \quad e^{i\omega t} = \frac{1}{p - i\omega}.$$

Подставляя их в уравнение и разрешая относительно X , получим

$$X = \frac{\tau X_0}{\tau p + 1} + \frac{\eta}{p(p\tau + 1)} + \frac{d\eta}{d\theta} \gamma_i \frac{\delta_{0i} e^{-ikx}}{(p - i\omega)(\tau p + 1)},$$

откуда находим оригинал

$$\xi(t, x) = \eta(\theta) + \frac{d\eta}{d\theta} \gamma_i \frac{[\delta_i - \delta_{0i} e^{-ikx} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}]}{1 + i\omega\tau} + \Delta X e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (3.9)$$

$$\Delta X = X_0 - \eta(\theta).$$

Стационарное решение при $t \rightarrow \infty$, т.е. решение, не зависящее от начальных данных, отличных от равновесных, есть

$$\xi(t) = \eta(\theta) + \frac{d\eta}{d\theta} \gamma_i \frac{\delta_i}{1 + i\omega\tau}. \quad (3.10)$$

Обозначив через $\tilde{\xi}$ гармоническую часть от $\xi(t)$, получим

$$\tilde{\xi} = \frac{d\eta}{d\theta} \gamma_i \frac{\delta_i}{1 + i\omega\tau}. \quad (3.11)$$

Следует учесть, что при поиске решения в комплексном виде экспоненциальная запись сохраняется везде, где ξ входит линейно в выражения. Если выражение содержит $\tilde{\xi} \delta_i$ и т. д., то следует считать, что

$$\tilde{\xi} = \operatorname{Re} \frac{d\eta}{d\theta} \eta_c \frac{\omega_c}{1 + i\omega\tau} \quad (3.12)$$

Смысл решения имеет лишь действительная часть выражения (3.10). Появление множителя $\frac{1}{1 + i\omega\tau}$ указывает на то, что колебания ω_c и $\tilde{\xi}$ сдвинуты по фазе.

§4. Деформации при фазовом переходе

При фазовом переходе первого рода в сегнетoeлектриках происходит скачкообразное изменение параметров, характеризующих элементарные ячейки кристалла. Это явление обусловлено электрострикцией. Так для BaTiO_3 при $T = 120^\circ\text{C}$ происходит переход из тетрагональной фазы в кубическую, сопровождающийся для элементарной ячейки сжатием вдоль оси C (спонтанной поляризации) и расширением вдоль оси a , перпендикулярной к C .

Изменение параметров можно охарактеризовать относительными величинами типа $\frac{\Delta l_m}{l_m}$, обусловленными симметрией кристалла в сегнетофазе и парафазе. Это изменение параметров решетки, связанное с фазовым переходом, назовем аномальным.

С учетом размытия фазового перехода относительное изменение параметров в среднем для элемента Δv с координатами

r^0 можно связать в равновесном случае с функцией η , а в неравновесном - с функцией $\tilde{\xi}$.

Компоненты нормальной части тензора деформации линейно связаны модулями упругости S_{ij} с компонентами тензора ϵ_i :

$$\epsilon_{i, \text{норм}} = \epsilon_{in} = S_{ij}(\theta) \epsilon_j, \quad (4.1)$$

где

$$S_{ij}(\theta) = S_{ij_1}(1 - \eta) + S_{ij_2} \cdot \eta. \quad (4.2)$$

Здесь учтен тот факт, что модули упругости обеих фаз в общем различны, поэтому с учетом размытия вводится "усредненный" модуль $S_{ij}(\theta)$. Учитывая, что в уравнение колеба-

ний будут входить производные по времени, в компонентах тензора аномальной деформации следует ограничиться лишь гармоническими членами.

$$u_{i\alpha} = \frac{\Delta l_i}{l_i} \tilde{\eta} = \frac{\Delta l_i}{l_i} \frac{d\eta}{d\theta} \eta_j \frac{\delta_j}{1+i\omega\tau} \quad (4.3)$$

Следовательно, полная деформация

$$u_i = u_{in} + u_{i\alpha} = \left[S_{ij}(\theta) + \frac{\Delta l_i}{l_i} \eta_j \frac{d\eta}{d\theta} \frac{1}{1+i\omega\tau} \right] \delta_j \quad (4.4)$$

Выражение в скобках играет роль эффективного модуля упругости

$$S_{ij} = \delta_{ij}(\theta) + \frac{\Delta l_i}{l_i} \eta_j \frac{d\eta}{d\theta} \frac{1}{1+i\omega\tau} \quad (4.5)$$

При малых частотах, т.е. при исследовании модулей упругости,

$$S_{ij} \approx \delta_{ij}(\theta) + \frac{\Delta l_i}{l_i} \eta_j \frac{d\eta}{d\theta} \quad (4.6)$$

Используя в качестве η выражение (2.15), получим

$$\frac{d\eta}{d\theta} = \frac{1}{2} \frac{Qv}{\kappa T_0} \cdot \frac{1}{1 - \frac{\delta}{2\kappa T_0}} \cdot \frac{1}{1 + \operatorname{ch} \left[\frac{Qv}{\kappa T_0} \frac{1}{1 - \frac{\delta}{2\kappa T_0}} \theta \right]}$$

Функция

$$f(\theta) = \frac{d\eta}{d\theta}$$

имеет характерный колоколообразный вид, симметричный относительно оси $\theta = 0$, чем и можно объяснить аномалию модулей упругости вблизи точки фазового перехода.

Экспериментальное измерение хода кривых S_{ij} эфф. будет, очевидно, затруднено тем обстоятельством, что при изменении S_{ij} образец может возбуждаться на собственных гармониках.

§5. Уравнение колебаний

Используем уравнение колебаний в виде

$$f \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma}{\partial x} \quad (5.1)$$

где U - компонента деформации для волны с избранным направлением поляризации. Так как δ_i и U гармонически зависят от (t, x) , то получим

$$U_i = \frac{\partial U}{\partial x_i}$$

В гармоническом случае $\delta_i = \delta_{0i} e^{i(\omega t - \kappa x)}$ и возможны следующие типы волн:

1. Продольная звуковая волна.

$$U = \frac{i}{\kappa} U_1 \sim e^{i(\omega t - \kappa x)}$$

$$U = \frac{i}{\kappa} S_{11} \delta_1$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial t^2} = -\omega^2 U, \quad (5.2)$$

$$\frac{\partial \delta_1}{\partial x_1} = -\kappa \delta_1$$

Подставляя в уравнение (5.1), получим

$$\kappa^2 = \omega^2 \rho S_{11} = \omega^2 \rho \left\{ S_{11}(\theta) + \frac{\Delta \alpha}{\alpha} \gamma_1 \frac{d\theta}{d\theta} \frac{1}{1 + i\omega\tau} \right\} \quad (5.3)$$

2. Поперечная волна (волна сдвига). Считаем направлением распространения ось x_1 , а направлением движения частиц - ось x_2 .

$$U_2 = \frac{\partial U}{\partial x_1}, \quad U = \frac{i}{\kappa} S_{61} \delta_1$$

$$\kappa^2 = \omega^2 \rho \left\{ S_{61}(\theta) + \frac{\Delta \zeta_6}{\zeta_6} \gamma_1 \frac{d\theta}{d\theta} \frac{1}{1 + i\omega\tau} \right\}$$

Аналогично и для волны, поляризованной вдоль оси x_3 .

Приведенные выкладки носят весьма общий характер, т.к. учет симметрии кристалла накладывает ограничения на типы волн. Так, например, для сегнетозлектрика типа BaTiO_3 имеем $\frac{\Delta \zeta_i}{\zeta_i} = 0$, $\gamma_i = 0$ для $i = 4, 5, 6$, и отличны от нуля модули упругости S_{ik} ($i, k = 1, 2, 3$) и S_{ij} ($i = 4, 5, 6$) в обеих фазах. Следовательно, $S_{61} = S_{51} = 0$. Иначе говоря, в предыдущем случае компонента δ_1 могла бы возбудить звуковую волну лишь продольного типа.

Так как в выражении (5.3) правая часть есть мнимое

число, то естественно искать K в комплексной форме $K = k' - i\alpha$, где $k' = \frac{\omega}{V_f}$ связан с фазовой скоростью распространения волны V_f , а α есть показатель поглощения. Обозначая

$$K^2 = \omega^2 \rho S_{ij} = \omega^2 \rho (A - iB),$$

где

$$A = \operatorname{Re} S_{ij} = S_{ij}(\theta) + \frac{\Delta l_i}{l_i} \rho_i \frac{d\rho}{d\theta} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2},$$

$$B = -\operatorname{Im} S_{ij} = \frac{\Delta l_i}{l_i} \rho_i \frac{d\rho}{d\theta} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2},$$

для фазовой скорости и показателя поглощения получаем

$$V_f = \sqrt{\frac{2}{\rho}} \frac{1}{(A + \sqrt{A^2 + B^2})^{1/2}}, \quad (5.4)$$

$$\alpha = \omega \frac{\rho}{2} B V_f,$$

или

$$V_f = \sqrt{\frac{2}{\rho}} \cdot \frac{1}{(|S| + \operatorname{Re} S)^{1/2}}, \quad (5.5)$$

$$\alpha = \frac{\omega^2}{2} \rho \left(\frac{\Delta l_i}{l_i} \rho_i \right) \frac{d\rho}{d\theta} \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} V_f.$$

В предельном случае $\omega \tau \ll 1$ имеем (см. (4.6))

$$V_f = \frac{1}{\sqrt{\rho \cdot S_{ij}(\theta)}}, \quad (5.6)$$

а в случае $\omega \tau \gg 1$

$$V_f = \frac{1}{\sqrt{\rho \cdot S_{ij}(\theta)}}.$$

Если $\omega \tau \sim 1$, то, естественно, надо использовать общее выражение (5.5).

При данных приближениях график $\frac{\alpha}{V_f}$ должен быть симметричен, т.к. все изложенное рассматривалось для случая однодоменного кристалла. В керамике кроме того, что нельзя будет выделить "тип волн" из-за различной ориентации доменов, необходимо учесть и рассеяние ультразвуковых волн на доменных стенках, усиливающее поглощение в сегнетофазе.

При исследовании функций η и $\frac{d\eta}{d\theta}$ удобно использовать для большей точности графики как x , так и V_f . Полученные результаты можно использовать при исследовании других физических величин.

§6. Диссипация энергии при прохождении ультразвука

Предположим, что среда находится в состоянии термодинамического равновесия при постоянной температуре. Тогда для изменения внутренней энергии U в единице объема имеем

$$\frac{dU}{dt} = \frac{dQ}{dt} + \frac{dW}{dt}, \quad (6.1)$$

где Q - теплота, W - работа. В условиях прохождения звуковой волны

$$dW = \epsilon_i \sum du_i. \quad (6.2)$$

Здесь выбран определенный тип волн, так как от этого зависит коэффициент поглощения.

Усредним равенство (5.1) по времени, считая, что температура поддерживается постоянной. Тогда в среднем энергия среды в периодическом внешнем поле остается постоянной, откуда для выделения тепла получим

$$\frac{dQ}{dt} = - \frac{dW}{dt}. \quad (6.3)$$

В общем случае модули упругости имеют диссипативную часть и поэтому

$$S_{ij}(\theta) = S_{ij}^1(\theta) - i S_{ij}^2(\theta). \quad (6.4)$$

По аналогии с формулой (4.4) можно записать

$$u_i = [S_{ij}^1 - S_{ij}^2] \epsilon_j + \frac{\Delta \epsilon_i}{\tau_i} \tau_i \frac{d\eta}{d\theta} \frac{\epsilon_j}{1 + i\omega\tau_i}, \quad (6.5)$$

$$\frac{du_i}{dt} = i\omega u_i. \quad (6.6)$$

При выборе определенной поляризации, а, следовательно, и типа волны, в сумме по l остается лишь один член; так для продольной волны следует положить $l=1$, ($l=1, 2, 3$).

Взяв действительную часть от (6.6) и используя выражение

$$\delta_j = \delta_{0j} e^{-\alpha x} [\cos(\omega t - u'x) + l \sin(\omega t - u'x)], \quad (6.7)$$

получаем

$$\operatorname{Re} \frac{du_j}{dt} = \omega \delta_{0j} e^{-\alpha x} \left\{ [S_{ij}^2 \cos(\omega t - u'x) - S_{ij}^1 \sin(\omega t - u'x)] + \right. \\ \left. + \frac{\Delta l_i}{l_i} \gamma_i \frac{d\gamma}{d\theta} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} [\omega \tau \cos(\omega t - u'x) - \sin(\omega t - u'x)] \right\}. \quad (6.8)$$

Составляя выражение $\delta_j \frac{du_j}{dt}$ и усредняя его с учетом формул

$$\cos^2(\omega t + \varphi) = \sin^2(\omega t + \varphi) = \frac{1}{2}, \quad \cos(\omega t + \varphi) \sin(\omega t + \varphi) = 0,$$

получим

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{\omega}{2} \delta_{0i}^2 e^{-2\alpha x} \left[S_{ij}^2 + \frac{\Delta l_i}{l_i} \gamma_i \frac{d\gamma}{d\theta} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right], \quad (6.9)$$

или

$$\frac{dQ}{dt} = -\delta_{0i}^2 e^{-2\alpha x} \frac{\alpha}{\rho V_t}. \quad (6.10)$$

Из выражения (6.10) можно легко получить соотношение для интенсивности звука, справедливое для плоских волн:

$$I = I_0 e^{-2\alpha x}. \quad (6.11)$$

Рассеиваемая мощность равна

$$-\frac{dQ}{dt} = \frac{\omega}{2} \delta_{0i}^2 e^{-2\alpha x} (-\operatorname{Im} S) = \frac{\omega}{2} \delta_{0i}^2 e^{-2\alpha x} \operatorname{Re} S \operatorname{tg} \delta, \quad (6.12)$$

где

$$\operatorname{tg} \delta = Q^{-1} = \frac{\operatorname{Im} S}{\operatorname{Re} S} = \frac{S_{ij}^2 + \frac{\Delta l_i}{l_i} \gamma_i \frac{d\gamma}{d\theta} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}}{S' + \frac{\Delta l_i}{l_i} \gamma_i \frac{d\gamma}{d\theta} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}}. \quad (6.13)$$

и $S'(\omega)$ - нормальная диссипативная часть от $S_{ij}(\omega)$ обусловленная внутренним трением и теплопроводностью:

$$s^2 = s_1^2 (1-\eta) + \delta_2^2 \eta$$

Классическая часть $\gamma_n S$ согласно Стокюу и Кирхгофу пропорциональна частоте ω .

§7. Качественный анализ поведения физических величин вблизи точки размытого фазового перехода

На основании формулы (4.5) имеем

$$\operatorname{Re} S_{cl} = S_{cl}(\theta) + \left(\frac{\Delta c_i}{T_i} \eta_i \right) \frac{dU}{d\theta} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Величина $\operatorname{Re} S$ представляет собой суперпозицию двух зависящих от температуры слагаемых, сильно меняющихся в точке фазового перехода, в результате чего значение суммы может иметь максимум при температуре, не совпадающей с T_c ($\theta=0$). Для иллюстрации этого эффекта на рис.3 показан результат графического сложения величин

$$1) S_{cl}(\theta) = S_1 + (S_2 - S_1) \eta,$$

$$2) S_0 = \frac{\Delta c_i}{T_i} \eta_i \frac{d\eta}{d\theta} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

в зависимости от полуширины кривой $\frac{d\eta}{d\theta}$, обозначенной через $\bar{\theta}$.

Так как при $\omega \tau \ll 1$

$$V_+ = \sqrt{\frac{1}{S_2 - S_1}}$$

(см. (5.6)), то вид графика V_+ будет совпадать с графиком $\frac{1}{\sqrt{S_2 - S_1}}$, т.е. кроме ступенчатого перехода из-за изменения $S(\theta)$ будет наблюдаться и аксиальная впадина, исчезающая при $\omega \tau \gg 1$, когда $V_+ = \sqrt{S(\theta)}$.

Коэффициент поглощения звука α пропорционален $\frac{dU}{d\theta} V_+$. Так как поведение $\frac{dU}{d\theta}$ совпадает с поведением S_0 на рис.3, то, очевидно, что в результате наложения поведения V_+ на поведение $\frac{dU}{d\theta}$ максимум полученной кривой будет несколько сдвинут от точки фазового перехода (рис.5).

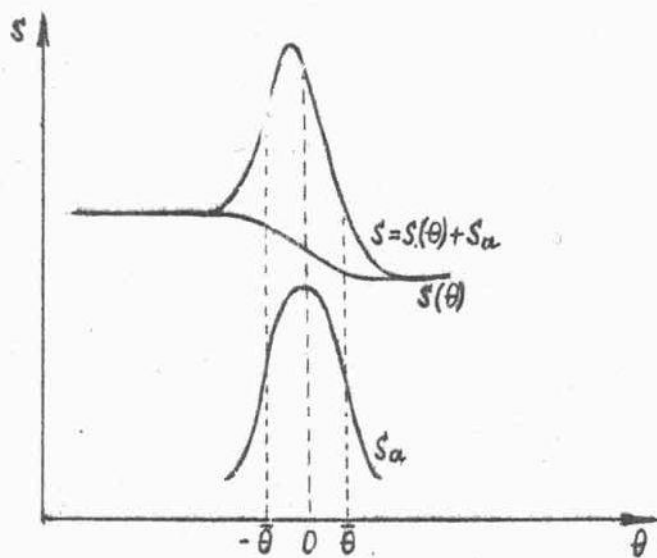


Рис. 3.

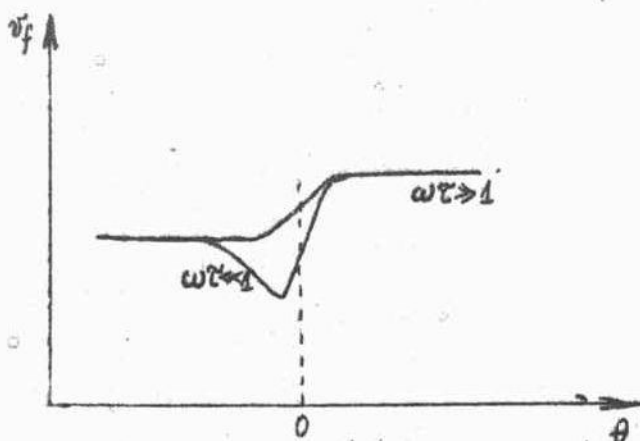


Рис. 4.

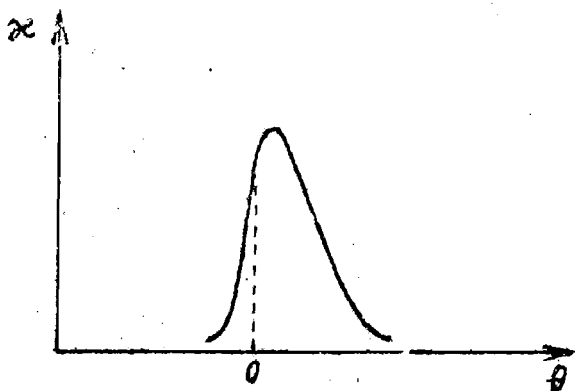


Рис.5.

При прохождении звуковой волны в монокристалле кроме аномального поглощения будет наблюдаться также и фон нормального поглощения.

Если образец является поликристаллом, то кроме этих эффектов в сегнетоэлектрической фазе вблизи точки фазового перехода будет наблюдаться поглощение, обусловленное рассеянием ультразвука на доменных стенках.

Очевидно, что в результате всех этих причин общая картина поглощения будет довольно сложной. Поэтому представляет интерес выделение пика аномального поглощения и связанных с ним величин из общей зависимости без учета возможного доменного поглощения.

Нормальные компоненты модулей упругости при этом следует написать с членом, учитывающим диссипативную часть, частотная зависимость которой в общем случае не ясна, но ее можно найти из графика поглощения

$$S_{ij}(\theta) = S_{ij}^1(\theta) - (S_{ij}^2(\theta)). \quad (7.1)$$

Предлагается, что S_{ij}^2 вблизи точки фазового перехода меняется подобно S_{ij}^1 , т.е. ступенчато, и не испытывает аномалии другого типа. Подстановка (7.1) в уравнение (5.3) приводит к выражению

$$K^2 = \omega^2 \rho \left\{ \left[S^2(\theta) + \left(\frac{\Delta l}{l} \gamma \right) \frac{d\eta}{d\theta} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] - i \left[S^2(\theta) \left(\frac{\Delta l}{l} \gamma \right) \frac{d\eta}{d\theta} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \right\} \quad (7.2)$$

Используя обозначения

$$K^2 = \omega^2 \rho (A - iB),$$

$$A = \operatorname{Re} S,$$

$$B = -\operatorname{Im} S,$$

получаем

$$V_f = \sqrt{\frac{R}{S}} \frac{1}{(A + \sqrt{A^2 + B^2})^{1/2}} V_2, \quad (7.3)$$

$$x = \omega \frac{B}{2} V_f, \quad (7.4)$$

или

$$x = \left[\frac{\rho \omega}{2} S^2(\theta) + \frac{\rho}{2} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \left(\frac{\Delta l}{l} \gamma \right) \frac{d\eta}{d\theta} \right] V_f. \quad (7.5)$$

При $\omega \tau \ll 1$

$$V_f = \frac{1}{\sqrt{S}} \cdot \frac{1}{\sqrt{S \approx \rho}}, \quad (7.6)$$

а в случае $\omega \tau \gg 1$

$$V_f = \sqrt{\frac{R}{S}} \cdot \frac{1}{\sqrt{S^2(\theta)}}. \quad (7.7)$$

Литература

1. И. А. Яковлев, Т. С. Величина, УФН 63, 411 (1957).
2. К. А. Минаева, Б. А. Струков, ФТТ 8, 32 (1966).
3. А. П. Леванюк, ЖЭТФ 49, 1304 (1965).
4. К. А. Минаева, А. П. Леванюк, Изв. АН СССР, сер. физ. 24, 978 (1965).
5. К. А. Минаева, А. П. Леванюк, Б. А. Струков, В. А. Мопчик, ФТТ 9, 1220 (1967).

6. А.П.Леванюк, К.А.Минаева, Б.А.Струков, ФТТ 10, 2443 (1968).
7. К.А.Минаева, А.П.Леванюк, Б.А.Струков, Изв.АН СССР, сер. физ. 33, 328 (1969).
8. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Статистическая физика. М., Изд-во "Наука", 1964.
9. Л.Д.Ландау, ЖЭТФ 7, 19 (1937).
10. Л.Д.Ландау, ЖЭТФ 7, 627 (1937).
11. В.Л.Гинзбург, ЖЭТФ 15, 739 (1945); 19, 36 (1949).
12. В.Л.Гинзбург, УФН 38, 490 (1949).
13. А.Р.Devonshire, Phil. Mag. 42, 1065 (1951).
14. А.Р.Devonshire, Adv. in Phys. 3, 85 (1954).
15. В.А.Гинзбург, ФТТ 2, 2031 (1960).
16. М.Я.Широбокон, Л.П.Холоденко, ЖЭТФ 21, 1239 (1951).
17. В.Я.Фрицберг, Б.Н.Ролов, Изв.АН СССР, сер.физ. 28, 653 (1964); 29, 1019 (1965).
18. Б.Н.Ролов, Изв.АН Латв.ССР, сер.физ. и техн.наук 6, 14 (1966).
19. Б.Н.Ролов, Изв. АН Латв. ССР, сер.физ. и техн.наук 6, 55 (1968).
20. Б.Н.Ролов, Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук 4, 18 (1967).

УДК 530.1

Исследование закономерностей размытых фазовых переходов на кафедре теоретической физики Латвийского Государственного университета им. П. Стучки, Б. Н. Ролов, Размытые фазовые переходы, вып. I, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1970.

В статье дан обзор основных аспектов проблемы размытых фазовых переходов. Дан краткий анализ работ, выполненных на кафедре по тематике физики размытых фазовых переходов. Приведена полная библиография трудов, опубликованных сотрудниками кафедры по этой тематике.

Иллюстр. - 4, библиогр. - 35 назв.

УДК 530.1

Размытые фазовые переходы в конденсированных системах, Б. Н. Ролов, Т. Б. Романовский, Размытые фазовые переходы, вып. I, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1970.

Работа посвящена общей проблеме размытых фазовых переходов в конденсированных системах различного типа. Приведен весьма богатый экспериментальный материал, свидетельствующий о широком распространении размытых фазовых переходов в физике. Кратко рассмотрены теоретические основы и модельные представления, объясняющие появление размытых фазовых переходов. Рассматриваются термодинамический и статистический формализм общей теории размытых фазовых переходов.

Табл. - 2, иллюстр. - 16, библиогр. - 280 назв.

УДК 537.226.33

Кинетика и релаксация в области размытого сегнетоэлектрического фазового перехода, Б.Н.Ролов, Т.Б.Романовский, Размытые фазовые переходы, вып. I, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1970.

Рассматривается метод анализа кинетики и релаксации в рамках модели областей Кенцига, используя функцию включения. Найдены времена релаксации простейших процессов в присутствии внешнего электрического поля, связанных с переполаризацией и другими явлениями. Получена зависимость между временем релаксации и соответствующими микроскопическими характеристиками модели областей Кенцига и сегнетоэлектрического фазового перехода.

Библиогр. - 4 назв.

УДК 537.226.33

Поглощение ультразвука в окрестности размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов, Т.Б.Романовский, Размытые фазовые переходы, вып. I, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1970.

В работе рассмотрены некоторые закономерности механизма поглощения ультразвука в рамках существующих представлений о размытых фазовых переходах. Получены выражения для температурной зависимости коэффициента поглощения в модели областей Кенцига. В качестве сравнения теоретических результатов с экспериментом рассмотрен твердый раствор $(Pb, Sr)TiO_3$, в котором следует ожидать преобладание рассмотренных в работе механизмов поглощения звука.

Иллюстр. - 3, библиогр. - II назв.

УДК 537.226.33

Теория распространения ультразвука вблизи размытого сегнетоэлектрического фазового перехода, В.Н.Кузовков, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып. I, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1970.

В работе, исходя из предположений о гетерофазных флуктуациях, рассмотрено поведение некоторых физических величин вблизи размытого фазового перехода в сегнетоэлектриках. Получены температурные и частотные зависимости для поведения модулей упругости, фазовой скорости и аномальной части коэффициента поглощения. При учете существования фазовой поверхностной энергии получено ограничение на ее величину, необходимую для существования размытого фазового перехода.

Иллюстр. - 5, библиогр. - 20 назв.

С о д е р ж а н и е

1. Б.Н.Р о л о в, Исследование закономерностей размытых фазовых переходов на кафедре теоретической физики Латвийского Государственного университета им.П.Стучки 4
2. Б.Н.Р о л о в, Т.Б.Р о м а н о в с к и й, Размытые фазовые переходы в конденсированных системах 14
3. Б.Н.Р о л о в, Т.Б.Р о м а н о в с к и й, Кинетика и релаксация в области размытого сегнетоэлектрического фазового перехода 73
4. Т.Б.Р о м а н о в с к и й, Поглощение ультразвука в окрестности размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов 81
5. В.Н.К у в о в к о в, Б.Н.Р о л о в, Теория распространения ультразвука вблизи размытого сегнетоэлектрического фазового перехода 89

Коллектив авторов

РАЗМЫТЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
ученые записки, том 138
Выпуск I

Редактор В. Оркевич
Корректор Ю. Билде

Подписано к печати 26/X 1970 ЯТ 04256 Зак. № 718.
Ф/б 60x84/16. Писчая № 1. Физ. п. л. 7,3. Уч.-и. л. 5,4.
Тираж 330 экз. Цена 56 коп.

Отпечатано на ротапринтере, г. Рига-Ц, бульв. Райниса, 19
Латвийский государственный университет имени Петра Стучки.

32281

LU bibliotēka



200023144

ЦЕНА 68 коп.

PT-75

138