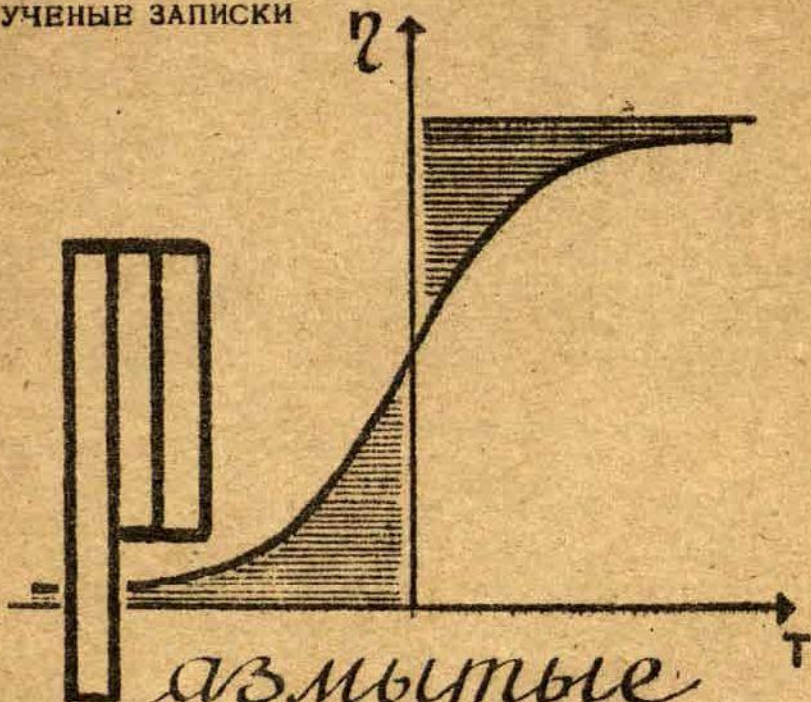


164

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ



азимытые
**ФАЗОВЫЕ
ПЕРЕХОДЫ**

ВЫПУСК **4**

Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки

Ученые записки
Латвийского государственного университета
имени Петра Стучки
том 164

РАЗМЫТЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

выпуск IV



Редакционно-издательский отдел ЛГУ им. Петра Стучки
Рига 1972

Размытые фазовые переходы, вып.4,
ЛГУ им. П.Стучки, Рига, 1972.

В сборник включена часть исследований, выполненных на кафедре теоретической физики Латвийского Государственного университета им. П.Стучки в 1971 г. Работы, главным образом, посвящены теоретическому рассмотрению основных закономерностей сегнетоэлектрического фазового перехода. Приведены результаты исследований термических, диэлектрических, акустических, магнитных, электрооптических и др. свойств в области фазового перехода. Приведено сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными.

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

Табл. - 6, иллюстр. - 14, библиогр. - 202 назв.

I и II выпуск вышли в свет 1970 году, III - в 1971 году.

В. А. Ивин, Б. Н. Ролов

УЧЕТ УПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ, ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ
И ДРУГИХ ФАКТОРОВ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ЗАРОДЫШЕЙ В
ОКРЕСТНОСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО
ПЕРЕХОДА

При фазовом переходе (ФП) в твердом теле образование зародышей новой фазы происходит внутри кристаллической решетки старой фазы. Поскольку в теории размытых сегнетоэлектрических ФП существенную роль играет величина объема зародыша, то необходимо возможно подробнее рассмотреть процесс образования зародыша и, в частности, энергетический баланс этого процесса. Появление зародышей в старой фазе, имеющей иные упругие и геометрические характеристики, приводит к возникновению в теле полей внутренних напряжений. Последние, очевидно, определенным образом влияют на кинетику ФП и физические свойства образующейся гетерофазной системы. Далее, атомы, расположенные на границе зародыша и старой фазы, находятся в энергетических состояниях, не соответствующих равновесию любой из сосуществующих фаз. Поэтому они обладают избыточной (поверхностной) энергией, учет которой при последовательном рассмотрении проблемы необходим. Кроме того, энергетический баланс зародыша определяется ещё энергией перехода, деполяризации и т. д. Другое дело, что в конкретных случаях вклады некоторых из этих видов энергии могут быть пренебрежимо малы.

В общем случае можно построить функционал энергии зародыша произвольной формы, зависящий от функции формы. Тогда оптимальную форму зародыша, ориентацию его кристаллографических осей относительно осей решетки старой фазы легко найти варьированием функционала путем такого произ-

вольного варьирования поверхности зародыша, при котором его объем не изменяется.

Рассмотрение указанного круга вопросов начнем с учета упругой энергии при образовании зародыша (включения) новой фазы внутри старой фазы (матрицы).

Вычислим энергию внутренних напряжений матрицы+включение, следуя работам [1,2]. Если ФП не сопровождается трансляционным смещением материала, то макродеформация ϵ_{ij}^0 , которую испытывает свободная от воздействия окружающей матрицы область кристалла (включение), претерпевающая ФП, может быть определена как

$$\epsilon_{ij}^0 = \frac{1}{2} (u_{ij}^0 + u_{ji}^0).$$

Матрица u_{ij}^0 связывает координаты атомов до (x_i) и после (x_i') превращения, т.е. смещение u_i равно

$$u_i = x_i' - x_i = u_{ij}^0 x_j.$$

Напряженное состояние в результате ФП можно определить путем следующих операций.

1. Пусть область кристалла объема V_0 и с поверхностью S (или $S(V_0)$) должна претерпеть ФП. Сделаем разрез вдоль S и извлечем V_0 .

2. Пусть в объеме V_0 (свободном) произойдет ФП и перестройка решетки характеризуется u_{ij}^0 . Смещение точек поверхности, очевидно, есть

$$u_i^0(r_s) = u_{ij}^0 x_j(r_s),$$

где r_s - координаты точек поверхности.

3. Вставим превратившуюся область когерентно в матрицу, т.е. соседние атомы до ФП останутся соседними и после него. Для этого:

а) приложим к поверхности превратившейся свободной области силы

$$f_i = \sigma_{ij}^0 n_j = \lambda_{ijet} \epsilon_{et}^0 n_j,$$

которые приведут область к первоначальной форме;

б) вставим сжатый объем в матрицу и "сварим" края разреза. Деформация в системе отсутствует, а напряжение во включении есть

$$\sigma_{ij}^0 = \lambda_{ijelm} \varepsilon_{elm},$$

где коэффициенты жесткости кристалла λ_{ijelm} относятся к новой фазе;

в) для уничтожения сил " f_i " приложим в каждой точке поверхности силы " $-f_i$ ". Они создадут смещения u_i , являющиеся истинными смещениями во включении и в матрице в результате ФП.

Согласно теории упругости [3] энергия напряжений в системе есть

$$E = -\frac{1}{2} \varepsilon_{ij}^0 \int_V \sigma_{ij} dV, \quad (1)$$

где интегрирование ведется по объему включения, а σ_{ij} - истинное напряжение во включении.

Введем функцию формы включения $\theta(\vec{r})$:

$$\theta(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \text{внутри включения,} \\ 0 & \text{вне включения.} \end{cases}$$

Тогда можно записать, что

$$E = -\frac{1}{2} \varepsilon_{ij}^0 \int \sigma_{ij} \theta(\vec{r}) dV,$$

где интегрирование ведется по всему пространству.

Напряжение внутри включения есть

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}(f_i) - \sigma_{ij}^0,$$

где $\sigma_{ij}(f_i)$ - упругое напряжение, создаваемое действием сил " $-f_i$ ".

$$\sigma_{ij}(f_i) = \lambda_{ijelm} \varepsilon_{elm} = \lambda_{ijelm} \frac{\partial u_e}{\partial x_m}.$$

Таким образом, задача состоит в отыскании истинного значения u_e . Используем для этого тензорную функцию Грина

$G_{ij}(\vec{r} - \vec{r}')$. Она определяет смещение $u_i(\vec{r})$ в точке \vec{r} , вызванное единичной силой, действующей в точке \vec{r}' в направлении оси x_j [4].

Тогда

$$u_k(\vec{r}) = \int G_{km}(\vec{r}-\vec{r}') f_m(\vec{r}') \theta(\vec{r}') dV', \quad (2)$$

где $u_k(\vec{r})$ есть решение уравнения равновесия

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_i} + f_i = 0 \quad \text{или} \quad \lambda_{ijkl} u_{k,l} + f_i = 0,$$

а тензорная функция Грина

$$\lambda_{ijkl} G_{km,l}(\vec{r}-\vec{r}') + \delta_{im} \delta(\vec{r}-\vec{r}') = 0, \quad (3)$$

где δ_{im} - символ Кронекера, а $\delta(\vec{r}-\vec{r}')$ - дельта-функция Дирака. Действительно, если продифференцировать (2) по x_e и x_j , умножить на λ_{ijel} , заменить в получившемся выражении подынтегральный множитель

$$\lambda_{ijkl} G_{km,l}(\vec{r}-\vec{r}') \quad \text{через} \quad -\delta_{im} \delta(\vec{r}-\vec{r}'), \quad \text{как это}$$

следует из (3), то получим исходное уравнение равновесия.

Сделаем несколько замечаний относительно обозначений. Все индексы пробегает значения 1, 2, 3; имеет место правило суммирования Эйнштейна, т.е.

$$\sum_i a_i x_i = a_i x_i,$$

или суммирование по повторяющимся индексам; вектор смещения \vec{u} имеет своими компонентами u_1, u_2, u_3 ;

$$u_{i,k} = \frac{\partial u_i}{\partial x_k}, \quad u_{i,k,l} = \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_k \partial x_l}.$$

Из уравнения (3) можно получить, что

$$u_e(\vec{r}) = \int \sigma_{ij}^0 \frac{\partial G_{iel}(\vec{r}-\vec{r}')}{\partial x_j'} \theta(\vec{r}') dV'.$$

Теперь все необходимые величины определены, подставляя их в выражение для энергии, получим

$$E = \frac{1}{2} \sigma_{ij}^0 \varepsilon_{ij}^0 V_0 - \frac{1}{2} \sigma_{im}^0 \sigma_{se}^0 \int \theta(\vec{r}') dV' \int \theta(\vec{r}'') \frac{\partial^2 G_{ies}(\vec{r}-\vec{r}'')}{\partial x_m \partial x_t'} dV''.$$

Воспользуемся теперь преобразованием Фурье и перейдем к интегрированию по преобразованному пространству

$$E = \frac{1}{2} \sigma_{ij}^0 \varepsilon_{ij}^0 V_0 - \frac{1}{2} \sigma_{lm}^0 \varepsilon_{st}^0 \int k_m k_t G_{es}(\vec{k}) |\theta(\vec{k})|^2 \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}, \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} \theta(\vec{k}) &= \int \theta(\vec{r}) \exp(-i\vec{k}\vec{r}) dV, \\ G_{es}(\vec{k}) &= \int G_{es}(\vec{r}) \exp(-i\vec{k}\vec{r}) dV. \end{aligned}$$

Тогда дифференциальное уравнение для функции Грина приобретет вид

$$\lambda_{ikem} k_k k_t G_{mj}(\vec{k}) = \delta_{ij}, \quad (5)$$

из которого можно вычислить $G_{mj}(\vec{k})$, что сделано в [5] для ФП кубической решетки в тетрагональную. Эти результаты будут приведены ниже. В дальнейшем также будет использовано соотношение (4).

Определение оптимальной формы зародыша, вообще говоря, является достаточно сложной задачей интегральной геометрии и функционального анализа [6]. Однако другие методы [7,8,9] позволяют заключить, что, например, в кубически-тетрагональном (I → II) ФП в титанате бария ($BaTiO_3$) зародыши имеют форму, близкую к сфероидальной [18].

Пусть зародыш имеет форму эллипсоида вращения (сфероида), т.е. из трех его полусосей a, b, c две равны ($a=b$). Пока не будем делать уточнений относительно вытянутости ($a=b < c$) или сплюснутости ($a=b > c$) сфероида. Вначале определим явный вид преобразованной по Фурье функции формы сфероида, поскольку все дальнейшие расчеты будут проводиться в \vec{k} -пространстве. По определению объем зародыша есть

$$\begin{aligned} V_0 &= \int_{V_0} d^3 \vec{r} = \int \theta(\vec{r}) d^3 \vec{r} = \int |\theta(\vec{r})|^2 d^3 \vec{r} = \int |\theta(\vec{k})|^2 \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3}, \\ \theta(\vec{k}) &= \int_{-a}^a dx \exp(-ik_1 x) \int_{-A}^A dy \exp(-ik_2 y) \int_{-B}^B dz \exp(-ik_3 z), \quad (6) \end{aligned}$$

$$A = \sqrt{a^2 - x^2}, \quad B = \frac{c}{a} \sqrt{a^2 - x^2 - y^2}.$$

Ближайшая задача будет состоять в вычислении интеграла (6). Нетрудно показать, что

$$\int_{-B}^B \exp(-i\kappa_3 z) dz = \frac{2}{\kappa_3} \sin \kappa_3 B.$$

Обозначая

$$\gamma = \frac{2}{\kappa_3} \int_{-A}^A \exp(-i\kappa_2 y) \sin\left(\frac{\kappa_3 c}{a} \sqrt{a^2 - y^2}\right),$$

после ряда замен переменных, тригонометрических и алгебраических преобразований получим

$$\gamma = \frac{A \cos \alpha}{\kappa_3} \int_{-\alpha}^{2\pi - \alpha} \sin(r \sin t) \sin t dt,$$

где $t_0 \alpha = \frac{\beta}{\mathcal{L}}, \quad r = \frac{\mathcal{L}}{\cos \alpha}, \quad \mathcal{L} = \frac{\kappa_3 c}{a}, \quad \beta = \kappa_2 A.$

Поскольку период подынтегральной функции равен 2π , то

$$[24] \quad \int_{-\alpha}^{2\pi - \alpha} \sin(r \sin t) \sin t dt = \int_0^{2\pi} \sin(r \sin t) \sin t dt = 2 \int_0^{\pi} \sin(r \sin t) \sin t dt.$$

Воспользуемся также соотношением [10, стр. 384]

$$J_{2n-1}(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \sin(z \sin \vartheta) \sin(2n-1)\vartheta d\vartheta$$

для $n = 1$. Здесь и далее $J_\nu(z)$ - функция Бесселя. Тогда получим

$$J_2(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \sin(z \sin \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta,$$

откуда

$$\gamma = \frac{A \cos \alpha}{\kappa_3} 2\pi J_2(r) = \frac{2\pi A \cos \alpha}{\kappa_3} J_2(r).$$

Подставляя в γ вместо r и α их значения, имеем

$$\gamma = \frac{2\pi c \sqrt{a^2 - x^2}}{\sqrt{(\kappa_2 a)^2 + (\kappa_3 c)^2}} J_2\left(\sqrt{\left(1 - \frac{\beta}{\mathcal{L}}\right)^2 \sqrt{(\kappa_2 a)^2 + (\kappa_3 c)^2}}\right),$$

$$\theta(\vec{k}) = 2\pi a^2 c \int_{-a}^a \exp(-i k_1 x) \sqrt{1 - \left(\frac{k_1}{a}\right)^2} \frac{J_1\left(\sqrt{1 - \left(\frac{k_1}{a}\right)^2} \sqrt{(k_2 a)^2 + (k_3 c)^2}\right)}{\sqrt{(k_2 a)^2 + (k_3 c)^2}} dx.$$

Для вычисления этого интеграла воспользуемся формулой (6.688.2) из таблиц [II]

$$\begin{aligned} & \int_0^{\pi/2} (\sin x)^{\nu+1} \cos(\beta \cos x) J_\nu(\alpha \sin x) dx = \\ & = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\pi} \alpha^\nu (\alpha^2 + \beta^2)^{-\frac{1}{2}\nu - \frac{1}{4}} J_{\nu+\frac{1}{2}}\left[(\alpha^2 + \beta^2)^{\frac{1}{2}}\right]; \operatorname{Re} \nu > -1, \end{aligned}$$

но прежде приведем вычисляемый интеграл к требуемому виду

$$\begin{aligned} \theta(\vec{k}) &= \frac{4\pi a^2 c}{\sqrt{(k_2 a)^2 + (k_3 c)^2}} \int_0^{\pi/2} \cos(k_1 a \cos t) \sin^2 t J_1(\sin t \sqrt{(k_2 a)^2 + (k_3 c)^2}) dt = \\ &= 4\pi a^2 c \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{J_{3/2}\left(\sqrt{(k_1 a)^2 + (k_2 a)^2 + (k_3 c)^2}\right)}{[(k_1 a)^2 + (k_2 a)^2 + (k_3 c)^2]^{3/4}}. \end{aligned}$$

Пусть $k_1 = k_1 a$, $k_2 = k_2 a$, $k_3 = k_3 c$, тогда

$$(k_1 a)^2 + (k_2 a)^2 + (k_3 c)^2 = k_1^2 + k_2^2 + k_3^2 = k^2, \quad d^3 \vec{k} = \frac{d^3 k}{a^2 c},$$

$$\theta(\vec{k}) = \theta(\vec{k}_0) = 4\pi a^2 c \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{J_{3/2}(k)}{k^{3/2}}, \quad (7)$$

$$\theta(\vec{k}) = \frac{4\pi a^2 c}{k^2} \left(\frac{\sin k}{k} - \cos k \right).$$

Для проверки найдем

$$\begin{aligned} V &= \int |\theta(\vec{k})|^2 \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} = \int \theta^2(\vec{k}_0) \frac{d^3 k}{a^2 c (2\pi)^3} = \\ &= \int_0^\infty \theta^2(k) \frac{4\pi k^2 dk}{a^2 c (2\pi)^3} = 4\pi a^2 c \int_0^\infty J_{3/2}^2(k) \frac{dk}{k} = \frac{4}{3} \pi a^2 c. \end{aligned}$$

Для вычисления последнего интеграла воспользуемся соотношением (6.574.2) из [11]:

$$\int_0^{\infty} \mathcal{J}_\nu(\alpha t) \mathcal{Y}_\mu(\alpha t) t^{-\lambda} dt =$$

$$= \frac{\alpha^{\lambda-1} \Gamma(\lambda) \Gamma\left(\frac{\nu+\mu-\lambda+1}{2}\right)}{2^\lambda \Gamma\left(\frac{-\nu+\mu+\lambda+1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\nu+\mu+\lambda+1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\nu-\mu+\lambda+1}{2}\right)},$$

$$\operatorname{Re}(\nu+\mu+1) > \operatorname{Re} \lambda > 0, \alpha > 0.$$

В нашем случае $\nu=\mu=\frac{3}{2} > \lambda=1 > 0$, $\alpha=1 > 0$ и после подсчета

$$\int_0^{\infty} \mathcal{J}_{3/2}^2(t) \frac{dt}{t} = \frac{1}{3}.$$

Впрочем эти результаты можно получить и другим методом [6, § 1.7].

Определим теперь по формуле (4) энергию упругости зародыша. В [5] и [2] приведены следующие результаты для ФП кубической решетки в тетрагональную:

$$\varepsilon_{11}^0 = \varepsilon_{22}^0 = -\frac{\Delta a}{a}, \quad \varepsilon_{33}^0 = \frac{\Delta c}{c}; \quad \varepsilon_{ij} = 0 \text{ при } i \neq j,$$

Δa есть изменение постоянной решетки a в результате ФП в кристаллографическом направлении " a ";

$$\{\sigma_{ij}^0\} = \sigma_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \tilde{\sigma}_0 \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\sigma_0 = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3} \varepsilon_{ee}^0 = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3} \left(-2 \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta c}{c}\right),$$

$$\tilde{\sigma}_0 = \frac{2(c_{11} - c_{12})}{3} \left(\frac{\Delta c}{c} + \frac{\Delta a}{a}\right).$$

Здесь мы воспользовались матричными обозначениями для жесткостей [12]: $\lambda_{111} = c_{11}$, $\lambda_{112} = c_{12}$, $\lambda_{112} = c_{44}$. Для случая кубической решетки матрица $G_{ij}(\vec{\kappa})$ имеет следующий вид:

$$G_{11} = \frac{1}{\kappa^2} \frac{c_{11} - (c_{11} - c_{44})n_1^2 + \Delta(c_{11} + c_{12})n_2^2 n_3^2}{c_{44} D(\vec{n})},$$

$$G_{12} = -\frac{1}{\kappa^2} \frac{(c_{12} + c_{44})(1 + \Delta n_3^2)n_1 n_2}{c_{44} D(\vec{n})},$$

$$D(\vec{n}) = c_{11} + \Delta(c_{11} + c_{12})(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2) + \\ + \Delta^2(c_{11} + 2c_{12} + c_{44})n_1^2 n_2^2 n_3^2,$$

$$\vec{n} = \frac{\vec{\kappa}}{\kappa}, \quad \Delta = \frac{c_{11} - c_{12} - 2c_{44}}{c_{44}}.$$

Остальные компоненты тензора $G_{ij}(\vec{\kappa})$ получаются из $G_{11}(\vec{\kappa})$ и $G_{12}(\vec{\kappa})$ циклической перестановкой декартовых индексов. Теперь конкретизируем все приведенное рассмотрение для кубически-тетрагонального ФП в титанате бария. Поскольку в [13, 14] приведены податливости (во втором источнике с точностью до знаков) ВаТiO₃ при T = 150°C, то пересчитаем по формулам [15] их на жесткости:

$$c_{11} = \frac{s_{11} + s_{12}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})}, \quad c_{12} = \frac{-s_{12}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})}, \quad c_{44} = \frac{1}{s_{44}}.$$

Таким образом, имеем

$$s_{11} = 0.933 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}, \quad c_{11} = 1.728 \cdot 10^{12} \text{ дин}/\text{см}^2,$$

$$s_{12} = -0.268 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}, \quad c_{12} = 0.819 \cdot 10^{12} \text{ дин}/\text{см}^2,$$

$$s_{44} = 0.924 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}, \quad c_{44} = 1.082 \cdot 10^{12} \text{ дин}/\text{см}^2.$$

$$-\frac{\Delta a}{a} = -\frac{0,005}{3,995} = -1,25 \cdot 10^{-3}, \quad \frac{\Delta c}{c} = \frac{0,01}{4,01} = 2,49 \cdot 10^{-3}.$$

Здесь и далее данные по ФП в титанате бария берутся в [14, 12, 16]. После соответствующих вычислений получаем

$$\sigma_0 = -1,122 \cdot 10^7 \text{ дин/см}^3, \quad \tilde{\sigma}_0 = 2,267 \cdot 10^9 \text{ дин/см}^2,$$

$$\sigma_{11}^0 = \sigma_{22}^0 = \sigma_0 - \frac{1}{2} \tilde{\sigma}_0 = -114,47 \cdot 10^7 \text{ дин/см}^2,$$

$$\sigma_{33}^0 = \sigma_0 + \tilde{\sigma}_0 = 225,6 \cdot 10^7 \text{ дин/см}^2.$$

Распишем теперь выражение

$$I = \int \sigma_{em}^0 k_m G_{es}(\vec{k}) \sigma_{st}^0 k_t \theta^2(\vec{k}) \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3}.$$

Поскольку $\theta(\vec{k})$ зависит от k , то удобнее будет интегрировать по \vec{k} -пространству, а не по \vec{k} -пространству. Далее, поскольку k_1 и k_2 входят в интегралы одинаковым образом, то часть из них оказываются одинаковыми. Поэтому

$$\begin{aligned} I = & [(\sigma_{11}^0)^2 + (\sigma_{22}^0)^2] \int \frac{n_1^2 (\alpha - \beta n_1^2)}{c_{44} D(\vec{n})} \theta^2(\vec{k}) \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} + \\ & + (\sigma_{33}^0)^2 \int \frac{n_3^2 (\alpha - \beta n_3^2)}{c_{44} D(\vec{n})} \theta^2(\vec{k}) \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} - 2\sigma_{11}^0 \sigma_{22}^0 \int \frac{\delta n_1^2 n_2^2}{c_{44} D(\vec{n})} \theta^2 \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} - \\ & - 2(\sigma_{11}^0 \sigma_{33}^0 + \sigma_{22}^0 \sigma_{33}^0) \int \frac{\delta n_1^2 n_3^2}{c_{44} D(\vec{n})} \theta^2(\vec{k}) \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} + \\ & + [\gamma (\sigma_{11}^0)^2 + \gamma (\sigma_{22}^0)^2 + \gamma (\sigma_{33}^0)^2 - 2\sigma_{11}^0 \sigma_{22}^0 \epsilon - \\ & - 2\sigma_{11}^0 \sigma_{33}^0 \epsilon - 2\sigma_{22}^0 \sigma_{33}^0 \epsilon] \int \frac{n_1^2 n_2^2 n_3^2}{c_{44} D(\vec{n})} \theta^2(\vec{k}) \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3}, \end{aligned}$$

где $\alpha = c_{11}$, $\beta = c_{11} - c_{44}$, $\gamma = \Delta(c_{11} + c_{44})$, $\delta = c_{12} + c_{44}$,

$\epsilon = \Delta(\epsilon_{12} + \epsilon_{44})$, $\vec{n} = \frac{\vec{K}}{K}$, $|\vec{n}|=1$, откуда можно заключить, что $n_i^2 > n_x^2 n_z^2 > n_m^2 n_r^2$, где индексы пробегает значения 1, 2, 3. Поэтому с точностью до n_i^4 можно считать, что

$$I \approx \int \frac{A_1 n_1^2 + B_1 n_3^2}{(2\pi)^3} \theta^2(\vec{k}) d^3K,$$

$$A_1 = \frac{(\epsilon_{11}^0)^2 + (\epsilon_{22}^0)^2}{\epsilon_{44}} = \frac{2(\epsilon_{11}^0)^2}{\epsilon_{44}} = 2.423 \cdot 10^6 \text{ дин/см}^2,$$

$$B_1 = \frac{(\epsilon_{33}^0)^2}{\epsilon_{44}} = 4.706 \cdot 10^6 \text{ дин/см}^2.$$

После несложных, хотя и продолжительных вычислений, нетрудно получить для сплющенного сфероида ($x = \frac{c}{a} < 1$)

$$I_1 = \int \frac{A_1 n_1^2 + B_1 n_3^2}{(2\pi)^3} \theta^2 d^3K = \frac{V_0}{1-x^2} \left\{ \left(B_1 - \frac{A_1 x^2}{2} \right) - \frac{x \left(B_1 - \frac{A_1}{2} \right)}{\sqrt{1-x^2}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{1}{x^2} - 1} \right\}. \quad (8)$$

После аналогичных вычислений получим для вытянутого сфероида ($y = \frac{a}{c} < 1$)

$$I_2 = \int \frac{A_1 n_1^2 + B_1 n_3^2}{(2\pi)^3} \theta^2 d^3K = -\frac{V_0}{1-y^2} \left\{ \left(B_1 y^2 - \frac{A_1}{2} \right) + \frac{y^2 \left(B_1 - \frac{A_1}{2} \right)}{\sqrt{1-y^2}} \operatorname{arctg} \sqrt{1-y^2} \right\}. \quad (9)$$

Учтем теперь помимо упругой энергии зародыша ещё и поверхностную в виде σS , где S - площадь поверхности зародыша, а σ - плотность поверхностной энергии, аддитивно складывая её с упругой.

$$E = \frac{1}{2} \sigma_{ij}^0 \epsilon_{ij}^0 V_0 - \frac{1}{2} I + \sigma S. \quad (10)$$

Запишем площади поверхностей сфероидов [17] в переменных x и y для сплющенного и вытянутого соответственно:

$$S_1 = 2\pi \sqrt{V_0} x^{2/3} \left(x^{-2/3} + \frac{x^{1/3}}{\sqrt{1-x^2}} \ln \frac{1 + \sqrt{1-x^2}}{x} \right), \quad (11)$$

$$S_2 = 2x^3 \sqrt{V_0'^2} \left(y^{2/3} + \frac{y^{-1/3}}{\sqrt{1-y^2}} \arcsin \sqrt{1-y^2} \right), \quad (12)$$

где $V_0' = a^2 c = \frac{3V_0}{4\pi}$. Подставляя (8) и (II) или (9) и (12) в (10), получим в соответствующем приближении энергию сфероидального сплюснутого или вытянутого зародыша.

$$\begin{aligned} \left(\frac{E}{V_0}\right) &= \frac{1}{2} \sigma_{ij}^0 \varepsilon_{ij}^0 - \frac{1}{2} \frac{1}{1-x^2} \left\{ \left(B_1 - \frac{A_1}{2} x^2 \right) - \frac{x \left(B_1 - \frac{A_1}{2} \right)}{\sqrt{1-x^2}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{1}{x^2} - 1} \right\} + \\ &+ 2\pi \sigma \omega \left(x^{-2/3} + \frac{x^{4/3}}{\sqrt{1-x^2}} \ln \frac{1 + \sqrt{1-x^2}}{x} \right), \quad (13) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{E}{V_0}\right) &= \frac{1}{2} \sigma_{ij}^0 \varepsilon_{ij}^0 + \frac{1}{2} \frac{1}{1-y^2} \left\{ \left(B_1 y^2 - \frac{A_1}{2} \right) + \frac{y^2 \left(B_1 - \frac{A_1}{2} \right)}{\sqrt{1-y^2}} \operatorname{Arth} \sqrt{1-y^2} \right\} + \\ &+ 2\pi \sigma \omega \left(y^{2/3} + \frac{y^{-1/3}}{\sqrt{1-y^2}} \arcsin \sqrt{1-y^2} \right), \quad (14) \\ \omega &= \frac{1}{V_0} \sqrt[3]{V_0'^2}. \end{aligned}$$

В данных расчетах объем включения считается заданным и с величиной, определенной из эксперимента или теоретических прикидках. Пусть $V_0 = \Delta \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$, где Δ некоторый коэффициент, равный в простейшем случае единице. Отсюда $\omega = 0,395 \cdot (\sqrt[3]{\Delta})^2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$. Найдем теперь такие значения x, y , при которых энергия зародыша принимает наименьшее значение при заданном объеме. Для этого надо найти имеющие физический смысл корни уравнений

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{E}{V_0} \right) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{E}{V_0} \right) = 0.$$

Очевидно целыми степенями x или y можно пренебрегать по сравнению с единицей. Тогда, например, для сплюсненного сфероидального зародыша получим

$$-\frac{1}{2} x \left(B_1 - \frac{A_1}{2} \right) + \frac{1}{2} \left(B_1 - \frac{A_1}{2} \right) \operatorname{arctg} \frac{1}{x} + 2\pi \sigma \omega \left\{ -\frac{2}{3} x^{-5/3} + \left(\frac{4}{3} x^{1/3} - \frac{1}{3} x^{5/3} \right) \ln \frac{2}{x} - x^{1/3} \right\} = 0$$

Используя приближенное соотношение $\arctg \frac{1}{x} \approx \frac{\pi}{2} - x$, имеем

$$-x \left(B_1 - \frac{A_1}{2} \right) + \frac{\pi}{4} \left(B_1 - \frac{A_1}{2} \right) + 2\pi\sigma\Delta \left\{ -\frac{2}{3} x^{-\frac{5}{3}} + \left(\frac{4}{3} x^{1/3} - \frac{1}{3} x^{2/3} \right) \ln \frac{2}{x} - x^{1/3} \right\} = 0. \quad (15)$$

Сделаем замену переменных $x = t^3$, тогда (15) преобразуется к виду

$$-\frac{2}{3} \pi\sigma\Delta \ln 2 t^{12} + 2\pi\sigma\Delta t^{12} \ln t - \left(B_1 - \frac{A_1}{2} \right) t^3 + 2\pi\sigma\Delta \left(\frac{4}{3} \ln 2 - 4 \ln t - 1 \right) t^6 + \frac{\pi}{4} \left(B_1 - \frac{A_1}{2} \right) t^5 - \frac{4}{3} \pi\sigma\Delta = 0.$$

Пренебрегая высшими степенями t ($t^3 = x < 1$), получим

$$\frac{\pi}{4} \left(B_1 - \frac{A_1}{2} \right) t^5 - \frac{4}{3} \pi\sigma\Delta = 0,$$

откуда

$$x = \left[\frac{16\sigma\Delta}{3 \left(B_1 - \frac{A_1}{2} \right)} \right]^{3/5}, \quad (16)$$

или $x = 0.727 \cdot \Delta^{-1/5} \sigma^{3/5}$, т.е. $\sigma < 1.703 \Delta^{1/3}$. Аналогичные операции можно проделать и для вытянутого сферoidalного зародыша. Пренебрегая целыми степенями y по сравнению с единицей и, учитывая, что

$$\lim_{y \rightarrow 0} y^n \operatorname{Arth} \sqrt{1-y^2} = 0,$$

получим соотношения, подобные (15) и (16):

$$\frac{1}{2} y \left(B_1 - \frac{A_1}{2} \right) + 2\pi\sigma\Delta \left\{ -\frac{\pi}{6} y^{-\frac{4}{3}} + \frac{2\pi}{3} y^{\frac{2}{3}} - \frac{1}{3} y^{-\frac{1}{3}} \right\} = 0, \quad (17)$$

$$y = \left[\frac{2\pi^2\sigma\Delta}{3 \left(B_1 - \frac{A_1}{2} \right)} \right]^{3/2}, \quad (18)$$

или $y = 0.871 \cdot \Delta^{-1/2} \sigma^{3/2}$, т.е. $\sigma < 1.348 \Delta^{1/3}$. Для иллюстрации в качестве значения для объема зародыша можно взять, например, результат, полученный по методу В.И. Архарова в [18]: $V_0 = 68,6 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$, откуда $\Delta = 68,8$ и

$x = 0.584 \sigma^{3/5}$, $y = 0.71 \sigma^{3/7}$. Взяв также значение $x = 0.502$ из [18], получим оценку по имеющимся данным величины поверхностной плотности энергии зародыша - $\sigma = 0.78$ дин/см. В [19] приводятся две оценки для энергии стенок растущих зародышей в определенных кристаллографических плоскостях - $\sigma = 0.56$ дин/см и $\sigma = 0.42$ дин/см.

Как известно, кубически-тетрагональный ФП отличается от тетрагонально-кубического в BaTiO_3 тем, что в первом случае зародыши новой фазы еще и поляризованы. Поэтому необходимо учитывать энергию поля деполяризации. Последняя является результатом следующего эффекта. Поляризационные заряды на "поверхности" зародыша создают электрическое (деполяризующее) поле. Взаимодействие этого поля со спонтанной поляризацией приводит к появлению энергии поля деполяризации U_d . Последняя может быть вычислена по формуле [20]:

$$U_d = -\frac{1}{2} \vec{E}_d \vec{P}_0 V_0, \quad (19)$$

где \vec{E}_d - поле деполяризации, \vec{P}_0 - спонтанная поляризация единицы объема. Поскольку принята сфероидальная форма зародыша, то, пользуясь [21, 22], можно вычислить \vec{E}_d :

$$\vec{E}_d = -4\pi D \vec{P}_0 \frac{1}{\epsilon^* - D(\epsilon^* - 1)}, \quad (20)$$

где ϵ^* - диэлектрическая проницаемость кубической фазы и

$$D = D_1 = \frac{1 + e^2}{e^3} (e - \arctg e), \quad e = \sqrt{\frac{1}{x^2} - 1} \quad (21)$$

для сплюсненного сфероида и

$$D = D_2 = \frac{1 - e^2}{2e^3} (\ln \frac{1+e}{1-e} - 2e), \quad e = \sqrt{1 - y^2} \quad (22)$$

для вытянутого сфероида. Баланс энергии в таком случае с привлечением соотношений (8)-(12), а также (19)-(22) можно записать в следующем виде:

$$E = \left(\frac{1}{2} \sigma_y^0 \epsilon_y^0 V_0 - \frac{1}{2} I_1 \right) + \sigma S_1 + \frac{2\pi D_1 P_0^2 V_0}{\epsilon^* (1 - D_1) + D_1}, \quad (23)$$

$$E = \left(\frac{1}{2} \sigma_{ij}^0 \varepsilon_{ij}^0 V_0 + \frac{1}{2} I_2 \right) + \sigma S_2 + \frac{2\pi D_2 P_0^2 V_0}{\varepsilon^2 (1 - D_2) + D_2} \quad (24)$$

для сплюсненного и вытянутого сфероидальных зародышей соответственно. Отметим прежде всего, что упругие части энергий (23) и (24) пропорциональны объему зародыша u , судя по ним, энергетически более выгоден сплюсненный сфероидальный зародыш. В связи с этим можно отметить тенденции в отношении влияния различных эффектов на форму зародыша. Так эффекты, связанные с поверхностной энергией, стремятся сделать зародыш равноосным (в пределе сферическим) [23]; упругие силы, наоборот, уплощают зародыш (пластинка) [2]; а поле деполяризации способствует с энергетической точки зрения вытянутости зародыша (длинный цилиндр, призму, вытянутый сфероид) [20]. Таким образом, форма зародыша определяется балансом указанных причин. В случае же тетрагонально-кубического ФП в BaTiO_3 зародыши не поляризованы спонтанно, т.е. не нужен учет членов, связанных с энергией деполяризации в (23), (24). Помимо указанных факторов на процесс зарождения, а равно и на баланс энергии зародыша, могут оказывать влияние неучтенные здесь, например, такие внешние воздействия как электрическое поле, облучения и т.д., а также такие внутренние моменты как взаимодействие зародышей между собой, распределение зародышей по размерам и другие. Часть из этих проблем решена, к другим намечены или намечаются пути подхода. Ясно, что в каждом конкретном случае указанные факторы не равноценны, уточнение же вкладов их - дело дальнейших исследований.

Литература

1. А.Л.Ройтбурд, А.Г.Хачатурян, Сб.трудов ЦНИИ черной металлургии, Проблемы металловедения и физики металлов, вып.58, стр.78, 1968.
2. А.Г.Хачатурян, ФТТ, 8, 9, 2709 (1966).
3. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Теория упругости, М., Изд-во "Наука", 1965.
4. Дж.Эшелби, Континуальная теория дислокаций, М., ИЛ, 1963.



5. W.N.Zacharissen. Theory of X-Ray Diffraction in Crystals, p.195, Nr. 4, 1945.
6. И.М.Гельфанд, Н.И.Граев, Н.Я.Виленкин, Интегральная геометрия и связанные с ней вопросы теории представлений, М., Физматгиз, 1962.
7. Б.Н.Ролов, Т.Б.Романовский, Изв.АН Латв.ССР, сер.физ. и техн.наук., 4, 55 (1968).
8. В.И.Архаров, Изв.АН СССР, сер.физ., 28, 152 (1964).
9. В.А.Ивин, Отчет о производственной практике, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1970.
10. А.Анго, Математика для электро- и радиоинженеров, М., Изд-во "Наука", 1965.
11. И.С.Градштейн, И.М.Рыжик, Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, М., ГИФМЛ, 1963.
12. И.С.Желудев, Физика кристаллических диэлектриков, М., Изд-во "Наука", 1968.
13. Г.Хантингтон, УФН, 74, 303, 461 (1961).
14. Ф.Иона, Д.Ширани, Сегнетоэлектрические кристаллы, М., Изд-во "Мир", 1965.
15. Л.И.Миркин, Физические основы прочности и пластичности, М., Изд-во МГУ, 1968, стр.31.
16. Н.Р.Кэу, Р. Vouaden, Phil. Mag., 40, 1019 (1949).
17. Г.М.Фихтёнгольц, Основы математического анализа, том 2, М., Физматгиз, 1959.
18. В.А.Ивин, Курсовая работа, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1969.
В.А.Ивин, Б.Н.Ролов, Сб.Размытые фазовые переходы, вып.4, ЛГУ им.П.Стучки, стр.28, Рига, 1971.
19. Дж.Барфут, Введение в физику сегнетоэлектрических явлений, М., Изд-во "Мир", 1970.
20. А.Г.Хотченков, Диссертация, КГПИ, Калинин, 1970.
21. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, М.-Л., Физматгиз, 1959.
22. В.Браун, Диэлектрики, М., ИЛ, 1961.
23. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Статистическая физика, М., Изд-во "Наука", 1964.
24. Г.Ватсон, Теория бесселевых функций, том.1, М., ИЛ, 1949, стр. 28.

В. А. Ирин, Б. Н. Ролов

РАЗМЕРЫ И ФОРМА ЗАРОДИШЕЙ НОВОЙ ФАЗЫ НА ОСНОВАНИИ КИНЕТИКИ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Вопросы структуры вещества занимают одно из центральных мест в проблеме фазовых переходов (ФП) в конденсированных системах. Поскольку процесс ФП происходит благодаря весьма тонким компенсациям некоторых взаимно конкурирующих энергетических составляющих, то роль структуры вещества проявляется очень четко именно вблизи точки ФП. Повидимому, в этом случае различные кооперативные эффекты приводят к проявлению ряда аномальных свойств вещества.

Для приближенного описания состояния вещества вблизи точки ФП весьма удобно использовать так называемую модель элементарных подсистем (областей) [1-3]. Согласно этой модели вещество вблизи точки ФП разбивается на совокупность областей. Это дает возможность объяснить различные эффекты размытия ФП в твердых телах и в частности в сегнетоэлектриках [1]. Основные характеристики элементарных подсистем (областей) могут быть в принципе получены из различных соображений, например, флуктуационных, энергетических и геометрических.

В данной работе обсуждаются некоторые возможности оценки размеров указанных областей в сегнетоэлектриках, исходя из геометрических (кристаллографических) соображений. Поскольку объем областей количественно определяет интервал размытия ФП, то подобные исследования представляют определенный интерес.

§1. Механизм возникновения новой фазы в твердом теле

Для интерпретации процессов полиморфного превращения в металлах и сплавах, мартенситного - в стали, выяснения структурной неоднородности указанных материалов и т.д., В.И. Архаров предложил механизм ФП, основанный на геометрии превращения, косвенно ограниченной условиями энергетической

устойчивости возникающей новой фазы [4]. Поскольку часто перестройка решетки при ФП происходит таким образом, что элементарная ячейка новой фазы получается в результате искажения ячейки старой фазы, то можно считать перестройку решетки при этом происходящей упорядоченным механизмом, который представим в следующем виде [4].

Вначале в небольшой группе атомов флуктуационным путем происходят небольшие смещения, благодаря которым эта группа приобретает такую конфигурацию, как если бы она входила в состав решетки новой фазы. Далее происходят смещения атомов, ближайших к перестроившейся группе, причем эти смещения предопределены большей энергетической устойчивостью возникшей конфигурации. Первоначальная (зародышевая) область последней при этом расширяется. Дальнейшее увеличение этой области происходит "эстафетной" передачей смещений от атома к атому в каждом из кристаллографических направлений в решетке. Абсолютная величина смещения при этом увеличивается пропорционально удалению от исходного центра перестройки. Эстафетная связанность атомных перемещений приводит к тому, что большая область исходной решетки когерентно перестраивается в большой участок новой фазы.

Размеры такой области определяются разрывом когерентности, возможность которого возрастает с величиной необходимого перемещения ξ , т.е. с удалением от центра перестройки. Когда ξ превышает некоторую критическую величину, становится возможным нарушение правильной эстафетной передачи следующим, более удаленным атомам. Тогда когерентная связь между уже перестроившейся частью решетки с ещё неперестроившейся будет разорвана.

Таким образом, из флуктуационной перегруппировки, начавшейся в исходном центре, развивается когерентная перестройка решетки в пределах некоторой области (области когерентной перестройки решетки), на периферии которой происходит разрыв когерентности и остановка дальнейшего распространения перестройки. Внутри области все атомные перемещения не превышают $\xi_{кр}$.

Внешним проявлением описанного механизма перестройки является кристаллографически закономерная ориентация решетки образующейся новой фазы относительно исходной. Эта ориентационная связь обычно выражается следующей записью в кристаллографических символах

$$(h'k'l')_{исх} // (h'k'l')_{нов} ; [uvw]_{исх} // [u'v'w']_{нов} . \quad (1)$$

С деталями и примерами расчетов, основанных на приведенном механизме ФП, можно ознакомиться по работам [5-10], где рассматриваются проблемы металлофизики, а также в §3 для сегнетоэлектрического ФП в титанате бария.

Отметим, что для расчета нужны следующие данные:

- 1) кристаллографический тип исходной и вновь образующейся решетки;
- 2) ориентационные соотношения между решетками, соблюдающиеся при перестройке;
- 3) параметры (размерные характеристики) обеих решеток при температуре превращения.

На основе общего метода были рассчитаны области когерентной перестройки для ряда конкретных случаев. Интерес представляет расчет для превращения аустенита в мартенсит в стали [8] и для превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$ в Co [7]. Оказалось, что в первом случае область когерентной перестройки имеет форму очень тонкой, длинной иглы с приблизительно равноосным сечением, размер которого порядка 20-30 Å, тогда как длина от 6000 Å (для железа) до 95000 Å (для высокоуглеродистой стали), т.е. имеется определенная зависимость длины области от концентрации углерода в стали.

Для кобальта область когерентной перестройки по такому расчету оказывается лентообразной - с толщиной 12 Å, шириной около 1400 Å, длиной около 56000 Å.

В случае стали эти иглообразные области могут образовывать кристаллографически закономерный скелетный каркас ограничиваемый плоскостями с определенным наклоном [10]. Эти "габитусные" плоскости определяют границы видимых в обычном металлографическом микроскоп "мартенситных игл".

Таким образом, с точки зрения [4] "мартенситные иглы" не монокристалльны; существуют и экспериментальные данные в пользу этого.

В кобальте из-за иного кристаллографического характера перестройки решетки подобного сочленения первичных лентообразных областей не может происходить, и псевдозерно образуется в результате некогерентного наслаения указанных областей. Напомним, что псевдозерном является кристаллит, ставший после ФП поликристаллическим.

§2. Схема расчета формы и размеров области когерентной перестройки

Прежде всего предполагается в данном рассмотрении отсутствие искажений решетки и изотропия упругости. Пусть [5] ориентационные соотношения между исходной γ -фазой и возникающей \mathcal{L} -фазой дается с помощью (I). В решетке γ какой-нибудь атом будем считать неподвижным центром перестройки (0000). Проведем через него плоскость $(hkl)_r$, которую назовем нулевой, и в ней направление $[uvw]_r$, проходящее через 0000. Вдоль этого направления располагается ряд атомов, который будем считать нулевым рядом нулевой плоскости. Нумерацию атомов в этом ряду будем вести от 0000, считая его нулевым. Номер атома будем обозначать через n , считая его положительным (n^+) по одну сторону 0000 и отрицательным (n^-) по другую.

В каждом из других рядов один из атомов нулевой плоскости будем считать нулевым атомом данного ряда; остальные атомы в нем будут нумероваться также, как в нулевом ряду; в каждой из других плоскостей $(hkl)_r$ один из рядов, параллельных $[uvw]_r$, будем считать нулевым рядом данной плоскости и в нем один из атомов - нулевым для данного ряда. При этом в каждой плоскости ряды атомов будем нумеровать, начиная от нулевого и обозначая номер ряда через m . Пусть $m^+ > 0$ в одну сторону от нулевого ряда и $m^- < 0$ - в другую. Плоскости занумеруем вдоль общей нормали, начиная от нулевой и обозначая номер плоскости через ρ^\pm , соответственно, над нулевой плоскостью и под ней.

Каждый атом, кроме 0000, при перестройке $\gamma \rightarrow \alpha$ испытывает перемещение, которое обозначим через ξ_{nmp} . Его будем рассматривать как геометрическую сумму трех составляющих:

- 1) в направлении данного ряда - δ_{nmp} ,
- 2) в плоскости перпендикулярно к направлению ряда - Δ_{mp} ,
- 3) по нормали к плоскости $(hkl)_\gamma - D_p$.

Каждому атому в γ -решетке, положение которого определяется однозначно номером nmp , соответствует определенный тем же номером узел в α -решетке, куда атом попадет при перестройке $\gamma \rightarrow \alpha$. Это соответствие определяется ориентационными соотношениями (I) между γ - и α -фазой. Далее в [5] излагается общий способ нахождения нулевых рядов и нулевых атомов в них, в результате чего однозначно устанавливается способ нумерации атомов в γ - и α -решетке. Отрезок, соединяющий каждый атом в γ -решетке с узлом в α -решетке, является перемещением, которое испытывает данный атом при фазовой перестройке решетки $\gamma \rightarrow \alpha$:

$$\xi_{nmp} = \sqrt{(\rho D_p)^2 + (\rho \Delta_{01} + m \Delta_{10})^2 + (\rho \delta_{001} + m \delta_{010} + n \delta_{100})^2}, \quad (2)$$

$$D_p = d_{(hkl)_\gamma} - d_{(h'k'l')_\alpha}, \quad (3)$$

где d - межплоскостное расстояние в решетках, а

$$\delta_{100} = I_{[uvw]_\gamma} - I_{[u'v'w']_\alpha}. \quad (4)$$

Здесь I - период идентичности (межатомный промежуток) вдоль кристаллографического направления с индексами этого направления. Величины Δ_{01} , Δ_{10} , δ_{001} , δ_{010} определяются по общим кристаллографическим формулам из размеров элементарной ячейки соответствующей решетки для каждого конкретного случая. Очевидно, в этих обозначениях

$$\xi_{nmp}^2 = D_p^2 + \Delta_{mp}^2 + \delta_{nmp}^2, \quad (5)$$

$$D_p = \rho D_1, \quad (6)$$

$$\Delta_{mp} = \rho \Delta_{01} + m \Delta_{10}, \quad (7)$$

$$\delta_{mp} = \rho \delta_{001} + m \delta_{010} + n \delta_{100}. \quad (8)$$

Из (7) видно, что в каждой плоскости имеется ряд, испытывающий (как целое) минимальное перемещение, а именно ряд под номером

$$(mp)_0 = -E \left(\rho \frac{\Delta_{01}}{\Delta_{10}} \right). \quad (9)$$

Как следует из (8), в этом ряду содержится атом, испытывающий минимальное смещение, а именно, имеющий в этом ряду номер

$$(nmp)_0 = -E \left\{ \frac{1}{\delta_{100}} [\rho \delta_{001} + (mp)_0 \delta_{010}] \right\}. \quad (10)$$

Здесь $E(\dots)$ означает целую часть от выражения в скобке. Пользуясь выведенными формулами, можно определить границы той области Υ -решетки, в пределах которой смещения атомов не превышают ξ_{kp} . Для этого положим

$$\xi_{nmp} \leq \xi_{kp}.$$

Формула (2) тогда даёт для каждого конкретного ряда m определенной плоскости ρ крайние номера атомов:

$$n_{kp}^{\pm} = E \left[\frac{-(\rho \delta_{001} + m \delta_{010}) \pm \sqrt{\xi_{kp}^2 - (\rho D_1)^2 - (\rho \Delta_{01} + m \Delta_{10})^2}}{\delta_{100}} \right] \quad (11)$$

Протяженность ряда определяется значением разности

$$n_{kp}^+ - n_{kp}^- = E \left[\frac{2}{\delta_{100}} \sqrt{\xi_{kp}^2 - (\rho D_1)^2 - (\rho \Delta_{01} + m \Delta_{10})^2} \right] \quad (12)$$

Очевидно длина ряда в пределах области когерентности равна

$$L_{mp} = (n_{kp}^+ - n_{kp}^-) l. \quad (13)$$

Положив $n_{кр}^+ - n_{кр}^- = 2$, найдем из (12) крайние значения m в данной плоскости:

$$m_{кр}^{\pm} = E \left[\frac{1}{\Delta_{10}} \left(-\rho \Delta_{01} \pm \sqrt{\xi_{кр}^2 - (\rho D_1)^2 - \delta_{100}^2} \right) \right]. \quad (14)$$

Протяженность области когерентности в направлении, перпендикулярном $[UVW]_r$ в данной плоскости, определяется значением разности

$$m_{кр}^+ - m_{кр}^- = E \left[\frac{2}{\Delta_{10}} \sqrt{\xi_{кр}^2 - (\rho D_1)^2 - \delta_{100}^2} \right]. \quad (15)$$

Положив в (15) $m_{кр}^+ - m_{кр}^- = 2$, найдем крайние значения ρ :

$$\rho_{кр} = E \left[\frac{1}{D_1} \sqrt{\xi_{кр}^2 - \Delta_{10}^2 - \delta_{100}^2} \right]. \quad (16)$$

По другую сторону нулевой плоскости картина смещений атомов симметрична относительно неподвижного центра перестройки O_{000} . Совокупность "концов" отрезков всех рядов, определяемых условиями (11), (14), (16), позволяет построить огибающую их замкнутую поверхность, вмещающую искомую область когерентности.

Изложенная теория позволяет рассмотреть кубически-тетрагональный ФП в $BaTi_2O_7$ и $PtTi_2O_7$, однако для проведения более сложных расчетов необходимо обратиться непосредственно к [5-10].

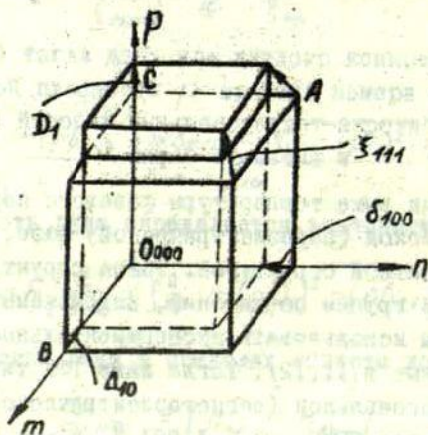
§3. Кубически-тетрагональный фазовый переход в титанате бария

Титанат бария выше температуры фазового перехода (ТФП), находясь в кубической (параэлектрической) фазе, обладает идеальной перовскитной структурой. Такая структура характерна для большой группы соединений, описываемых общей формулой ABO_3 . Будем использовать экспериментальные данные для $BaTi_2O_7$, приведенные в [11, 12]. Тогда ниже ТФП титанат бария находится в тетрагональной (сегнетоэлектрической) фазе с размерами ячейки при $20^\circ C$, $a = 3.993 \text{ \AA}$, $c = 4.032 \text{ \AA}$, в то время как в кубической фазе $a = b = c = 4 \text{ \AA}$. Установлено,

что при ТФП происходит гомогенное расширение кубической решетки вдоль одной из осей, которая становится осью C , и сжатие вдоль двух других осей [11, 13]. Этого предположения оказывается достаточно, чтобы вместе с кристаллографическими данными сработал математический аппарат §2. При этом отмеченное предположение играет роль тех ориентационных соотношений, о которых упоминалось в §1. Далее отметим, что смещения ионов достаточно рассмотреть для подрешетки Ba^{2+} , т.к. изменение её однозначно связано с ФП. Изменение структурных параметров при ТФП для ионов бария следующие: в направлении оси "с" изменение постоянной решетки $\Delta c \approx 0.01 \text{ \AA}$, а в перпендикулярном направлении (ось "а") $\Delta a \approx 0.005 \text{ \AA}$ [14]. Теперь остается переобозначить приведенные данные в терминах §2 и произвести вычисления. Ещё раз отметим, что ξ_{mnp} - результирующее смещение n -ного атома вдоль m -ного ряда p -ой плоскости;

Δ_{mp} - смещение m -ного ряда в p -ой плоскости;

D_p - смещение p -ой плоскости вдоль нормали к нулевой плоскости. Схематически превращение кубической ячейки в тетрагональную в случае титаната бария изображено на рисунке:



Δ_{01} соответствует смещению точки А параллельно оси "m", т.е. $\Delta_{01} = 0$ в нашем случае.

δ_{010} , очевидно, есть смещение точки В параллельно оси "n", т.е. $\delta_{010} = 0$ в нашем случае.

δ_{001} есть смещение точки С параллельно оси "n", т.е.

$\delta_{001} = 0$. Остальные характерные смещения представлены на рисунке. Нетрудно убедиться в справедливости равенств:

$$D_1 = \Delta C, \quad \delta_{100} = \Delta_{10} = \Delta a, \quad I = 4A^3, \quad (17)$$

где I - постоянная кубической решетки. Подставляя экспериментальные данные в (12), (15), (16), с учетом того, что нам нужна полудлина в каждом из направлений n , m или ρ (их примем за полуоси эллипсоида), т.е.

$$n_{xp} = \frac{1}{2}(n_{xp}^+ - n_{xp}^-); \quad m_{xp} = \frac{1}{2}(m_{xp}^+ - m_{xp}^-); \quad \rho_{xp},$$

получим следующие соотношения:

$$n_{xp} = E \left[\frac{\sqrt{(0.4)^2 - (\rho 0.01)^2 - (m 0.005)^2}}{0.005} \right], \quad (18)$$

$$m_{xp} = E \left[\frac{\sqrt{(0.4)^2 - (\rho 0.01)^2 - (0.005)^2}}{0.005} \right], \quad (19)$$

$$\rho_{xp} = E \left[\frac{\sqrt{(0.4)^2 - (0.005)^2 - (0.005)^2}}{0.01} \right]. \quad (20)$$

Соотношения (18)-(20) приближенно дают

$$\rho_{xp} = E \left[\frac{0.4}{0.01} \right] = 40, \quad (21)$$

$$n_{xp} = m_{xp} = E \left[\frac{0.4}{0.005} \right] = 80. \quad (22)$$

Это значит, что по осям "a" и "b" ("m" и "n") в направлении к 0000 смещается 80 монов бария (это, естественно, по одну сторону от 0000, то же самое имеем и по другую сторону от 0000); в направлении "c" ("rho") смещается 40 монов бария по каждому сторону и в направлении от нулевого атома. Подсчитаем ρ_{xp} , m_{xp} , n_{xp} в единицах длины, т.е. найдем

произведения ρ_{np} , m_{np} , n_{np} на постоянные решетки в соответствующем направлении, при этом получаем:

$$\rho_{np} \times c = 40 \cdot 4.01 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 1.604 \cdot 10^{-6} \text{ см}, \quad (23)$$

$$n_{np} \times a = m_{np} \cdot b = 80 \cdot 3,995 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 3.196 \cdot 10^{-6} \text{ см}; \quad (24)$$

тогда объем области в предположении, что она имеет форму эллипсоида вращения равен

$$V_0 = \frac{4\pi}{3} (\rho_{np} \times c) (n_{np} \times a)^2 = 68,6 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3. \quad (25)$$

Если предположить, что область составлена из двух одинаковых пирамид, сложенных основаниями, то получим

$$V_0 \approx 12 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3. \quad (26)$$

Из (23) и (24) можно найти отношение полуосей a и c эллипсоида вращения:

$$x = \frac{c}{a} \approx 0,502. \quad (27)$$

Таким образом, в зависимости от приближения полученной области той или иной геометрической фигурой или их комбинацией, согласно (26) и (25), получаем значение объема области $(12 + 68,6) 10^{-18} \text{ см}^3$. Вероятно действительное значение V_0 лежит в этом интервале. Далее целесообразно считать область когерентной перестройки имеющей форму сплюснутого эллипсоида вращения с длинами полуосей (23) и (24). Отметим, что в ряде работ рассматривались другие формы таких областей - вытянутый эллипсоид вращения и цилиндр [15], пластинчатая форма [17, 18] и другие [13].

Для данного ФП расчеты можно было провести наглядно геометрически. Действительно, смещение каждого иона происходит в трех взаимно-перпендикулярных направлениях, т. е. по диагонали параллелепипеда, построенного на этих смещениях. Это результирующее смещение для каждого из ионов области когерентной перестройки не должно превосходить $\xi_{кр} = 0.1I$, откуда

$$(n \times \Delta a)^2 + (m \times \Delta b)^2 + (\rho \times \Delta c)^2 \leq 0.1I, \quad (28)$$

$$\frac{n^2}{\left(\frac{a \cdot I}{\Delta a}\right)^2} + \frac{m^2}{\left(\frac{a \cdot I}{\Delta a}\right)^2} + \frac{p^2}{\left(\frac{a \cdot I}{\Delta c}\right)^2} = 1, \quad (29)$$

что даёт геометрическое место точек поверхности, ограничивающей искомую область новой фазы (эллипсоид вращения).

Не повторяя приведенных вычислений для кубически-тетрагонального ФП в PbTiO_3 при 490°C , укажем основные факты и результаты. Согласно [11, 12] при комнатной температуре $a = 3.903 \text{ \AA}$, $c = 4.154 \text{ \AA}$, при ТФП $\Delta a = 0.07 \text{ \AA}$, $\Delta c = 0.18 \text{ \AA}$, а выше ТФП - $a = b = c = I = 4 \text{ \AA}$. Взяв $\xi_T = 0.11$, получим по аналогии с (21), (22) следующие результаты

$$\rho_{кр} = E \left[\frac{0.4}{0.18} \right] = 22, \quad (30)$$

$$n_{кр} = m_{кр} = E \left[\frac{0.4}{0.07} \right] = 57. \quad (31)$$

Считая, что область когерентной перестройки имеет форму сплюснутого эллипсоида вращения, получим для объема её значение

$$V_0 \approx 20,9 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3. \quad (32)$$

§4. Сравнение результатов, полученных различными методами для титаната бария

В статье [20], исходя из динамических представлений и соотношения неопределенностей Гейзенберга, а также используя экспериментальные данные ряда авторов, был получен для объема области Кенцига порядок величины $10^{-17} \pm 10^{-18} \text{ см}^3$. В частности, для данных [14] найдено, что $V_0 \approx 4.4 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$.

Далее, в работе [21] для V_0 было получено два оценочных значения. Во-первых, исходя из аналитического выражения полуширины кривой теплоемкости, $V_0 \sim 2 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$. Во-вторых, используя теорию поляризационных флуктуаций, разработанную Фрелихом для обычных диэлектриков, в предположении, что теория верна для сегнетоэлектриков в окрестности ТФП, при этом получается оценка $V_0 \sim 2 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3$.

Оценка объема областей Кенцига по данным аномальной части теплоемкости сегнетоэлектрического ФП осуществлена тремя методами в [22] с использованием экспериментальных данных ряда авторов и дала $V_0 = (1,1 + 14,6) \cdot 10^{-19} \text{ см}^3$.

Наконец, в [15] даётся минимальный размер области новой фазы в числе частиц $g_0 = 3,2 \cdot 10^3$, откуда $V_0 = 1,02 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3$.

Для сравнения приведём результаты, полученные в §3, $V_0 = (12 + 68,6) \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$. Таким образом, отличие от приведенных значений V_0 составляет приблизительно два порядка, причем получили завышенное значение. Для объяснения этого отличия обсудим некоторые моменты приведенной в §§1-3 теории.

При микроскопическом рассмотрении свойств кристаллов [23] исходят из потенциальной энергии решетки Φ . Оказывается, что в большинстве физически интересных случаев относительные смещения соседних атомов малы по сравнению с расстоянием между ними. Поэтому Φ разлагают по степеням смещений атомов из положения равновесия и учитывают только низкие степени разложения. При малых смещениях для динамики решетки играет определяющее значение квадратичный по смещениям член разложения Φ , членами же более высокого порядка можно пренебречь. Это приближение пригодно для объяснения теплоемкости, а также упругих и оптических свойств решеток. При больших упругих напряжениях или при высоких температурах смещения из положения равновесия уже настолько велики, что необходимо учитывать высшие члены разложения (третьего и четвертого порядка). Эти члены объясняют тепловое расширение, зависимость упругих постоянных от температуры и давления, а также теплопроводность. При этом все ещё предполагается, что смещения соседних атомов малы по сравнению с постоянной решетки. Наконец, имеются физические явления, когда смещения из положения равновесия сравнимы с расстоянием между ближайшими соседями. Это имеет место, например, при испарении. Отсюда и из дальнейшего видно необоснованность применения в [4-10] критерия ξ_{sp} в виде $\xi_{sp} = l (= \ell)$. Отметим, что согласно [24] отношение амплитуды колебаний в точке плав-

ления к постоянной решетки оказывается почти не зависящим от сорта вещества и равным 0,085. По [25] это отношение составляет $\approx 0,105$, а по [26] соответственно 0,1. Вообще, как это отмечается в [23], отклонения отдельных атомов относительно центра тяжести всегда имеют величину порядка $0,1\ell$, где ℓ - постоянная решетки. В [16, 27] приводится более высокая оценка, а именно $0,25\ell$. Таким образом, оценка, взятая для $\xi_{кр}$ в §3, оказывается, исходя из сказанного выше, разумной, т.к. интенсивность теплового движения в твердых телах при ФП заведомо меньше, чем при плавлении, откуда $\xi_{кр} \leq 0,1l$ [см. (17)]. Однако, она по этой же причине является верхней оценкой. Отсюда один из путей дальнейшего уточнения метода - это отыскание критерия $\xi_{кр}$, соответствующего структурным ФП в кристаллах. Кроме того, можно идти одновременно по пути уточнения формы области. Что касается метода в целом, то он представляется более геометрическим, чем физическим, именно: своеобразие каждого из ФП обрисовывается достаточно бедно. Поэтому, усовершенствовав его, надо идти также по пути увеличения его физической содержательности. Отметим в заключение, что и в приведенном виде этот метод дал немало ценной информации.

Литература

1. Б.Н.Ролов, Т.Б.Романовский, Размытые фазовые переходы, вып. I, стр. 14, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1970.
2. В.Я.Фрицберг, Б.Н.Ролов, Изв. АН СССР, сер. физ., 28, 649, (1964); 29, 1019 (1965).
3. В.Н. Rolov, Proc. of the International Meet. on Ferroelectricity, Prague 1, 154 (1966).
4. В.И. Архаров, Изв. АН СССР, сер. физ., 28, 152 (1964).
5. В.И. Архаров, ФММ, 12, 853 (1961).
6. В.И. Архаров, Ф.А. Сидоренко, Известия вузов, Черная металлургия, 3, 78 (1960).
7. В.И. Архаров, Э.Н. Кузнецов, Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, 4, 143 (1962).
8. В.И. Архаров, З.В. Корендяева, ФММ, 13, 97 (1962).
9. В.И. Архаров, ФММ, 14, 701 (1962).

10. В.И.Архаров, Э.Н.Кузнецов, ..., ФММ, 15, 786 (1963).
11. Ф.Иона, Д.Ширани, Сегнетоэлектрические кристаллы, М., Изд-во "Мир", 1965.
12. И.С.Жёлудев, Физика кристаллических диэлектриков, М., Изд-во "Наука", 1968.
13. А.В.Ржанов, УФН, 38, 461 (1949).
14. Н.Ф.Кау, P.Vouzden, Phil.Mag., 40, 1019 (1949).
15. А.Г.Хотченков, Физика для народного хозяйства, сб.35, в.1, стр.112, Тюмень, 1967.
16. Н.М.Плакида, ФТТ, 11, 700 (1969).
17. А.Л.Ройтбурд, А.Г.Хачатурян, Проблемы металловедения и физики металлов, вып.58, 78 (1968).
18. А.Г.Хачатурян, Г.А.Шальников, ЖЭФ, 56, 1037 (1969).
19. Физическое металловедение, Под ред. Р.Кана, вып.11, М., Изд-во "Мир", 1968.
20. Б.Н.Ролов, Т.Б.Романовский, Изв. АН Латв.ССР, сер. физ. и техн.н., 4, 55 (1968).
21. В.Я.Фрицберг, ФТТ, 10, 385 (1968).
22. Б.Н.Ролов, ФТТ, 10, 3441 (1968).
23. Г.Лейбфрид, Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов, М.-Л., ГИФМЛ, 1963.
24. М.Бори, М.Гепперт-Майер, Теория твердого тела, Л.-М., ГРТТЛ, 1938, стр. 221.
25. Цянь Сюэ-сеянь, Физическая механика, М., Изд-во "Мир", 1965, стр. 281.
26. И.П.Базаров, Известия вузов, Физика, 2, 97 (1967).
27. Н.М.Плакида, Препринт РЦ-3930, Дубна, 1968.

В.М.Василевский, Б.Н.Ролов

ВЛИЯНИЕ СВЕРХСТРУКТУРЫ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ХАРАКТЕР ФАЗОВОГО
ПЕРЕХОДА

Введение

Объектом исследования в данной работе являются сегнетоэлектрические твердые растворы замещения типа перовскита, компонентами которых могут быть BaTiO_3 , SrTiO_3 , SnTiO_3 , PbTiO_3 и др. Энергии взаимодействия различных ионов отличаются друг от друга, и поэтому можно было предположить о проявлении этой разницы в структуре твердых растворов. Речь идет о так называемой сверхструктуре, о существовании которой в металлах и твердых телах было известно уже давно [1]. Оставалось проверить теоретически гипотезу о наличии такой сверхструктуры и в твердых растворах замещения сегнетоэлектрического типа. Такая проверка в конечном счете сводится к оценке температуры, при которой эта сверхструктура пропадает. Вообще, существование сверхструктуры не вызывает сомнений. Вопрос состоит в том, существует ли сверхструктура в области вблизи термодинамического фазового перехода (ФП). Если же она пропадает при более низких температурах, то, очевидно, влияние её на характер ФП несущественно. С другой стороны, если сверхструктура существует до очень высоких температур, тогда она также не может вызвать размытия ФП. Таким образом, единственно предпочтительным было бы, чтобы порядок температуры исчезновения сверхструктуры и ФП совпадали. Такая проверка может быть выполнена, так как расчет сверхструктурной поправки к термодинамическому потенциалу не вызывает сколько-нибудь серьезных принципиальных трудностей. Он может быть выполнен на основе оценки априорных вероятностей нахождения тех или иных ионов в узлах кристаллической решетки. Подобные расчеты неодно-

кратно выполнялись для различных целей и методика их является уже выработанной, см., например, [2, 3].

§1. Сверхструктура в твердых растворах и её влияние на фазовый переход

Рассмотрим твердые растворы замещения сегнетоэлектрического типа. Примером может служить сегнетоэлектрик $BaTiO_3$, где ион Ba замещается ионами Pb, Sn, Sr и других элементов. Существенным является тот факт, что, например, соединения $BaTiO_3$, $SnTiO_3$, $PbTiO_3$ имеют одинаковую кристаллическую решетку. Поэтому при замещении части атомов Ba на другие атомы кристаллическая структура не претерпевает существенных изменений. Тем не менее, возникает следующий вопрос: распределяются ли атомы различного сорта Ba, Pb, Sn и т.д. беспорядочно в узлах решетки кристалла, или они образуют упорядоченное расположение, создавая сверхструктуру?

О сверхструктуре впервые предположение было высказано Тамманом [4] для сплавов металлов на основе химических данных. В настоящее время заключение о существовании упорядоченного расположения атомов (сверхструктуры) делается на основании так называемых сверхструктурных линий. Присутствие на рентгенограммах сверхструктурных линий является исчерпывающим доказательством наличия сверхструктуры. Впервые рентгенографический анализ упорядоченной сверхструктуры был выполнен Иоганссоном и Линде [5] для сплавов CuAl. В работе [6] показано, что сверхструктурные линии могут быть обнаружены, если использовать аномалию рассеяния, которая наблюдается при облучении атома рентгеновскими лучами, близкими по длине волны к краю его полосы поглощения. В отдельных случаях для выявления сверхструктурных линий применяется метод дифракции нейтронов [7, 8] или электронов [9].

Резюмируя все вышесказанное можно отметить, что наличие сверхструктуры в сплавах металлов является бесспорно доказанным. Можно предполагать, что подобная сверхструктура

возникает и в твердых растворах замещения сегнетоэлектрического типа, которые обсуждались выше. В настоящее время, однако, не имеется экспериментальных фактов, доказывающих с очевидностью наличие подобной сверхструктуры в сегнетоэлектрических твердых растворах, хотя сверхструктура наблюдалась в некоторых перовскитах, содержащих Bi^{2+} [10]. Отсутствие экспериментальных данных объясняется трудностями, которые возникают из-за наличия дальнего порядка в сегнетоэлектрических твердых растворах, причем в этом случае сверхструктура проявляется как добавочный фон к основному эффекту, и этот фон трудно отличить и тем более отделить. С другой стороны, насколько нам известно, направленные эксперименты с целью выявления сверхструктуры в твердых растворах замещения сегнетоэлектрического типа не ставились. Для теоретических исследований в этом направлении весьма полезно использовать некоторые методы, изложенные в работе [11], где детально рассматриваются основы дифракции рентгеновских лучей и тепловых нейтронов на реальных кристаллах.

Отложив проверку гипотезы о сверхструктуре в сегнетоэлектрических твердых растворах до следующих параграфов, обсудим вопрос о влиянии сверхструктуры на ФП. Согласно экспериментальным наблюдениям, образование совершенной сверхструктуры, в которой в общем случае атомы разного сорта стремятся быть ближайшими соседями, а атомы одного сорта — удалиться друг от друга, наблюдается при сравнительно низких температурах. Поэтому при образовании сверхструктуры упорядоченное расположение атомов должно быть энергетически более выгодным, чем беспорядочное расположение. Кроме того, необходимо, чтобы притяжение между неодинаковыми атомами было больше, чем притяжение между одинаковыми. В противном случае возникает тенденция к сегрегации атомов компонентов, и следует ожидать образования эвтектики, а не сверхструктуры.

При повышении температуры амплитуды тепловых колебаний атомов около их положения равновесия возрастают, и пары или небольшие группы атомов приобретают достаточную энергию, чтобы покинуть свои первоначальные места в решетке и изме-

нить положения. Поэтому в соответствии с представлением о свободной энергии при высоких температурах неупорядоченное расположение атомов будет более стабильным, чем упорядоченное. Таким образом, должна существовать температура, при которой сверхструктура теряет стабильность. Чтобы характеризовать механизм перехода от сверхструктуры к неупорядоченному состоянию, ниже будет введен параметр $\tilde{\eta}$, который в отличие от η (см. [12]) будем называть сверхструктурным параметром дальнего порядка. Следует отметить, что в твердом растворе существует дальний порядок, который описывается параметром η , определенным в теории ФП Ландау, и связанный с изменением симметрии. Наличие сверхструктуры не влияет на свойства симметрии, однако существенно влияет на её изменение, что связано собственно с ФП. Таким образом, наличие сверхструктуры может облегчить или затруднить ФП, что зависит от соотношения энергий взаимодействия металлов - заместителей и симметрии основной структуры. По отношению к ФП в беспримесных сегнетоэлектриках, это приводит к размытию ФП. В идеально чистых веществах, где во всех узлах сидят "свои" атомы, сверхструктура не возникает, и размытие не может быть объяснено из соображений сверхструктуры.

Обозначая через C_A и C_B атомные концентрации компонент А и В в твердом растворе, получим следующее очевидное условие для сверхструктурного параметра $\tilde{\eta}$:

$$\tilde{\eta} \Big|_{C_A=1, C_B=0} = \tilde{\eta} \Big|_{C_A=0, C_B=1} = 0$$

Следовательно, в случае чистого вещества, когда концентрация примеси равна нулю, сверхструктурный параметр также равен нулю ввиду отсутствия сверхструктуры.

При увеличении температуры происходит разупорядочение твердого раствора и исчезновение сверхструктуры, однако η и $\tilde{\eta}$ в общем случае обращаются в нуль неодновременно. Ясно, что существует определенная связь между η и $\tilde{\eta}$, и задача теории установить её. Однако, исходная гипотеза пока не проверена, чем и займемся в следующем параграфе.

§2. Сверхструктурная поправка к термодинамическому потенциалу

Для дальнейших рассуждений введем понятие "решеточного сплава". Под этим понятием будем иметь ввиду совокупность атомов металлов (например, Ва и Рb), один из сортов которых является основным, а другой примесным. Ионы металлов не являются свободными, а находятся в узлах решетки, однако ввиду различия в энергиях взаимодействия, о чем говорилось выше, образуют сверхструктуру.

Рассмотрим "решеточный сплав" и пусть он состоит из N -атомов, занимающих N узлов. Среди этих N атомов имеется N_A атомов типа А и N_B атомов типа В, а среди N узлов - N^I узлов первого типа и N^{II} узлов второго типа. Относительные атомные концентрации атомов А и В тогда равны:

$$C_A = \frac{N_A}{N}, \quad C_B = \frac{N_B}{N}, \quad (1)$$

а относительные концентрации узлов первого и второго типа определяются равенствами:

$$\alpha = \frac{N^I}{N}, \quad 1 - \alpha = \frac{N^{II}}{N}. \quad (2)$$

Ясно, что при $C_A = \alpha$ имеем твердый раствор стехиометрического состава, а при $C_A \neq \alpha$ - нестехиометрического состава.

Обозначим через $N_A^I, N_A^{II}, N_B^I, N_B^{II}$ числа атомов А и В, занимающих узлы первого и второго типов. Тогда ясно, что

$$\begin{aligned} N_A^I + N_A^{II} &= N_A, & N_B^I + N_B^{II} &= N_B \\ N_A^I + N_B^I &= N^I, & N_A^{II} + N_B^{II} &= N^{II}. \end{aligned} \quad (3)$$

Вводим вероятности замещения атомами А и В узлов первого и второго типов, которые определим следующим образом:

$$\omega_A^I = \frac{N_A^I}{N^I}, \quad \omega_B^I = \frac{N_B^I}{N^I},$$

$$\omega_A^{II} = \frac{N_A^{II}}{N^{II}}, \quad \omega_B^{II} = \frac{N_B^{II}}{N^{II}}. \quad (4)$$

Эти вероятности являются априорными, так как они определяются для каждого узла независимо от того, как заняты другие узлы.

Из (3) и (4) получаем соотношения:

$$\omega_A^I + \omega_B^I = 1,$$

$$\omega_A^{II} + \omega_B^{II} = 1.$$

$$\alpha \omega_A^I + (1-\alpha) \omega_A^{II} = C_A. \quad (5)$$

Определим сверхструктурный параметр дальнего порядка следующим образом:

$$\tilde{\eta} = \frac{\omega_A^I - C_A}{1-\alpha} \quad (6)$$

В неупорядоченном растворе $\omega_A^I = C_A$ и $\tilde{\eta} = 0$. В упорядоченном растворе $\tilde{\eta} \neq 0$, и достигает максимального значения

$$\tilde{\eta}_{\max} = \frac{C_A}{\alpha}. \quad \text{Действительно, в состоянии с максимальным}$$

порядком все атомы А занимают узлы первого типа и $\omega_A^{II} = 0$, но из (5) получаем $\omega_A^I = C_A - \alpha \tilde{\eta}$ и $C_A = \alpha \tilde{\eta}$, т.е. $\tilde{\eta}_{\max} = \frac{C_A}{\alpha}$. Для растворов стехиометрического состава $C_A = \alpha$, и $\tilde{\eta}_{\max} = 1$.

Отметим также некоторые равенства, которые потребуются в дальнейшем:

$$\omega_A^I = C_A + (1-\alpha) \tilde{\eta},$$

$$\omega_B^I = 1 - C_A - (1-\alpha) \tilde{\eta},$$

$$\omega_B^{II} = 1 - C_A + \alpha \tilde{\eta}. \quad (7)$$

Для учета межатомного взаимодействия используем модель парного взаимодействия. В этой модели предполагается, что энергия взаимодействия состоит из двух слагаемых. Первое слагаемое является суммой энергий взаимодействия пар атомов. Оно зависит от их расположения и называется конфигурационной частью энергии.

Рассмотрим конфигурационную энергию U_i (i - номер конфигурации) бинарного твердого раствора замещения А-В в рамках модели парного взаимодействия. Обозначим через $U_{AA}(\Gamma_j)$, $U_{BB}(\Gamma_j)$, $U_{AB}(\Gamma_j)$ взятые с обратным знаком энергии взаимодействия пар атомов на расстояниях Γ_j (радиус j -ой конфигурационной сферы). Если далее, $N_{AA}^{(j)}$, $N_{BB}^{(j)}$ и $N_{AB}^{(j)}$ обозначают числа пар атомов AA, BB и AB на расстоянии Γ_j , тогда

$$U_i = - \sum_{j=1}^{\infty} [N_{AA}^{(j)} U_{AA}(\Gamma_j) + N_{BB}^{(j)} U_{BB}(\Gamma_j) + N_{AB}^{(j)} U_{AB}(\Gamma_j)] \quad (8)$$

Так как величины $U_{\alpha\beta}$ убывают с увеличением расстояния Γ_j , то в приближении ближайших соседей достаточно ограничиться первым слагаемым ($j = 1$, $\Gamma_j = \Gamma_1$), что дает

$$U_i = - (N_{AA} U_{AA} + N_{BB} U_{BB} + N_{AB} U_{AB}) \quad (9)$$

Пусть γ обозначает координационное число для первой координационной сферы. Тогда число атомов, являющихся ближайшими соседями атомам А, равно γN_A , и вычитая отсюда N_{AB} получим величину, вдвое большую N_{AA} , т.е.

$$N_{AA} = \frac{1}{2} (\gamma N_A - N_{AB}) \quad (10)$$

Аналогично,

$$N_{BB} = \frac{1}{2} (\gamma N_B - N_{AB}) \quad (11)$$

Подставляя (10) и (11) в (9), получим:

$$\begin{aligned} U_i &= - \frac{1}{2} [(2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB}) N_{AB} + \gamma (N_A u_{AA} + N_B u_{BB})] = \\ &= - \frac{1}{2} [v \cdot N_{AB} + \gamma (N_A u_{AA} + N_B u_{BB})] \quad (12) \end{aligned}$$

где $V = 2U_{AB} - U_{AA} - U_{BB}$.

Как видно, в (12) от конфигурации зависит лишь первое слагаемое, а остальные зависят лишь от состава.

Определим N_{AB} в (12), которое складывается из двух слагаемых:

$$N_{AB}^{I, II} = \frac{\gamma N}{2} \omega_A^I \cdot \omega_B^{II} \quad (13)$$

число пар атомов, в которых атом А занимает узел первого типа, а атом В - узел второго типа. Соответственно:

$$N_{BA}^{I, II} = \frac{\gamma N}{2} \omega_A^{II} \cdot \omega_B^I \quad (14)$$

Здесь $\frac{\gamma N}{2}$ - общее число атомов в твердом растворе, а произведение априорных вероятностей дает вероятности появления соответствующих пар.

Таким образом,

$$N_{AB} = N_{AB}^{I, II} + N_{BA}^{I, II} = \frac{\gamma N}{2} [\omega_A^I \omega_B^{II} + \omega_A^{II} \omega_B^I] \quad (15)$$

Для твердых растворов типа β - латуни $\alpha = \frac{1}{2}$ и из (7) получим:

$$N_{AB} = \gamma N (c_A c_B + \frac{\tilde{\eta}^2}{4}) \quad (16)$$

Подставляя этот результат в (12) и заменяя $N_A = c_A N$, $N_B = c_B N$, получим:

$$U = - \frac{\gamma N}{2} \left[v (c_A c_B + \frac{\tilde{\eta}^2}{4}) + c_A U_{AA} + c_B U_{BB} \right], \quad (17)$$

где V - энергия упорядочения согласно (12).

Учитывая малую сжимаемость твердых тел и предполагая объем тела V постоянным, вместо термодинамического потенциала Φ можно пользоваться свободной энергией F , так как нас интересует лишь температурная зависимость. Для определения свободной энергии запишем статистическую сумму:

$$Z = \sum_n \exp\left(-\frac{U_n}{kT}\right) \quad (18)$$

где $n = n(i, m)$ номер состояния системы (i описывает конфигурацию, m - совокупность квантовых чисел, характеризующих состояние с прочими степенями свободы при заданном i).

В модели парного взаимодействия

$$U_n = U_i + U_m \quad (19)$$

Подставляя (19) в (18), получим:

$$Z = \sum_{i, m} \exp\left(-\frac{U_i + U_m}{kT}\right) = \sum_m \exp\left(-\frac{U_m}{kT}\right) \sum_i \exp\left(-\frac{U_i}{kT}\right).$$

Обозначая

$$Z' = \sum_i \exp\left(-\frac{U_i}{kT}\right), \quad Z'' = \sum_m \exp\left(-\frac{U_m}{kT}\right), \quad Z = Z' \cdot Z'',$$

откуда

$$F = -kT \ln Z = F' + F'' \quad (20)$$

Здесь

$$F' = -kT \ln Z', \quad F'' = -kT \ln Z''.$$

Величина F' равна конфигурационной свободной энергии твердого раствора.

В приближении ближайших соседей [13]:

$$F' = U - kT \ln P, \quad (21)$$

где P - число различных перестановок атомов на узлах при заданном составе и заданном \tilde{q} . Число P равно произведению чисел P^I и P^{II} перестановок на узлах первого и второго типов при заданных N_A^I, N_A^{II}, N_B^I и N_B^{II} . Поскольку

$$P^l = \frac{\left(\frac{N}{2}\right)!}{N_A^l! \cdot N_B^l!}, \quad (l = I, II)$$

получаем:

$$P = P^I \cdot P^{II} = \frac{\left(\frac{N}{2}\right)!}{N_A^I! \cdot N_B^I!} \cdot \frac{\left(\frac{N}{2}\right)!}{N_A^{II}! \cdot N_B^{II}!} \quad (22)$$

Используя выражения (4), (7), (20) и (22), а также формулу Стирлинга, имеем:

$$F' = U(0) - \frac{\gamma N}{2} v \cdot \tilde{\eta}^2 + \frac{N}{2} kT \left[\left(c_A + \frac{\tilde{\eta}}{2} \right) \ln \left(c_A + \frac{\tilde{\eta}}{2} \right) + \left(c_A - \frac{\tilde{\eta}}{2} \right) \ln \left(c_A - \frac{\tilde{\eta}}{2} \right) + \left(c_B - \frac{\tilde{\eta}}{2} \right) \ln \left(c_B - \frac{\tilde{\eta}}{2} \right) + \left(c_B + \frac{\tilde{\eta}}{2} \right) \ln \left(c_B + \frac{\tilde{\eta}}{2} \right) \right], \quad (23)$$

где $U(0) = -\frac{\gamma N}{2} (u_{AA} \cdot c_A^2 + u_{BB} \cdot c_B^2 + 2 u_{AB} c_A c_B)$ - соответствует энергии твердого раствора при $\tilde{\eta} = 0$. Условие равновесия приводит к формуле:

$$\frac{\partial F'}{\partial \tilde{\eta}} = 0,$$

откуда

$$\ln \frac{\left(c_A + \frac{\tilde{\eta}}{2} \right) \left(c_B + \frac{\tilde{\eta}}{2} \right)}{\left(c_A - \frac{\tilde{\eta}}{2} \right) \left(c_B - \frac{\tilde{\eta}}{2} \right)} = \gamma \frac{v}{kT} \tilde{\eta} \quad (24)$$

Формула (24) дает зависимость $\tilde{\eta}$ от температуры. Разлагая левую часть (24) по степеням $\tilde{\eta}$, и сохраняя члены до третьего порядка включительно, имеем:

$$\begin{aligned} \ln \left[\frac{\left(c_A + \frac{\tilde{\eta}}{2} \right) \left(c_B + \frac{\tilde{\eta}}{2} \right)}{\left(c_A - \frac{\tilde{\eta}}{2} \right) \left(c_B - \frac{\tilde{\eta}}{2} \right)} \right] &= \ln c_A \left(1 + \frac{\tilde{\eta}}{2c_A} \right) + \\ &+ \ln c_B \left(1 + \frac{\tilde{\eta}}{2c_B} \right) - \ln c_A \left(1 - \frac{\tilde{\eta}}{2c_A} \right) - \ln c_B \left(1 - \frac{\tilde{\eta}}{2c_B} \right) = \\ &= \ln \left(1 + \frac{\tilde{\eta}}{2c_A} \right) + \ln \left(1 + \frac{\tilde{\eta}}{2c_B} \right) - \ln \left(1 - \frac{\tilde{\eta}}{2c_A} \right) - \ln \left(1 - \frac{\tilde{\eta}}{2c_B} \right). \end{aligned}$$

Используем выражение:

$$\ln(1+x) = x - \frac{1}{2} x^2 + \frac{1}{3} x^3 - \dots$$

Тогда

$$\begin{aligned}
 \ln \left[\frac{(c_A + \frac{\tilde{\eta}}{2})(c_B + \frac{\tilde{\eta}}{2})}{(c_A - \frac{\tilde{\eta}}{2})(c_B - \frac{\tilde{\eta}}{2})} \right] &\approx \\
 \approx \frac{\tilde{\eta}}{c_A c_B} + \frac{\tilde{\eta}^3}{12} \frac{c_A^2 - c_A + c_A^2 + 4 - 2c_A + c_A^2}{c_A^3 \cdot c_B^3} &= \\
 = \frac{\tilde{\eta}}{c_A c_B} + \frac{\tilde{\eta}^3}{12} \frac{c_A^2 - c_A + c_A^2 + 4 - 2c_A + c_A^2}{c_A^3 \cdot c_B^3} &= \\
 = \frac{\tilde{\eta}}{c_A c_B} + \frac{\tilde{\eta}^3}{12} \frac{(3c_A^2 - 3c_A + 1)}{c_A^3 \cdot c_B^3} & \quad (25)
 \end{aligned}$$

С учетом (24) получаем условие равновесия термодинамического потенциала в виде:

$$\frac{\tilde{\eta}}{c_A \cdot c_B} + \frac{\tilde{\eta}^3}{12} \frac{3c_A^2 - 3c_A + 1}{c_A^3 \cdot c_B^3} = \frac{\gamma V}{kT} \tilde{\eta} \quad (26)$$

Обозначая

$$\frac{3c_A^2 - 3c_A + 1}{12 c_A^3 \cdot c_B^3} = A, \quad (26a)$$

$$\frac{\gamma V}{kT} - \frac{1}{c_A \cdot c_B} = B,$$

имеем

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \Phi}{\partial \tilde{\eta}} = A\tilde{\eta}^3 - B\tilde{\eta} &= 0, \\
 \tilde{\eta}(A\tilde{\eta}^2 - B) &= 0. \quad (26b)
 \end{aligned}$$

I-ое решение $\tilde{\eta} = 0$ соответствует неупорядоченной фазе.
 II-ое решение $\tilde{\eta}^2 = \frac{B}{A} \neq 0$ соответствует упорядоченной фазе.

Условие минимума термодинамического потенциала дает

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \tilde{\eta}^2} > 0,$$

в используя (26b) получаем:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \tilde{\eta}^2} = 3A \tilde{\eta}^2 - B > 0, \quad (27)$$

откуда в свою очередь для неупорядоченной фазы

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \tilde{\eta}^2} = 3A \tilde{\eta}^2 - B > 0, \quad (28)$$

а для упорядоченной фазы

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \tilde{\eta}^2} = 3A \cdot \frac{B}{A} - B = 2B > 0. \quad (29)$$

Из полученных соотношений (28) и (29) вытекает, что B является положительной величиной для упорядоченной фазы, но отрицательной величиной для неупорядоченной фазы. Если соответствующую температуру перехода, при которой параметр $\tilde{\eta}$ меняет знак обозначить через \tilde{T}_0 , то получим:

$$B(T) = \begin{cases} < 0, & \text{если } T > \tilde{T}_0 \\ > 0, & \text{если } T < \tilde{T}_0. \end{cases} \quad (30)$$

Если считать, что $B(T)$ является непрерывной функцией, то в какой-то точке оси температуры $B(\tilde{T}_0) = 0$. Последнее соотношение фактически постулирует, как нужно понимать точку перехода от сверхструктуры к неупорядоченному состоянию. Возвращаясь к обозначениям (26а), получаем:

$$\frac{\gamma V}{K \tilde{T}_0} - \frac{1}{C_A C_B} = 0,$$

откуда

$$\tilde{T}_0 = \frac{\gamma V}{K} C_A C_B = \frac{\gamma V}{K} C_A (1 - C_A). \quad (31)$$

Тогда с учетом (31) можно переписать (26а) следующим образом:

$$B = \left(\frac{\gamma V}{kT} - \frac{1}{c_A c_B} \right) = \frac{1}{c_A c_B} \left(\frac{\bar{T}_0}{T} - 1 \right). \quad (32)$$

Рассмотрим теперь второе решение (27):

$$\tilde{\eta}^2(T) = \frac{B}{A} = \frac{1}{c_B c_A A} \left(\frac{\bar{T}_0}{T} - 1 \right) = \frac{12 c_A^2 c_B^2}{3c_A^3 - 3c_A + 1} \left(\frac{\bar{T}_0}{T} - 1 \right). \quad (33)$$

Прежде, чем обсуждать это решение, необходимо оценить порядок величины \bar{T}_0 . Согласно (31):

$$\bar{T}_0 = \frac{\gamma V}{k} c_A (1 - c_A).$$

Для первой координационной сферы ($j = 1$) в случае кубической решетки ($\gamma = 12$) для растворов стехиометрического состава имеем:

$$\bar{T}_0 = \frac{12}{1,38 \cdot 10^{-23}} \cdot 0,5 \cdot 0,5 = 2,17 \cdot 10^{23} \text{ В}. \quad (34)$$

Как видно из этой формулы, оценку \bar{T}_0 можно сделать, зная порядок величины V (энергии упорядочения). Как известно из (12):

$$V = 2 U_{AB} - U_{AA} - U_{BB},$$

где U_{AB} , U_{AA} и U_{BB} - энергии взаимодействия ионов. Подсчет энергии взаимодействия в ионных кристаллах может быть сведен к расчету внутрикристаллического поля, чему и посвящается следующий параграф.

§3. Внутрикристаллическое поле и энергии взаимодействия ионов

Для вычисления поля, действующего на ион, будем рассматривать структуру кристалла как систему вставленных друг в друга подрешеток, каждая из которых составлена из электрически эквивалентных ионов, обладающих одинаковыми электронными поляризуемостями и на которые действуют одинаковые

внутренние поля [14]. Зная положение всех ионов и следуя [15], можно, пользуясь быстродействующей электронной машиной, рассчитать внутренние поля. Такой расчет для $BaTiO_3$ и других соединений был проведен в работе [16] в предположении, что степень ионности K всех структурных элементов одинакова и равна 0,5. Оказалось, что

$$E_{\text{ион Ba}} = 0,04 \cdot 10^{10} \frac{\text{В}}{\text{м}}.$$

Так как постоянная решетки $d \approx 4 \text{ \AA}$ в обоих фазах, то разность потенциалов будет порядка

$$\varphi \approx 0,04 \cdot 10^{10} \cdot 4 \cdot 10^{-10} = 0,16 \text{ (в)},$$

а учитывая, что заряд двухвалентного иона равен $2e$, получаем для энергии взаимодействия величину порядка

$$U \approx 2,5 \cdot 10^{-20} \text{ эв}.$$

В структурах кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков наибольшее внутреннее поле действует на ион Ti и O^{\times} , которое оказывается примерно в сто раз большим, чем поле, действующее, например, на ион Ba . Нас интересует порядок внутренних полей, действующих на ионы Sr , Pb , Ca и т.д., в соединениях $SrTiO_3$, $PbTiO_3$, $CaTiO_3$. Простую оценку можно сделать, сравнивая значения "тореланц-фактора" t для этих соединений. Согласно работе [17], из всех перечисленных соединений только для $BaTiO_3$ $t > 1$. Однако известно, что если в соединениях типа ABO_3 $t > 1$, то ион B имеет некоторую подвижность внутри кислородного октаэдра, при сравнительной неподвижности остальных ионов. Наоборот, если $t < 1$, то аналогичная ситуация имеет место для иона A . Таким образом, ионы Sr , Sn , Ca , Pb оказываются более подвижными в кристаллической решетке, чем ион Ba , а это означает, что они имеют сравнительно меньшую энергию взаимодействия. В разумных пределах, делая прикидку на порядок, получим среднее значение энергии упорядочения, равное

$$V \sim 10^{-21} \text{ Дж}.$$

Возвращаясь теперь к формуле (34) получаем:

$$\tilde{T}_0 \sim 10^2 \text{ }^\circ\text{K.}$$

Как известно, сегнетоэлектрические фазовые переходы в соединениях типа перовскита имеют место при температурах порядка 10^2 $^\circ\text{K}$. Другими словами, исчезновение сверхструктуры и ФП являются эффектами одного порядка и между ними должна быть связь, которая обуславливает один из механизмов размытия ФП.

Заключение

В результате проведенных расчетов оказалось, что в твердых растворах замещения сегнетоэлектрического типа сверхструктура существует до температур по порядку величины совпадающих с температурой ФП. Это бесспорно говорит о том, что сверхструктура может дать ещё один механизм размытия термодинамического ФП. Физическая сущность этого механизма остается пока еще не выясненной, что связано с построением конкретной модели и является более сложной задачей. Однако термодинамический потенциал сверхструктуры может быть вычислен из общих соображений, и вследствие аддитивности его можно добавить к основному потенциалу. При приведении подобных членов нужно знать связь η и $\tilde{\eta}$, которая может быть получена из модели. Таким образом, дальнейшая работа должна быть направлена на выяснение физического характера связи между симметрией и сверхструктурой.

Литература

1. У.Баррет, Структура металлов, М., ИЛ 1948.
2. R.Peierls, Proc.Roy.Soc., A 154, 207 (1936);
A.H.Wilson, Proc.Cambr.Phil.Soc., 34, 81 (1938).
3. Т.Муро, Д.Такаги, Теория явлений упорядочения в сплавах, М., ИЛ 1959.
4. G.Tammann, Zs.anorg.Chem., 107, 1 (1919); Lehrbuch der Metallographie, Leipzig, 1931, S. 325.

5. G.H. Johansson, J.O. Linde, Ann.d.Phys.
(4), 78, 439 (1925).
6. F.W. Jones, G. Sykes, Proc. Roy. Soc., A 161, 440 (1937).
7. S. Siegel, G.G. Shull, Phys. Rev., 75, 1008 (1949);
G.E. Bacon, J. Thewlis, Proc. Roy. Soc., A 196, 50 (1949).
8. F.C. Nix, H.G. Beyer, J.R. Dunning, Phys. Rev.,
58, 1031 (1940).
9. L.H. Germel, F.E. Howarth, J.J. Lander, Phys. Rev.,
61, 614 (1942).
H. Raether, Acta Cryst., 4, 70 (1951).
10. Ю.Н. Томашпольский, Тезисы докл. УП научной конф. по сегнетоэлектричеству, стр. 100, Воронеж, 1970.
11. М.А. Кривоглаз, Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами, М., Изд-во "Наука", 1967.
12. Л.Д. Ладау, ЖЭТФ 7, 1232 (1937).
13. В.С. Горский, Зв. ф. Phys., 50, 64 (1928).
14. Н.Е. Тамм, Основы теории электричества, М., Изд-во "Наука", 1967.
15. А.С. Сонин, Б.А. Струков, Введение в сегнетоэлектричество, М., Изд-во "Высшая школа", 1970.
16. В.А. Веневцев, Г.С. Жданов, С.П. Соловьев, Ю.А. Зубов, Кристаллография 3, 473 (1958).
17. Ф. Мона, Д. Ширани, Сегнетоэлектрические кристаллы, М., Изд-во "Мир", 1965.

В.Н.Кузовков, Б.Н.Ролов

АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ
С РАЗМЫТЫМ ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ

§ I. Введение

В последнее время в связи с изучением одной из фундаментальных проблем физики твердого тела - проблемы фазовых переходов (ФП) существенно возрос интерес к исследованию упругих свойств вещества и различного рода неравновесных процессов, происходящих в нем и сопровождающихся поглощением звуковых волн. Однако существующие теории, объясняющие появление аномальных пиков поглощения вблизи точек ФП, относятся лишь к ФП второго рода (ФП II) [1-4]. Рассматриваемые в них механизмы поглощения непригодны для применения в ФП первого рода (ФП I) ввиду отличия в поведении параметра упорядочения - поляризации. Кроме того использование в теории термодинамического потенциала для BaTiO_3 [5] не позволяет объяснить наблюдаемое поведение акустических величин и не учитывает существенные эффекты в области ФП, которые вынуждают описывать ФП I как размытые. Действительно, точка ФП I не является существенно особой точкой термодинамического потенциала и, следовательно, этот переход может сопровождаться процессами перегрева или переохлаждения. При этом возможны не только флуктуации температуры и напряжений в образце, но существенный эффект может оказать и флуктуационное образование участков метастабильной фазы. Эти участки называются зародышами новой фазы, а само явление их образования носит название гетерофазных флуктуаций. Появление зародышей в большом количестве еще до наступления ФП вызывает понижение устойчивости кристаллической решетки, и волны напряжений и температуры могут вызывать или преждевременные переходы в некоторых областях, или

их задержку. Возникающие при этом большие неупругие деформации обуславливают аномалии ультразвукового поглощения.

Созданная на основе этих представлений модель областей Кенцига [6-8] позволяет качественно правильно описывать аномальное поведение некоторых физических величин вблизи точки ФП. Целью данной работы является использование и развитие этой модели для объяснения температурной, частотной и полевой зависимости поведения акустических величин: коэффициента поглощения, внутреннего трения, а так же некоторых других характеристик вещества. Для описания используются основные предположения работы [9] и применен термодинамический формализм необратимых процессов.

§2. Размытие фазового перехода

Размытие ФП есть реально наблюдаемое явление. Его нельзя считать лишь свойством, присущим поликристаллическим образцам, где неоднородные внутренние напряжения меняют локальную температуру ФП, тем самым вызывая неодновременные переход в образце. Его также нельзя объяснять только флуктуациями состава. Это явление свойственно и монокристаллическим образцам.

Для объяснения размытия можно использовать предположения Френкеля [10, 11] о существовании гетерофазных флуктуаций в предпереходных состояниях. Так по аналогии с тем, что под предплавлением чистого кристалла следует понимать действительное его плавление в малых областях, можно принять, что при ФП в сегнетоэлектрике возможно появление некоторых областей с фазой не соответствующей данной температуре, т.е. метастабильной. Это предположение было использовано в ряде работ [6-9], где получено хорошее качественное и количественное совпадение в поведении некоторых физических величин.

Существование таких областей подтверждалось экспериментально [12], при этом линейные размеры областей в интервале температур $T = 0, I^0 + I^0$ вблизи точки ФП со-

ставляли $10^2 + 10^3 \text{ \AA}^0$. Узость интервала температур, в котором наблюдались области, можно очевидно объяснить тем, что при большем удалении от T_0 (температуры ФП) вероятность появления областей с большими размерами резко падает, а более мелкие области лежат вне пределов возможностей эксперимента.

В эксперименте можно было обнаружить лишь появление областей новой фазы, отличающихся по своим свойствам от старой фазы. Состояние же последней, которое во флуктуирующей среде уже не могло быть однородным, не исследовалось, т.к. эти неоднородности малого порядка величины и в общем не влияют на свойства старой фазы, но проявляют себя в процессе возникновения состояния новой фазы. Естественное предположение о неоднородности структуры вещества используется в модели предпереходного состояния, которая будет изложена ниже. Эта модель учитывает существование распределения областей по размерам и при использовании аппарата термодинамики необратимых процессов позволяет объяснить аномалии физических величин в предпереходной области.

§3. Модель предпереходного состояния вещества

Рассмотрим подробнее гетерофазные флуктуации и введем параметры, характеризующие это явление.

В результате флуктуаций в образце могут локально возникать условия, при которых часть ячеек кристалла уже нельзя будет отнести к прежней фазе — появление или исчезновение поляризации. Это означает, что появилось состояние, которое надо отнести к новой фазе, метастабильное, т.к. здесь не рассматриваются температурные флуктуации и, следовательно, локальные температуры областей совпадают с макроскопической для образца. Каждую связанную совокупность метастабильных ячеек назовем зародышем новой фазы. Наряду с появлением зародышей флуктуации среды будут вызывать и их исчезновение, т.е. зародыши находятся в динамическом равновесии со средой. Следовательно, в равновесии

состояние образца характеризуется определенным количеством зародышей разного размера. Понятие о зародышах имеет смысл лишь в некоторой окрестности точки ФП, т.к. ФП в сегнетоэлектриках близок к ФПІ и попытка аналитически продолжить термодинамический потенциал сегнетоэлектрической фазы при температуре, большей температурн T_0 , в широком интервале будет незаконна. Однако, интересуясь лишь областью вблизи T_0 , можно использовать ассимптотическое поведение потенциалов обеих фаз.

Гетерофазные флуктуации сопровождаются не только скачком поляризации, но и скачком параметров ячеек. Возникновение и разрушение зачатков новой фазы-зародышей, пульсация их размеров будут вызывать некоторое обособление не только новой фазы от старой, но и областей старой фазы друг от друга, что может проявиться в нарушении периодичности. Неоднородное состояние образца будет поддерживаться флуктуациями. Границы между отдельными областями одной и той же фазы будут все время возникать и разрушаться (две близлежащие граничащие области могут слиться в одну и наоборот). В свою очередь неоднородное состояние старой фазы влияет на процесс появления зародышей, т. к. можно считать что зародыши возникают из областей старой фазы, несколько обособленных друг от друга. Обособленность областей, проявляющаяся в нарушении периодичности, вызывает необходимость учитывать граничную энергию обособления, которая в конечном итоге и определяет разбиение образца на области вблизи точки перехода. Важно, что состояние кристалла можно описать некоторой функцией распределения областей по размерам. Число областей одного и того же размера можно считать в окрестности T_0 приблизительно постоянным, доля же зародышей среди этих областей определяется соотношением между энергиями перехода, деформации и поверхностной энергии соприкосновения зародыша со старой фазой и будет найдена в дальнейшем.

Введем параметры P_n , описывающие вероятность нахождения областей с объемом nV_0 в образце, где V_0 - объем элементарной ячейки. Подразумевается, что области содер-

хат $n = 1, 2, 3, \dots$ ячеек. Так как разбиение образца на области связано с флуктуациями, то вероятность появления области, содержащей n ячеек пропорциональна

$$\exp\left(-\frac{\Delta\Phi}{kT}\right),$$

где $\Delta\Phi$ - изменение термодинамического потенциала при образовании, т.е. обособлении области. Это изменение связано с энергией обособления области при появлении границы раздела. Не учитывая конкретной формы областей, граничную энергию можно описать, как

$$\Delta\Phi = \epsilon n^{2/3},$$

где ϵ - постоянная в данном приближении. Эту энергию не следует путать с поверхностной энергией соприкосновения различных фаз, которая обуславливает появление зародыша. Следует отметить, что $\epsilon > 0$, иначе было бы энергетически выгодно разбиение образца на области во всем температурном интервале и в отсутствии флуктуаций. Положим

$$p_n = C \exp\left(-\frac{\epsilon n^{2/3}}{kT}\right) = C \exp(-\gamma n^{2/3}). \quad (1)$$

В объеме, содержащем N ячеек будет находиться $N p_n$ областей с объемом $n v_0$. Такое определение позволяет нормировать p_n и определить постоянную C

$$\sum_{n=1}^N p_n \cdot n = 1.$$

Решение не должно зависеть от N , что эквивалентно предельному переходу $N \rightarrow \infty$ в конечных результатах. Условие нормировки тогда имеет вид

$$\sum_{n=1}^{\infty} p_n \cdot n = 1. \quad (2)$$

При помощи величин p_n можно определить средний размер областей, связав его с постоянной γ .

$$\bar{n} = \frac{\sum p_n \cdot n}{\sum p_n} = \frac{1}{\sum p_n}. \quad (3)$$

Из (2) с учетом (1) можно определить константу C . Заменяя суммирование интегрированием в силу квазинепрерывности спектра имеем

$$\sum p_n \cdot n \rightarrow c \int_0^{\infty} e^{-\gamma n^{2/3}} \cdot n \cdot dn = \frac{3}{\gamma^3} C = 1, \quad (4)$$

$$C = \frac{\gamma^3}{3}$$

Тогда

$$\bar{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \gamma^{-\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Интересно оценить величину \bar{n} . Как было отмечено, можно считать, что распределение областей по размерам обусловлено наличием граничной энергии, связанной с нарушением периодичности. Примем, что при пульсации размеров областей (для элементарной ячейки титаната бария $\frac{a_0}{a} \sim 10^{-2}$) нарушение периодичности в среднем по порядку величины сравнимо с Δa . В качестве грубой оценки можно положить, что основная часть энергии сцепления между ионами обусловлена кулоновским взаимодействием порядка $-\frac{e^2}{a}$, где a - постоянная решетки. Такой же порядок будет иметь и энергия связи, отнесенная к поверхности элементарной ячейки. Приближенно можно представить, что ионы находятся в потенциальной яме $W(r)$, которую можно описать суммой типа $\sum \frac{dn}{r^n}$, причем в равновесии $\frac{\partial W}{\partial r} \Big|_{r_0} = 0$. Тогда при смещении ионов из потенциальной ямы при изменении периодичности на δr надо затратить энергию δW

$$\delta W = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} \Big|_{r_0} (\delta r)^2$$

Полагая

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} \Big|_{r_0} \sim - \frac{W(r_0)}{r_0^2}$$

и используя оценку $W \sim -\frac{e^2}{r_0}$, получим

$$\delta W \sim \frac{e^2}{r_0^3} (\delta r)^2$$

Учитывая теперь, что Γ_0 есть величина порядка a , $\delta\Gamma \sim \Delta a$, получаем

$$\delta W \sim \frac{e^2}{a} \left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2.$$

Эту величину можно принять за плотность граничной энергии, умноженную на a^2 . Отсюда

$$\gamma = \frac{\delta W}{a^2} \sim \frac{e^2}{a} \frac{1}{kT} \left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2.$$

Для BaTiO_3 ($a \sim 10^{-8}$, $\frac{\Delta a}{a} \sim 10^{-2}$, $kT_0 \sim 10^{-14}$) получаем $\gamma \sim 10^{-2}$, откуда $\bar{n} \sim 10^3$, $\bar{n}\bar{v}_0 \sim 10^{-19} \text{ см}^3$, что является хорошим приближением. Для плотности граничной энергии получаем величину порядка $\frac{\delta W}{a^2} \sim 1 \text{ эрг/см}^2$.

§4. Использование термодинамики необратимых процессов для описания предпереходного состояния

Дальнейшее исследование модели предпереходного состояния должно базироваться на термодинамике необратимых процессов, т.к. при изучении распространения ультразвука в теории появляется временная зависимость величин. Обычно для простоты предполагается (см. (I) в приложении), что распространение звуковой волны есть термодинамически равновесный процесс, однако строго равновесных процессов в действительности не существует. Всякое изменение состояния системы должно сопровождаться изменением функции распределения зародышей, описывающей данное состояние, а установление нового равновесного распределения всегда требует конечного времени. В дальнейшем будет использована общая термодинамическая теория релаксационных процессов в звуковой волне, разработанная Л.И.Мандельштамом и М.А.Леонтовичем [13-15], более строго обосновывающая результаты, полученные в [9].

Вблизи точки ФП возможно существование областей в двух состояниях (фазах), причем в силу совпадения при температуре T_0 потенциалов обеих фаз вероятность флуктуаций может быть весьма велика в некоторой окрестности этой точки.

Вещество в данном случае можно рассматривать как систему с двумя уровнями: сегнетоэлектрическим с потенциалом ψ_1 , объемом элементарной ячейки \mathcal{V}_1 , поляризацией P_1 и энтропией S_1 и параэлектрическим с ψ_2 , \mathcal{V}_2 , P_2 , S_2 , соответственно. Заполнение этих уровней описывается функцией распределения, которую выведем в дальнейшем.

Не обращая пока непосредственно к конкретной модели, рассмотрим произвольное состояние вещества. Предположим, что его можно характеризовать одним параметром ξ . Равновесное состояние полностью описывается соответствующими независимыми переменными (для термодинамического потенциала Φ это компоненты тензора напряжений и температура T). Поэтому величина ξ при равновесии имеет вполне определенное значение $\xi = \xi^r(\sigma, T)$. В общем случае при изменении σ_{ik} и T новое равновесное значение достигается не мгновенно, так что $\xi \neq \xi^r$. Поэтому в неравновесном процессе согласно [13-15] параметр ξ можно считать новой независимой переменной, определяющей состояние вещества. Тогда дифференциал термодинамического потенциала Φ можно переписать в виде

$$d\Phi = -s dT - u_{ik} d\sigma_{ik} - \psi d\xi, \quad (6)$$

где ψ имеет физический смысл обобщенной силы, возникающей в системе вследствие отклонения ξ от равновесного значения и стремящаяся вернуть систему в состояние термодинамического равновесия. Равновесное состояние наступит, когда обобщенная сила обратится в нуль

$$\psi|_{\xi^r} = 0 \quad (7)$$

Используя в дальнейшем сокращенную запись производных

$$\phi_{\xi} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \right)_{\sigma, T} = -\psi, \quad (8)$$

условие (7) можно переписать в виде

$$\phi_{\xi} = 0 \quad (9)$$

Приращение энтропии при изменении внутреннего состояния вещества определяется формулой

$$T ds_{\xi} = \psi d\xi$$

Отличительное свойство данной модели проявляется в наличии бесконечного числа параметров, характеризующих внутреннее состояние системы. Определим, что в нашем случае параметр ξ_{3n} показывает, какую долю среди областей с объемом nV_0 занимает параэлектрическая фаза.

Модели с различными параметрами ξ в литературе в основном рассматривались для газов и жидкостей. Для сегнетоэлектриков, где в качестве параметра использовалась поляризация, применимость релаксационной теории связана с непрерывным изменением данного параметра (для ФПІ) со всеми оговорками о возможности разложения термодинамического потенциала в ряд вблизи особой точки. Для ФПІ поляризация является плохим параметром из-за скачкообразного ее поведения в точке перехода, кроме того возможность разложения потенциала в ряд не является очевидной [16].

Задание состояния системы "вектором" ($\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n, \dots$) в принципе эквивалентно описанию при помощи одной непрерывной спектральной функции в силу квазинепрерывности спектра. Решение получаемых уравнений можно было бы искать при помощи теории интегральных уравнений, что однако не будет применяться. Квазинепрерывность спектра будет лишь использоваться в конечных результатах при замене сумм интегралами.

В дальнейшем в теории будет использована функция включения

$$\eta = \sum p_n n \xi_n^r \quad (10)$$

описывающая относительное содержание в объеме образца параэлектрического состояния. Для нахождения параметров выпишем термодинамический потенциал необратимых процессов и рассмотрим физический смысл входящих в него членов.

§5. Построение термодинамического потенциала

Вид термодинамического потенциала обусловлен следующими факторами:

1. Различие термодинамических потенциалов основных и метастабильных состояний. Если φ_1 и φ_2 - термодинамический потенциал (или его продолжение в другую температурную область) сегнетоэлектрической и параэлектрической фаз, соответственно, для одной элементарной ячейки, то эта часть потенциала равна

$$\varphi_T = \varphi_1 + \Delta\varphi \sum p_n \cdot n \xi_n, \quad (II)$$

где

$$\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$$

2. Появление добавочной части в энтропии, связанной с вероятностью размещения областей в объеме образца с учетом наличия эквивалентных состояний

$$\Phi_2 = -\frac{1}{N} kT \ln \frac{\prod (N p_n)!}{\prod (N p_n \xi_n)! [N(1-\xi_n) p_n]!}.$$

Для одной ячейки эта часть потенциала с использованием формулы Стирлинга преобразуется к виду

$$\Phi_2 = kT \sum p_n [\xi_n \ln \xi_n + (1-\xi_n) \ln (1-\xi_n)]. \quad (12)$$

3. Необходимость учета поверхностной энергии соприкосновения различных фаз с учетом экранирующего множителя, равного относительному содержанию поверхности старой фазы в образце:

$$\Phi_3 = \alpha \sum p_n n^{2/3} \xi_n \left(1 - \frac{\sum p_n n^{2/3} \xi_n}{\sum p_n n^{2/3}} \right). \quad (13)$$

Здесь α - поверхностная энергия, приходящаяся на одну ячейку. Не учитывая конкретной формы областей, их поверхность пропорциональна $n^{2/3}$ и α можно считать постоянной величиной. При таком выборе потенциала обе фазы входят в

него равномерным образом, в чем можно непосредственно убедиться.

Наибольшее затруднение в построении термодинамического потенциала вызывает формально энтропийный член Φ_2 . Действительно, он построен на предположении, что все области с объемом nV_0 имеют одинаковую форму и ориентацию в образце, чтобы их можно было считать эквивалентными. Более точно было бы ввести вероятности $P_n \omega_{k_n}$ существования областей с объемом nV_0 и формой, условно обозначенной индексом k_n . Число таких форм зависит от размеров областей. Тогда величины ω_{k_n} подчинялись бы условию

$$\sum_k \omega_{k_n} = 1.$$

Изменение претерпели бы энтропийный член и член с поверхностной энергией. Однако детальное рассмотрение показывает, что все различие в обоих случаях заключается лишь в изменении Φ_2 . Если отбросить поверхностный член, то равновесные значения $\xi_{k,n}$ удовлетворяли бы соотношению

$$\sum_k \xi_{k,n} = \xi_n,$$

где ξ_n - параметр, полученный из первоначального потенциала, где не учитывалась форма областей. Учет формы областей при использовании потенциала с поверхностным членом сильно усложнит задачу, которая и без этого сводится к трансцендентному уравнению. Кроме того, качественное рассмотрение влияния поверхностной энергии возможно и в первоначальном простом варианте.

Надо отметить, что понятие о критическом размере зародыша здесь неприменимо, т.к. оно относится к зародышам основной фазы, возникающим в метастабильной среде. Здесь же образование зародыша невыгодно как в силу различия в термодинамических потенциалах, так в силу положительности поверхностной энергии. Положительность α следует из общих соображений - в противном случае образец стремился бы раздробиться на области с максимально большой поверхностью и понятия фаз не существовало бы [17].

Таким образом построение полного термодинамического потенциала приводит к выражению

$$\varphi = \varphi_T + \varphi_s + \varphi_s$$

с учетом (II), (I2) и (I3).

В потенциале не учтен член, описывающий энергию граничных эффектов, но эта величина присуща всем областям вне зависимости от фазы и, следовательно, ее можно опустить.

Следовало бы так же рассмотреть возможность применения термодинамических понятий для областей с малыми n , но вклад этих областей в макроскопические параметры незначителен и этого можно не делать. Действительно, наибольшее содержание в образце, пропорциональное $P_n \cdot n$ имеют области, для которых $\frac{\partial}{\partial n}(P_n \cdot n) = 0$ или $n \sim \bar{n}$. Эти же значения n будут давать и наибольший вклад в макроскопические величины.

Найдем равновесные значения параметров ξ_n . Из (9) получим систему уравнений

$$\varphi_{\xi} = \left[\Delta \varphi n + kT \ln \frac{\xi_n}{1 - \xi_n} + \alpha n^{2/3} \left(1 - 2 \frac{\sum P_k k^{4/3}}{\sum P_k k^{1/3}} \right) \right] P_k = 0 \quad (14)$$

Без учета поверхностной энергии ($\alpha = 0$) имеем

$$\xi_n^{(0)} = \left(1 + \exp \frac{\Delta \varphi n}{kT} \right)^{-1}, \quad (15)$$

а так как вблизи точки ФП

$$\Delta \varphi = \left(\frac{\partial \Delta \varphi}{\partial T} \right) \theta = - \frac{q}{T_0} \theta, \quad (16)$$

где $\theta = T - T_0$, q - теплота ФП на одну ячейку, то

$$\xi_n^{(0)} = \left(1 + \exp \left[- \frac{q \theta}{k T_0^2 n} \right] \right)^{-1}. \quad (17)$$

При фиксированном значении θ , $\xi_n^{(0)}$ существенно зависят от n , показывая, что наиболее вероятно появление зародышей с небольшими размерами, что согласуется с термодинамическими соображениями. Для больших n вероятность появления и,

следовательно, обнаружения зародыша существенна лишь вблизи T_0 , что и наблюдалось экспериментально.

Для решения системы уравнений (14) при $\alpha \neq 0$ можно воспользоваться последовательными приближениями, сводя решение к последовательности

$$\xi_n^{(i)} = F(\xi_n^{(i-1)}) \quad (18)$$

При $\alpha = 0$ получили, как и следовало ожидать, бoльцмановское распределение между областями с параэлектрической и сегнетоэлектрической фазами, влияние же их взаимно друг на друга формально учитывает член с фазовой поверхностью.

Для ξ_n^Γ имеем полное соотношение

$$\xi_n^\Gamma = \left\{ 1 + \exp \left[-\frac{q\theta}{kT_0} n + \frac{\alpha}{kT_0} n^{3/2} \left(1 - 2 \frac{\sum p_k n^{3/2} \xi_k^\Gamma}{\sum p_k k^{3/2}} \right) \right] \right\}^{-1} \quad (19)$$

В нулевом приближении для функции включения получим

$$\eta^{(0)} = \int_0^{\bar{n}} p_n \cdot n \xi_n^{(0)} dn \quad (20)$$

Для улучшения сходимости интеграла преобразуем его к виду

$$\eta^{(0)}(\theta) = \frac{1}{2} \int_0^{\bar{n}} \frac{e^{-t} t^2 dt}{1 + \exp[-f\theta(\frac{t}{\bar{n}})^{3/2}]} \quad (21)$$

где

$$f = \frac{q}{kT_0}$$

Следует отметить, что $\eta^{(0)}(\theta) = \frac{1}{2}$. Это можно принять за определение точки ФП. Как будет видно из дальнейшего, учет фазовой поверхности не меняет определенную таким образом точку ФП.

Интеграл $\eta^{(0)}(\theta)$ для различных значений θ можно вычислить на ЭСМ. Важно, что вычисление можно произвести лишь для какого-либо значения \bar{n} . Для других значений график $\eta^{(0)}(\theta)$ будет отличаться изменением масштаба температурной шкалы.

В теории размытых ФП используется также величина, определяющая аномальные пики при ФП. Ей соответствует интеграл

$$H^{(0)} = \frac{d}{d\theta} \eta^{(0)} = \frac{1}{2} \gamma^{-3/2} \int \frac{e^{-t} t^{1/2} dt}{ch^2 \left[\frac{1}{2} \theta \left(\frac{t}{\gamma} \right)^{1/2} \right]} \quad (22)$$

Максимальное его значение зависит от f и \bar{n} (или γ):

$$H^{(0)} = 1,45 f \cdot \gamma^{-3/2} = 0,645 f \bar{n} \quad (23)$$

Максимальное значение $H^{(0)}$ пропорционально теплоте ФП q и среднему размеру областей. В нулевом приближении при линейной аппроксимации разности фаз $\Delta\varphi$ пик будет симметричен (рис.1). Если ограничиться этим приближением, то величину $\bar{n}q$ можно найти, сравнивая экспериментальные

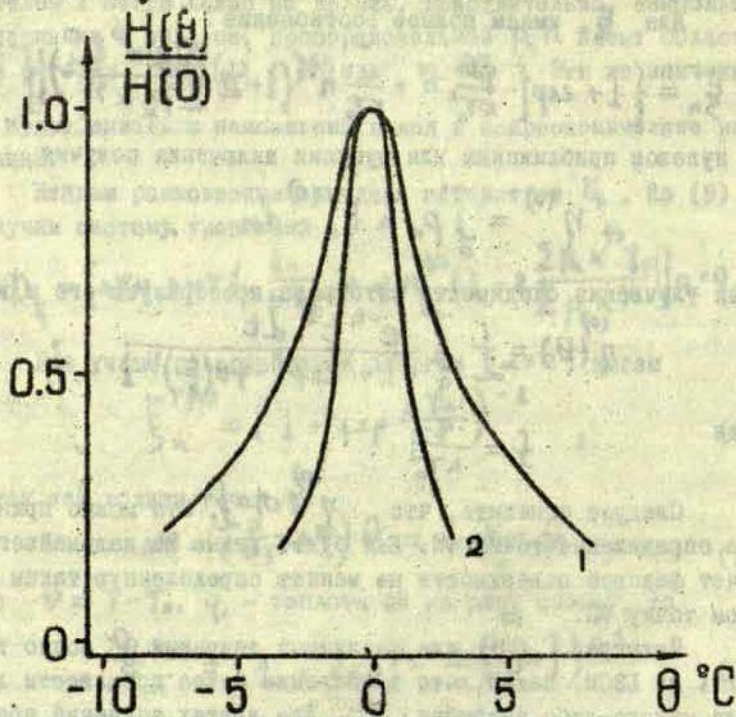


Рис.1. Графики $H(\theta)/H(0)$ для сегнетоэлектрика $BaTiO_3$: 1 - $\bar{n} = 10^3$ ($\bar{v} = 0,64 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3$); 2 - $\bar{n} = 2,5 \cdot 10^3$ ($\bar{v} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3$).

кривые аномальных пиков, построенных в масштабе, где высота пика равна единице, с теоретическими, так же приведенными к единичному масштабу, но отличающимися значениями $\bar{n}q$, т.е. сжатыми или растянутыми по оси температур. Наилучшему совпадению будет отвечать значение $\bar{n}q$, с помощью которого можно найти действительную высоту пика.

При малых θ можно аналитически исследовать, какое влияние оказывает поверхностная энергия на высоту аномального пика. Для этого вычислим некоторые выражения из (19):

$$\sum p_n n^{2/3} = f^{1/2} \frac{\Gamma(\frac{5}{2})}{2}, \quad (24)$$

$$\sum p_n n^{2/3} (1 - 2 \xi_n^{\Gamma(0)}) . \quad (25)$$

Для малых значений θ

$$1 - 2 \xi_n^{\Gamma(0)} = - \operatorname{th} \frac{q\theta}{2kT_0} n \approx - \frac{f\theta n}{2} \quad (26)$$

и (25) можно переписать как

$$- \frac{\theta f}{2} \sum p_n n^{2/3} \cdot n = - \frac{f\theta}{2} \frac{\Gamma(4)}{2\gamma} . \quad (27)$$

Добавка в экспоненте (19) равна

$$- f\theta \frac{\alpha}{kT} \bar{n} \cdot n^{2/3} . \quad (28)$$

Экспериментальное выражение можно привести к виду $- f^{(n)} \theta n$, где

$$f^{(n)} = f \left(1 + \frac{\alpha}{kT} \frac{\bar{n}}{n^{1/3}} \right) . \quad (29)$$

Последовательными приближениями легко получить соотношение

$$\frac{f^{(n)}}{f} - 1 = \frac{\alpha}{kT} \frac{\bar{n}}{n^{1/3}} \left[1 + \left(\frac{\alpha}{2kT\gamma} \right) + \dots + \left(\frac{\alpha}{2kT\gamma} \right)^{n-1} \right] . \quad (30)$$

При условии $\frac{\alpha}{2kT\gamma} = \frac{\alpha}{2\varepsilon} < 1$ получаем

$$f^{(\infty)} = f \left(1 + \frac{\alpha}{kT} \frac{\bar{n}}{n^{1/3}} \frac{1}{1 - \frac{\alpha}{2\varepsilon}} \right) . \quad (31)$$

При большей величине f (см. (23)) размытость пика уменьшается, поэтому учет поверхностных эффектов, т.е. учет корреляции между областями привел к зависимости высоты пика от поверхностной энергии. Из (31) видно, что влияние поверхностных эффектов спадает для больших n , как это и следует из общих соображений. Относительное изменение высоты пика, обусловленное учетом поверхности, есть

$$\frac{H^{(\infty)}(\theta) - H^{(0)}(\theta)}{H^{(0)}(\theta)} = \frac{\alpha}{2\varepsilon} \frac{1}{1 - \frac{\alpha}{2\varepsilon}} \cdot 2,39 \quad (32)$$

После преобразований

$$\frac{H^{(\infty)}(\theta) - H^{(0)}(\theta)}{H^{(0)}(\theta)} = \frac{\alpha \bar{n}}{kT} \frac{1}{1 - \frac{\alpha}{2kT\gamma}} \cdot \frac{\Gamma(4)}{\Gamma(3/2)} \gamma^{1/2} \quad (33)$$

При $\frac{\alpha}{2kT\gamma} < 1$ (или $\alpha < 2\varepsilon$) ФП является размытым, а аномальные пики имеют конечную высоту.

Проанализируем теперь случай, когда $\alpha \geq 2\varepsilon$. Тогда (31) не справедливо, т.к. ряд $\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\alpha}{2\varepsilon}\right)^n$ расходится. Точка $\alpha = 2\varepsilon$ является особой точкой функции $\eta(\theta)$. При $\alpha \geq 2\varepsilon$ в точке перегиба ($\theta = 0$) касательная к $\eta(\theta)$ становится перпендикулярной к оси температур. При этом $H(\theta)$ в точке $\theta = 0$ обращается в бесконечность, хотя переход остается размытым в том смысле, что аномальный пик будет занимать некоторую область температур. С ростом отношения $\frac{\alpha}{2\varepsilon}$ область размытия будет уменьшаться при сохранении значения интеграла

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H(\theta) d\theta = 1 \quad (34)$$

т.к.

$$\lim_{\theta \rightarrow -\infty} \eta(\theta) = 0, \quad \lim_{\theta \rightarrow \infty} \eta(\theta) = 1$$

При $\frac{\alpha}{2\varepsilon} \rightarrow \infty$ появление зародыша невозможно, и функция $\eta(\theta)$ ведет себя как единичная функция Хевисайда от θ , а $H(\theta)$ - как дельта функция Дирака. Это соответствует скачкообразному переходу в термодинамике без учета флуктуаций.

Неоднородности и примеси, очевидно, влияют на значение $\frac{\alpha}{2\varepsilon}$, и тот факт, что наблюдаемые ФП растянуты на

некоторый интервал температур и не имеет бесконечных аномалий, позволяет предположить, что $\frac{\alpha}{\epsilon} < 1$. Тогда учет α даст, конечно, более точную зависимость $q(\theta)$ и $H(\theta)$, но связанные с этим вычислительные трудности, а так же приближенный характер самой модели вынуждают ограничиться нулевым приближением. При этом, если $\alpha \ll \epsilon$, то приближение будет хорошим; в противном случае \bar{n} , полученное из анализа кривых, не будет соответствовать истинному значению, а будет неявно связано с величиной α , исключенной из теории. Полученная величина \bar{n} будет несколько завышена.

Наблюдаемая асимметрия пиков, очевидно, частично связана с доменными эффектами и должна учитываться особо. Кроме того, симметрия должна нарушаться при наложении аномального пика на фон нормальной компоненты этой же величины, что будет показано в дальнейшем.

§6. Аномальное поведение физических величин при фазовом переходе

При ФП наблюдается скачкообразное изменение экстенсивных параметров, описывающих состояние кристалла (S , P_i , U_{ik}) и определяемых как первые производные термодинамического потенциала по интенсивным параметрам (T , E_i , G_{ik}). Размытие ФП, т.е. его неодновременность в объеме образца, приводит к тому, что тензоры, описывающие физические свойства кристалла и определяемые как вторые производные термодинамического потенциала по интенсивным параметрам, будут испытывать аномалии вблизи точки ФП. Эти аномалии в общем случае не связаны с возможным аномальным поведением нормальных компонент физических величин, обусловленным близостью ФП в сегнетоэлектриках к ФПІІ. В данном случае аномальными считаются свойства, обусловленные эффектом размытия, которые могут во многих случаях играть существенную роль. Подразумевается, что для ФПІ точка T_0 для обоих потенциалов Ψ_1 и Ψ_2 не имеет особенности, поэтому производные этих потенциалов носят название нормальных компонент физических величин. Отметим, что во всех случаях для определен-

ности говорится лишь о ФП из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую. Возможные сегнетоэлектрические ФП при более низких температурах могут рассматриваться аналогично в рамках этой модели.

Качественно можно показать, что эффект размытия, обусловленный гетерофазными флуктуациями, приводит к сглаживанию скачка первой производной потенциала, а аномалии размытия есть производные кривых, описывающих сглаженный скачок.

Так как для исследования большинства физических свойств необязательно использовать периодическое возмущение интенсивных параметров, то используя потенциал равновесного состояния, для которого выполняется (9), мы получим аномалии физических величин без их диссипативной части, которая будет рассмотрена в дальнейшем при анализе акустических процессов. Влияние интенсивных параметров E_i и σ_{ik} на равновесное значение ξ_n^r заключается в изменении положения точки равновесия термодинамических потенциалов Ψ_1 и Ψ_2 - точки T_0 . Эта величина существенно зависит от приложенных полей и эту зависимость в линейном приближении можно описать двумя тензорами восприимчивости:

$$t_{ik} = - \frac{\partial T_0}{\partial \sigma_{ik}} \quad , \quad (35)$$

$$h_i = - \frac{\partial T_0}{\partial E_i} \quad . \quad (36)$$

Учитывая (35) и (36), можно показать, что

$$\frac{\partial \xi_n^r}{\partial \sigma_{ik}} = t_{ik} \cdot \frac{\partial \xi_n^r}{\partial \theta} \quad , \quad (37)$$

$$\frac{\partial \xi_n^r}{\partial E_i} = h_i \cdot \frac{\partial \xi_n^r}{\partial \theta} \quad . \quad (38)$$

Используя (9), для любой экстенсивной величины F имеем

$$F = - \Phi_x = F_1 + \Delta F \cdot \eta(\theta) \quad . \quad (39)$$

Тогда для физических свойств, в общем случае имеющих смешанную природу, получим $G = -\Phi_{xy}$,

$$G = G_L + \Delta G \cdot \eta(\theta) + \Delta F \left(-\frac{\partial T_0}{\partial y} \right) \cdot H(\theta). \quad (40)$$

Так как аномалии относительно связаны с функциями, описывающими размытие (η и H), то член типа $G_L + \Delta G \eta$ можно обозначить как G_H , подразумевая, что он описывает сглаженное поведение нормальных компонент физических величин, а $-\left(\frac{\partial T_0}{\partial y}\right) \Delta F H$ можно тогда назвать аномалией размытия. При использовании термодинамического потенциала Φ следует учесть, что он относится к одной ячейке кристалла (для единицы объема термодинамический потенциал можно получить делением на v_0).

Нелинейное поведение физических величин вблизи точки ФП обычно полагают обусловленным близостью ФП I к ФП II и аппроксимируют с помощью простейшей степенной зависимости типа Кюри-Вейсса [24]

$$L = L_0 + \frac{C}{T - T_c}. \quad (41)$$

Как будет видно из дальнейшего, модель предпереходного состояния позволяет объяснить появление данных аномалий, а так же свойства их симметрии, не обязательно связывая их с особенностями в потенциале. Оценочные данные показывают, что аномалии размытия по порядку величины сравнимы с наблюдаемыми и следовательно многие из последних не связаны с особенностями в потенциалах Ψ_1 и Ψ_2 .

Тепловые эффекты. Для энтропии из (39) получим

$$S = S_L + \Delta S \cdot \eta(\theta). \quad (42)$$

Отсюда для теплоемкости единицы объема

$$C = C_H + Q H(\theta), \quad (43)$$

где Q - теплота переполяризации единицы объема. Асимметрия пика обусловлена для монокристалла наложением пика C_a на нормальную компоненту C_H , имеющую сглаженный

скачок. В термодинамике без учета флуктуаций C_a имела бы дельта-образный характер. Совершенно аналогично можно рассмотреть элементарнокалорический и пьезокалорические эффекты.

§8. Электрические эффекты

Кроме аномальных свойств, обусловленных близостью к ФПД и затрагивающих довольно широкий диапазон температур, может наблюдаться и аномалия размытия для диэлектрической восприимчивости.

Для поляризации имеем из (39)

$$P = P_1 + \Delta P \cdot \eta \quad (44)$$

где χ_{ik} - тензор диэлектрической восприимчивости:

$$\chi_{ik} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial E_k} \right)_{\sigma, T} = (\chi_{ik})_n + \Delta P_i h_k H(\theta)$$

Аналогично можно найти пьезоэлектрические аномалии и аномалию пьезоэлектрического эффекта. Так, например,

$$d_{i,kl} = (d_{i,kl})_n + \Delta P_i t_{kl} H(\theta) \quad (45)$$

где $d_{i,kl}$ - пьезоэлектрический модуль.

Упругие аномалии. Компоненты тензора деформации равны

$$u_{ik} = (u_{ik})_1 + \Delta u_{ik} \eta(\theta)$$

Для упругой податливости получим

$$S_{iklm}^{T,E} = (S_{iklm})_n + \Delta u_{ik} t_{lm} H(\theta) \quad (46)$$

Тензор теплового расширения

$$\alpha_{ik} = \left(\frac{\partial u_{ik}}{\partial T} \right)_{\sigma, E} = (\alpha_{ik})_n + \Delta u_{ik} H(\theta) \quad (47)$$

$$\alpha = \frac{\partial}{\partial T} (\sum u_{ii})_{\sigma, E} = \alpha_n + \frac{\Delta V}{V} H(\theta) \quad (48)$$

Из равенства смешанных производных, например,

$$d_{ikl} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial \delta_{kl}} \right)_{E,T} = \left(\frac{\partial U_{kl}}{\partial E_i} \right)_{T,\sigma},$$

легко получить следующие соотношения

$$h_i = -\frac{T}{\Omega} \Delta P_i, \quad t_{ik} = -\frac{T}{\Omega} \Delta U_{ik}, \quad (49)$$

или

$$\Delta P_i t_{im} = \Delta U_{im} h_i, \quad \Delta U_{ik} t_{im} = \Delta U_{im} t_{ik}, \quad (50)$$

что представляет собой не что иное, как формулы Клапейрона-Клаузиуса в применении к сегнетоэлектрикам. В соотношениях (49)-(50) можно использовать некоторые известные данные для получения неизвестных компонент тензоров восприимчивости, а так же анализировать свойства симметрии тензоров t_{ik} и h_i . К примеру, из (49) видно, что для BaTiO_3 $h_i = \text{const} \delta_{3i}$, т.е. $\Delta P_i = \text{const} \delta_{3i}$ и тогда $t_{ik} = \text{const} \delta_{ik}$.

§7. Уравнение релаксации

Для решения акустических задач необходимо уравнение, определяющее характер приближения ξ_n к равновесию (релаксационное уравнение). Скорость приближения ξ к равновесию должна быть связана с величиной обобщенной силы Ψ . Предполагая изменение ξ безинерционным, в случае одного параметра получаем уравнение

$$\dot{\xi} = \beta \Psi, \quad (\beta > 0) \quad (51)$$

Знак β выбран так, чтобы изменению ξ соответствовало возрастание энтропии

$$T \frac{ds}{dt} \xi = \Psi \frac{d\xi}{dt} = \beta \Psi^2. \quad (52)$$

Вид уравнения (51) фактически предполагает, что равновесие относительно ξ есть динамическое равновесие. При отклонении ξ от равновесного значения в системе возникает процесс, стремящийся противодействовать этому изменению.

Уравнение (51) следует преобразовать к линейному дифференциальному уравнению первого порядка в предположении, что отклонения интенсивных параметров от их значений в невозмущенном состоянии есть малые величины. С точностью до линейных членов получим

$$\psi = \psi^0 + \psi_{\sigma} \delta\sigma + \psi_{\tau} \delta\tau + \psi_{\xi} \delta\xi \quad (53)$$

Учитывая, что производные вычислены для невозмущенного состояния ($\psi^0 = 0$), уравнение преобразуется к следующему виду

$$\dot{\xi} = -\frac{1}{\tau} \left(\delta\xi + \frac{\psi_{\sigma}}{\psi_{\xi}} \delta\sigma + \frac{\psi_{\tau}}{\psi_{\xi}} \delta\tau \right), \quad (54)$$

где

$$\tau = -\frac{\beta}{\psi_{\xi}}$$

Для производных неявной функции имеем соотношения

$$\frac{\psi_{\sigma}}{\psi_{\xi}} = -\frac{\partial \xi^r}{\partial \sigma}, \quad \frac{\psi_{\tau}}{\psi_{\xi}} = -\frac{\partial \xi^r}{\partial \tau}, \quad (56)$$

где производные опять вычислены для невозмущенного состояния. Тогда

$$\frac{\psi_{\sigma}}{\psi_{\xi}} \delta\sigma + \frac{\psi_{\tau}}{\psi_{\xi}} \delta\tau = -\delta\xi^r \quad (57)$$

Здесь $\delta\xi^r = \xi^r - \xi^0$ - отклонение равновесного значения ξ^r в среде с возмущениями $\delta\tau$ и $\delta\sigma$.

Релаксационное уравнение можно переписать также в виде

$$\delta\dot{\xi} = -\frac{1}{\tau} (\delta\xi - \delta\xi^r), \quad (58)$$

где τ играет роль времени релаксации. Из (58) видно, что скорость приближения к равновесию пропорциональна отклонению ξ от равновесного значения. Это является характерным свойством динамического равновесия. Для гармонического процесса с частотой ω имеем

$$\delta\xi = \frac{\delta\xi^r}{1 + i\omega\tau}, \quad (59)$$

т.е. изменение $\delta \xi$ по амплитуде и по фазе отлично от изменения $\delta \xi^r$ -функции соответствующего распределения.

В случае модели со многими параметрами ξ_n , уравнение релаксации следует записать в виде

$$\dot{\xi}_n = \beta_{nk} \psi_k, \quad (60)$$

где β_{nk} - матрица кинетических коэффициентов, симметричная в силу соотношений Онзагера. Считается, что коэффициенты β_{nk} не имеют температурных особенностей. Здесь учитывается, что скорость изменения переменных ξ_n в общем зависит от всех ψ_n , тем более, что в изложенной модели все параметры однотипны и изменение одного из них должно неизбежно вызвать изменение других параметров. Матрица β_{nk} должна быть положительно определенной, так как

$$\frac{T ds_{\xi}}{dt} = \beta_{ik} \psi_i \psi_k > 0.$$

После преобразований и замены

$$\beta_{in} = (kT)^{-1} \cdot b_{in}$$

в предположении о гармоничном изменении возмущений со временем и пренебрежении членом с поверхностной энергией получим систему уравнений

$$i\omega z_n = - \sum_k b_{nk} \frac{P_k}{F_k} (z_k - z_n^r), \quad (62)$$

где

$$F_k = \xi_k^r (1 - \xi_k^r), \quad z_n^r = \xi_n^r - \xi_n^0, \quad z_n = \xi_n - \xi_n^0$$

Система в общем случае, без каких-либо предположений, не может быть решена, так как кинетические коэффициенты не известны и должны определяться из эксперимента. Следовательно, переход к нормальным координатам для преобразования системы к простейшим однопараметрическим уравнениям невозможен.

При наличии многих релаксационных процессов аналитический расчет, как правило, невыполним и поэтому в литературе не встречается. Здесь же, основываясь на разумных предположениях, можно провести необходимые расчеты и проанализировать, какое влияние оказывает на частотную зави-

симось коэффициента поглощения распределение областей по размерам.

Рассмотрим случай, когда матрицу β_{nk} можно считать мало отличающейся от диагональной. Тогда ξ_n ведут себя как нормальные координаты. Это приближение эквивалентно предположению о малости величины плотности фазовой поверхностной энергии, играющей роль энергии взаимодействия. В таком случае предположим, что

$$b_{nn} = B = \text{const} \quad (63)$$

и из (62) получим

$$i\omega Z_n = -B \frac{P_n}{F_n} (Z_n - Z_n^\Gamma), \quad (64)$$

или

$$Z_n = \frac{Z_n^\Gamma}{1 + i\omega \tau_n}, \quad (65)$$

где

$$\tau_n = \frac{F_n}{B \cdot P_n}. \quad (66)$$

В (63) считается, что кинетическая матрица не имеет температурной особенности вблизи точки ФП. В таком случае поведение τ_n полностью определяется температурной зависимостью функции

$$F_n = \xi_n^\Gamma (1 - \xi_n^\Gamma) = \frac{1}{j \cdot n} \cdot \frac{\partial \xi_n^\Gamma}{\partial \theta} = \frac{1}{4 \text{ch}^2(\frac{\theta}{2})}. \quad (67)$$

Как и следовало ожидать, в окрестности точки $\theta = 0$, где вероятности существования обеих фаз одного порядка, время релаксации максимально и, следовательно, процесс восстановления равновесия замедлен. При больших значениях θ

$$\tau_n \sim \exp \frac{\Delta \Phi}{kT}, \quad (68)$$

т.е. в полном согласии с формулами, определяющими время релаксации системы как экспонентную функцию от энергии возбуждения [11]. Поведение при малых θ является резуль-

татом кооперативности явления, проявления статистических закономерностей. Максимальное значение τ_n равно

$$\tau_{n \max} = \frac{1}{4b \cdot P_n} \quad (69)$$

и существенно зависит от индекса n , т.е. возрастает пропорционально $\exp(\gamma n^{3/2})$. Для больших значений n величина τ_n может быть существенной величиной и сказывается в явлении температурного гистерезиса, когда быстрое нагревание будет приводить к запаздыванию ФП в образце.

Использование (65) для получения аномалий размытия в случае гармонического изменения возмущений со временем вынуждает заменить в формуле (39) сумму $\sum p_n \xi_n^r = \eta(\theta)$ на выражение

$$\sum p_n \cdot n \xi_n = \sum p_n \cdot n \xi_n^r + \sum p_n n Z_n \quad (70)$$

Здесь ξ_n^r не зависят от возмущений $\delta T, \delta \theta$ и поэтому в формуле (40) использование (70) приведет к замене

$$\sum p_n n \frac{\partial \xi_n^r}{\partial \theta} = H$$

на

$$\sum p_n n \frac{\partial \xi_n^r}{\partial \theta} \cdot \frac{1}{1 + i\omega \tau_n} \quad (71)$$

Найденные обычным путем значения вторых производных от Φ при этом становятся комплексными. При $\omega = 0$ они, как и следовало ожидать, совпадают с обычными значениями.

В применении к акустической задаче для нахождения коэффициента поглощения необходимо вычислить мнимую часть упругих постоянных

$$\tilde{S}_{iklm}^{T,E} = (S_{iklm})_n + \Delta u_{ik} t_{lm} \sum p_n n \frac{\partial \xi_n^r}{\partial \theta} \frac{1}{1 + i\omega \tau_n} \quad (72)$$

Коэффициент поглощения выражается, как (см. приложение)

$$\alpha = -\frac{\rho \omega}{2} V_\phi \operatorname{Im} S, \quad (73)$$

где действительная часть упругих постоянных определяет скорость звука

$$V_{\varphi} = \frac{1}{\sqrt{\rho \operatorname{Re} S}} \quad (74)$$

Вычислим, как меняется в зависимости от частоты выражение

$$\left(\frac{\alpha}{V}\right)_{\omega, \vartheta} = \frac{\rho}{2} \Delta u_{ik} t_{lm} \sum p_n n \frac{\partial \xi_n}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\omega^2 \tau_n}{1 + \omega^2 \tau_n^2} \quad (75)$$

При этом, учитывая (67), перепишем (75) в виде

$$2^{-1} \rho \Delta u_{ik} t_{lm} \int \sum p_n^2 \frac{\omega^2 \tau_n^2}{1 + \omega^2 \tau_n^2} \cdot B \quad (76)$$

Так как для любых значений частоты $\frac{\omega^2 \tau_n^2}{1 + \omega^2 \tau_n^2} < 1$, то

данное выражение сходится и имеет максимально возможное (конечное) значение при бесконечно больших частотах. После преобразований получим следующее выражение для коэффициента поглощения:

$$\left(\frac{\alpha}{V}\right)_{\omega, \vartheta} = \rho \Delta u_{ik} t_{lm} \int n \cdot 2^{-\frac{21}{2}} \sqrt{\Gamma\left(\frac{\vartheta}{2}\right)} \frac{1}{\tau'} j(p, \vartheta), \quad (77)$$

где

$$p = \frac{1}{\omega \tau'}, \quad \tau' = \frac{3}{4B\gamma^3}$$

$$j(p, \vartheta) = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{\vartheta}{2}\right)} \int_0^{\infty} t^{\frac{\vartheta}{2}-1} \frac{e^{-t} dt}{1 + p^2 \operatorname{ch}^2\left[\sqrt{8 \cdot 10^{-2}} \theta t^{\frac{\vartheta}{2}} \pi\right]} e^{-t} \quad (78)$$

Максимум поглощения при заданной частоте должен наблюдаться при $\vartheta = 0$ и определяется интегралом

$$j(p, 0) = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{\vartheta}{2}\right)} \int_0^{\infty} \frac{t^{\frac{\vartheta}{2}-1} e^{-t} dt}{1 + p^2 e^{-t}} \quad (79)$$

Определим величину $\omega_0 = \frac{1}{\tau_0}$ как частоту, при которой высота пика составляет половину от максимального; при этом из численных расчетов получаем $\tau_0 = 8\tau'$.

Построим и сравним расчетную частотную дисперсию в многопараметрическом случае данной модели с однопараметрической, которая бы соответствовала модели областей одинакового размера, в зависимости от параметра $\frac{\omega}{\omega_0}$ (рис. 2 и 3).

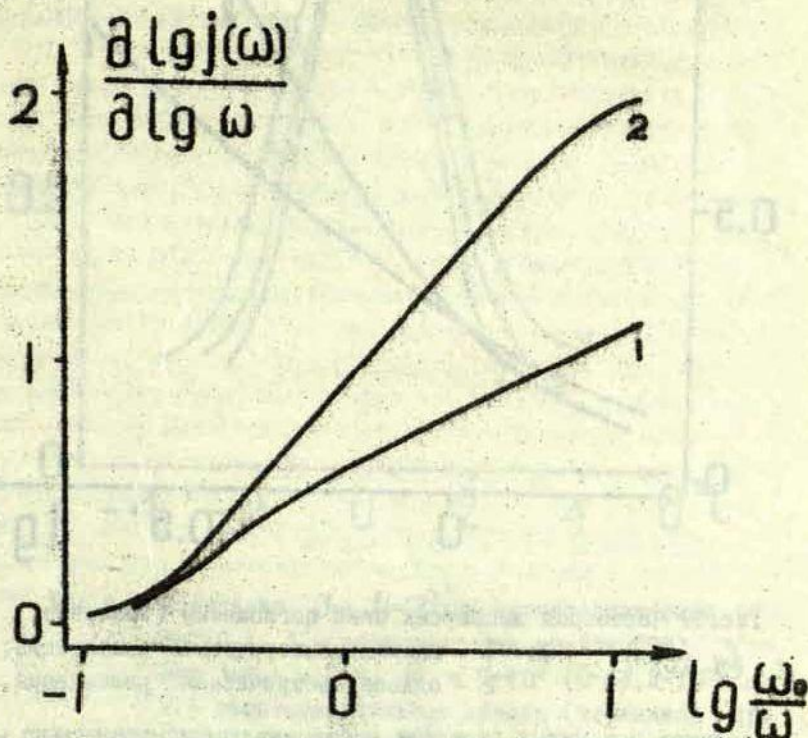


Рис.2. Частотная дисперсия пика поглощения (значение $\frac{\partial \lg j(\omega)}{\partial \lg \omega}$): 1 - многопараметрическая релаксация; 2 - однопараметрическая релаксация.

Существенное отличие в поведении максимума поглощения как функция частоты в случае многопараметрической релаксации заключается, как это легко можно увидеть из рис.2, в увеличении диапазона частот, в котором происходит заметное изменение показателя степени частоты $\frac{\partial \lg j(\omega)}{\partial \lg \omega}$. В обоих

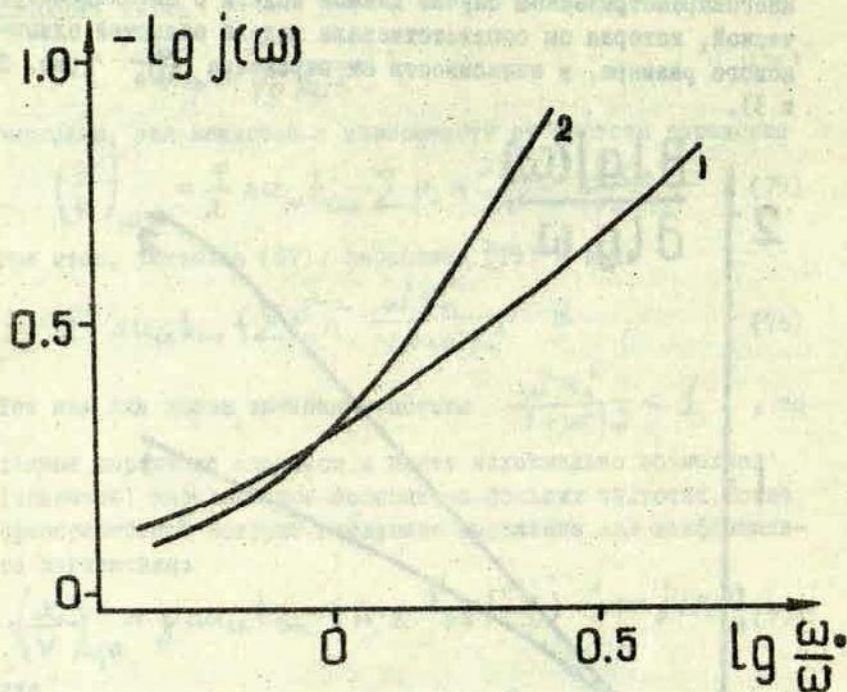


Рис.3. Частотная дисперсия пика поглощения (значение $\lg j(\omega)$): 1 - многопараметрическая релаксация; 2 - однопараметрическая релаксация.

случаях при малых частотах поглощение пропорционально ω^2 , а при больших фактически от частоты не зависит. Однако изменение показателя на единицу в случае однопараметрической релаксации соответствует возрастанию частоты на один порядок, а в случае многопараметрической релаксации - на два порядка. Практически это заключается в том, что можно для каждого значения показателя поглощения найти довольно широкий частотный диапазон, где его можно наблюдать. На рис.4 построен график $\frac{j_m S(\theta)}{j_m S(0)}$, построенный для значений $\bar{n} = 5 \cdot 10^3$, $Q = 5 \cdot 10^7 \frac{\partial p^2}{\text{см}^2}$ [19], $T_0 = 400 \text{ } ^\circ\text{K}$ для Ba TiO₃. Для других

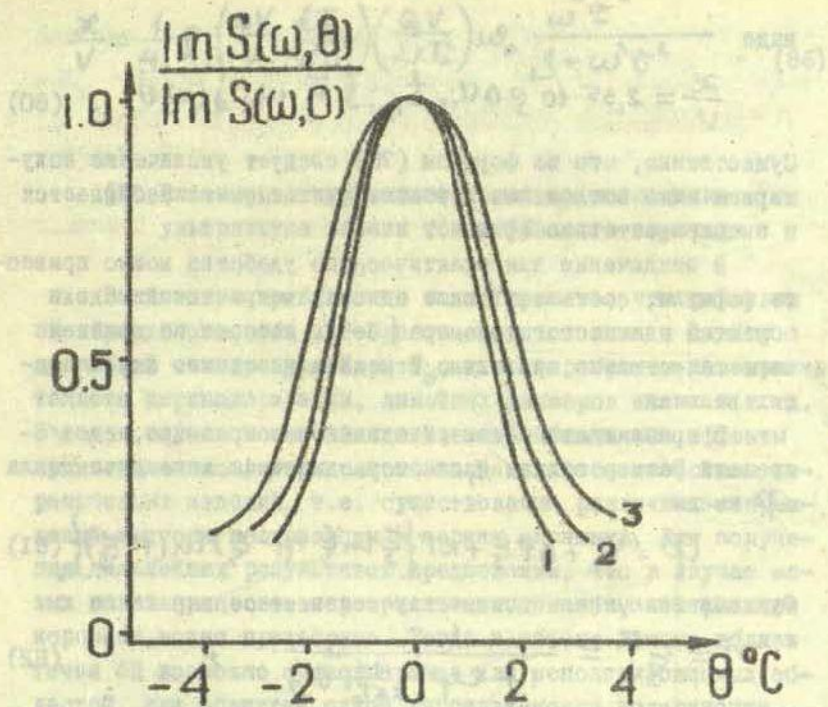


Рис.4. Поведение $\text{Im } S(\omega, \theta)$ для сегнетоэлектрика BaTiO_3 : 1 - теоретическая кривая (78) при $\omega/\omega_0 = 0,4$, $\bar{n} = 5 \cdot 10^3$ ($\bar{v} = 3,2 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3$); 2 - экспериментальная кривая (керамика) при $\omega = 1,3\pi \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$; 3 - экспериментальная кривая (керамика) при $\omega = 5\pi \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$.

значений \bar{n} и Q , но при таком же отношении $\frac{\omega}{\omega_0}$, графики будут отличаться лишь изменением масштаба температурной шкалы.

Рис.3 предназначен для определения значения ω_0 из экспериментальных данных, а также для оценки значения функции $j(\frac{\omega}{\omega_0})$.

Следует отметить, что формулу (77) можно переписать в

виде

$$\frac{\alpha}{V} = 2,35 \cdot 10^{-1} \rho \Delta u_{ik} t_{lim} \{ \bar{n} \omega_0 j(\omega, \theta) \}. \quad (80)$$

Существенно, что из формулы (78) следует увеличение ширины пика поглощения с ростом частоты, что наблюдается и экспериментально (рис.4).

В заключение для практического удобства можно привести формулы, соответствующие однопараметрической модели областей одинакового размера [6-9], которые по крайней мере качественно правильно передают поведение акустических величин.

В приближении областей одинакового размера, где V - средний размер областей, для термодинамического потенциала Φ имеем

$$\Phi = \varphi_1 + \Delta P \xi + kT \{ \xi \ln \xi + (1 - \xi) \ln(1 - \xi) \} \quad (81)$$

Функции включения соответствует известное выражение

$$\eta = \xi^\Gamma = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{QV}{2kT_0} \theta\right)}, \quad (82)$$

а для времени релаксации получим

$$\tau = \frac{\tau_0}{ch^2 \left(\frac{QV}{2kT_0} \theta \right)}. \quad (83)$$

Соответственно для коэффициента поглощения

$$\frac{\alpha}{V} = \frac{1}{4} \rho \Delta u_{ik} t_{lim} \left(\frac{QV}{2kT_0} \right) \omega_0 \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (84)$$

Как и раньше, температурное поведение коэффициента поглощения определяется временем релаксации.

В случае керамики вместо произведения $\Delta u_{ik} t_{lim}$ следует очевидно подставить $\frac{\Delta V}{V} \frac{dT_0}{dP}$, что позволяет переписать формулы (80), (84) в виде

$$\frac{\alpha}{V} = 2,35 \cdot 10^{-1} \rho \left(\frac{\Delta V}{V} \frac{dT_0}{dP} \right) \{ \bar{n} \omega_0 j(\omega, \theta) \}, \quad (85)$$

$$\frac{\alpha}{V} = \frac{1}{4} \rho \left(\frac{\Delta V}{V} \frac{dT_0}{dp} \right) \left(\frac{QV}{2kT_0^2} \right) \omega_0 \frac{\omega^2 \epsilon^2}{1 + \omega^2 \epsilon^2} \quad (86)$$

§8. Влияние электрического поля на поглощение ультразвука вблизи точки фазового перехода

В качестве приближения можно принять, что действие электрического поля на области сводится лишь к сдвигу локальной температуры Кюри T_0 , т.е. пренебрежем изменением теплоты переполяризации, линейных размеров ячеек и т. д. В таком случае можно показать, что наблюдаемые эффекты при наложении электрического поля являются свойством керамических изделий, т.е. существования различных направлений вектора поляризации в зернах керамики. Для получения дальнейших результатов предположим, что в случае малых полей процессом переориентации доменов, поляризации керамики можно пренебречь. Тогда в объеме домена вблизи точки ФП возможно существование или неполяризованных областей, или областей одной направленности поляризации. Появление противоположно ориентированных областей считается мало вероятным из-за существования сильных внутренних полей. Собственно это предположение есть следствие пренебрежения процессом переориентации доменов и служит для сохранения самого понятия домена.

В сегнетоэлектриках типа $BaTiO_3$ смещение температуры ФП вызывает лишь поле, направленное вдоль сегнетоэлектрической оси, или имеющее составляющую вдоль этой оси. Для сдвига локальной температуры T_0' можно записать $\Delta T_0' = -h_3 E \cos \Omega$, где Ω угол между векторами \vec{P} и \vec{E} . Считая керамику неполяризованной, усредним выражение (86) по возможным ориентациям доменов (в данном случае для упрощенных вычислений удобно воспользоваться однопараметрической моделью).

Для удобства введем приведенные параметры

$$x' = \theta \frac{QV}{2kT_0} \quad , \quad x = h_3 E \frac{QV}{2kT_0} \quad .$$

Тогда для малых частот, когда поглощение пропорционально $\omega^2 \epsilon^2$, получим

$$\begin{aligned} \langle \epsilon^2 \rangle &= \frac{1}{2} \epsilon_0^2 \int_0^\pi \sin \Omega \, d\Omega \frac{1}{\text{ch}^4(x' + x \cos \Omega)} = \\ &= \frac{\text{th}(x'+x) - \text{th}(x'-x)}{2x} \left[1 - \frac{1}{3} [\text{th}^2(x'+x) + \text{th}^2(x'-x) + \right. \\ &\quad \left. + \text{th}(x'+x)\text{th}(x-x')] \right]. \end{aligned} \quad (87)$$

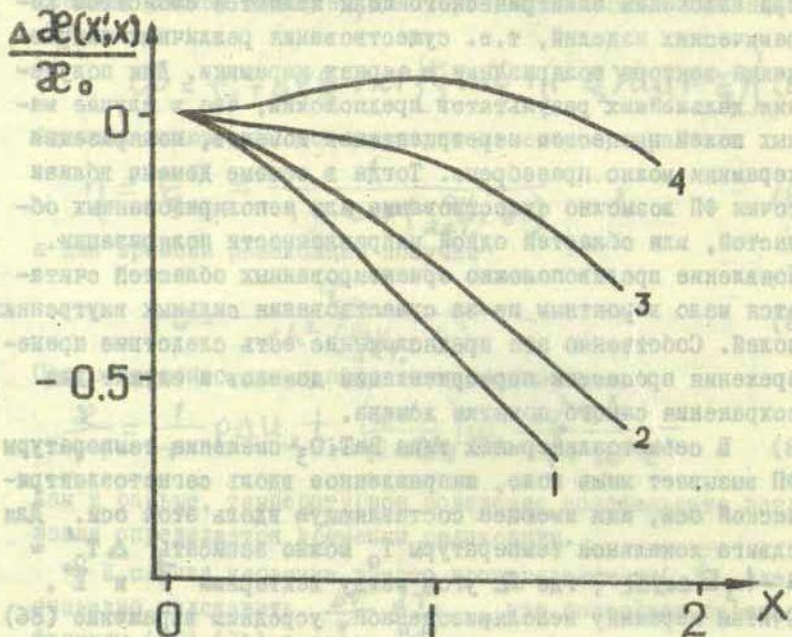


Рис.5. Разница в поглощении звука при наличии поля и при его отсутствии (теоретическая кривая) $\Delta \alpha = \alpha_E - \alpha_{E=0}$: 1 - $x' = 0$ ($\theta = 0$); 2 - $x' = 0,25$; 3 - $x' = 0,50$; 4 - $x' = 0,75$.

Для сравнения с экспериментом существенна разность $\Delta\chi = \chi_E - \chi_{E=0} = 0$, которая для случая $\omega\tau < 1$ пропорциональна $\langle \tau^2 \rangle - \tau_{E=0}^2$. Результаты расчетов приведены на рисунке 5.

Существенно, что в изотропном случае в данном приближении справедливо свойство симметрии

$$\langle \tau^2 \rangle_{(x', x)} = \langle \tau^2 \rangle_{(-x', x)} \quad (89)$$

Для поляризованной керамики симметрия нарушается. Для сравнения с экспериментальными данными следует учесть наличие нормальных эффектов в поглощении. Так, например, вдали от точки ФП с ростом поля наблюдается увеличение поглощения в сегнетоэлектрической фазе. Так как в параэлектрической фазе данный эффект отсутствует, то его, очевидно, надо считать результатом существования доменной структуры. При наложении этого эффекта, как можно видеть из рис. 6, уничтожается свойство (89). Как видно, теоретические результаты по крайней мере качественно соответствуют экспериментальным.

При оценке поглощения по формулам (85) и (86) следует учитывать, что оценка входящих в формулу коэффициентов проводится по данным, относящимся к составам различной чистоты и обработки, поэтому строгого совпадения трудно ожидать. Так для BaTiO_3 , подставляя $\frac{\Delta V}{V} = -10^{-3}$, $\frac{dT_0}{dT} = -5,8 \cdot 10^{-9} \text{ дин}^{-1} \text{ см}^2 \text{ град}$ [18], $V \sim 10^{-19} \text{ см}^3$, $\rho \approx 5,5 \text{ см}^{-3} \cdot \text{г}$, для больших частот $\omega_0 \sim 10^6 \text{ сек}^{-1}$, когда существенна дисперсия,

$$\left(\frac{\chi}{V} \right)_{\max} = (10^{-7} + 10^{-6}) \text{ сек} \cdot \text{см}^{-2}.$$

Эксперимент дает

$$\left(\frac{\chi}{V} \right)_{\max} \sim 1 \cdot 10^{-7} \text{ сек} \cdot \text{см}^{-2}.$$

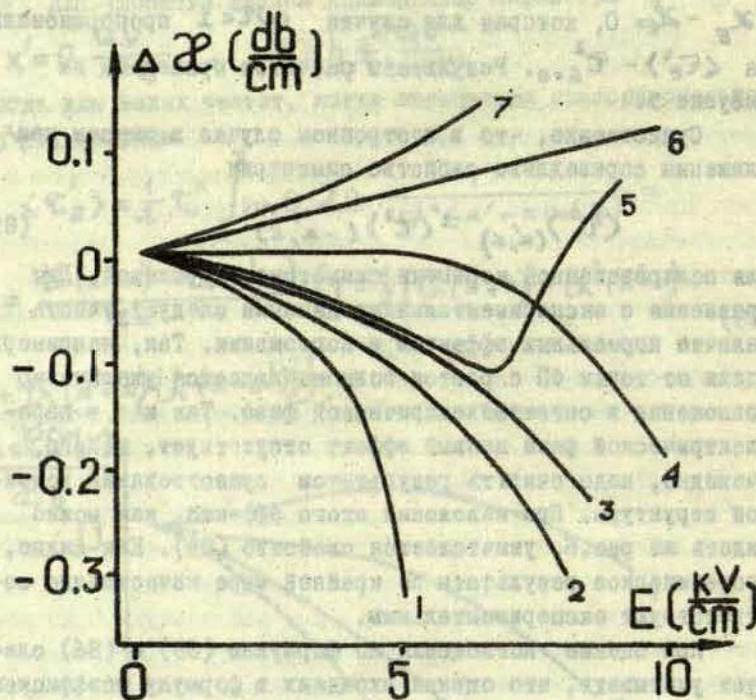


Рис. 6. Экспериментальные кривые разности поглощения для сегнетоэлектрического твердого раствора $(Sr_{0,25}Ba_{0,75})TiO_3$ при $\omega = 5\pi \cdot 10^6$ сек $^{-1}$:
 1 - $T = 46,7^\circ C \approx T_0$; 2 - $T = 48^\circ C$;
 3 - $T = 50^\circ C$; 4 - $T = 51,2^\circ C$; 5 - $T = 44,8^\circ C$;
 6 - $T = 40^\circ C$; 7 - $T = 17,6^\circ C$. Кривые 1, 2, 3, 4 соответствуют парафазе, кривые 5, 6, 7 - сегнетофазе.

Интересно исследовать также поведение высоты аномальных пиков в керамике в зависимости от приложенного поля. Аналогичные расчеты дают

$$\langle H \rangle = \left\langle \frac{d\eta}{d\theta} \right\rangle = H_{E=0} \cdot \frac{th x}{x} \frac{1}{1 - th^2 x \cdot th^2 x'} \quad (90)$$

Для максимума пика получаем (рис.7)

$$\langle H \rangle_{\max} = H_{E=0} \cdot \frac{th x}{x} \quad (91)$$

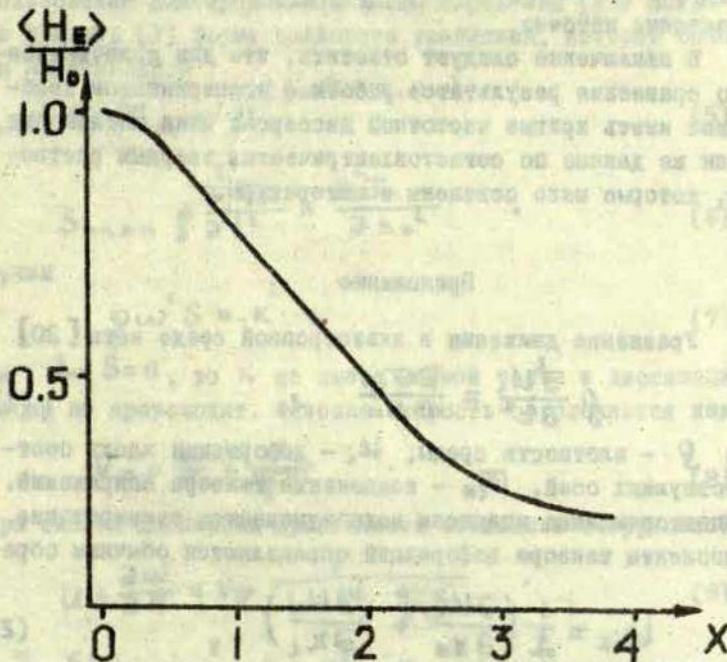


Рис.7. Зависимость высоты аномальных пиков от поля.

Для времени релаксации величины

$$U = U_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

в присутствии поля, если его спределить выражением

$$\langle \tau \rangle = - \left\langle \frac{U}{\frac{\partial U}{\partial t}} \right\rangle_{t=0} \quad (92)$$

получим

$$\langle \tau \rangle = \frac{2\tau_0}{1 + \frac{\text{sh} 2x}{2x} \text{ch} 2x'} \quad (93)$$

Вообще, в таком случае описание системы одним временем релаксации неточно.

В заключение следует отметить, что для количественного сравнения результатов работы с экспериментом необходимо иметь кривые частотной дисперсии пика поглощения, а так же данные по сегнетоэлектрическим твердым растворам, которые мало освещены в литературе.

Приложение

Уравнение движения в анизотропной среде есть [20]

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} \quad (1)$$

где ρ - плотность среды, u_i - деформации вдоль соответствующих осей, σ_{ik} - компоненты тензора напряжений. По повторяющимся индексам подразумевается суммирование. Компоненты тензора деформаций определяются обычным образом

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) \quad (2)$$

где принято, что градиенты деформаций - величины малого порядка.

Для решения уравнения (1) необходимо использовать уравнения состояния между компонентами тензора напряжений и деформации

$$u_{ik} = S_{iklm} \sigma_{lm} \quad (3)$$

Здесь S_{iklm} - упругие постоянные кристалла, симметричные по парам индексов:

$$S_{ik,lm} = S_{em,ik} = S_{ki,lm} = S_{in,ml} \quad (4)$$

При составлении уравнения принято, что движение адиабатично, поэтому S_{iklm} - адиабатические упругие постоянные, несколько отличные от изотермических, получаемых при использовании термодинамического потенциала

Использование для продольной волны выражения (13) позволяет придать (1) форму волнового уравнения, которое решается подстановкой

$$\sigma_{nn} \sim e^{i(\omega t - x_n k_n)} \quad (5)$$

в

$$S_{nnnn} \rho \frac{\partial^2 \sigma_{nn}}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \sigma_{nn}}{\partial x_n^2} \quad (6)$$

Получим

$$\rho \omega^2 S = k^2 \quad (7)$$

Если $\text{Im} S = 0$, то k не имеет мнимой части и диссипации энергии не происходит. Фазовая скорость определяется как

$$V_\varphi = \frac{\omega}{k} = \frac{1}{\sqrt{\rho S}} \quad (8)$$

и при слабой дисперсии практически совпадает с групповой

$$U = \frac{\partial \omega}{\partial k} = V_\varphi \frac{1}{1 - \frac{\omega}{V_\varphi} \frac{\partial V_\varphi}{\partial \omega}} \quad (9)$$

При $\text{Im} S \neq 0$ получаем $k = k' - i\alpha$ и коэффициент поглощения ультразвука определяется как

$$\alpha = -\frac{\rho \omega}{2} \cdot \text{Im} S \cdot V_\varphi \quad (10)$$

Процессы, приводящие к появлению мнимой добавки к упругим постоянным являются неравновесными и для объяснения поглощения звука важной задачей является построение модели процесса, происходящего в веществе. В данной работе исследуются лишь процессы, происходящие вблизи точки ФП.

Для объяснения нормального фона поглощения можно использовать различные механизмы, ссылки на которые можно найти в работах [21-25].

Литература

1. И.А.Яковлев, Т.С.Величкина, УФН 63, 411 (1957).
2. А.П.Леванюк, ЖЭТФ 49, 1304 (1965).
3. К.А.Минаева, А.П.Леванюк, Изв. АН СССР, сер.физ. 24, 978 (1965).
4. К.А.Минаева, Б.А.Струков, ФТТ 8, 32 (1966).
5. М.Я.Широбоков, Л.П.Холодеcko, ЖЭТФ 21, 1239 (1951).
6. В.Я.Фрицберг, Б.Н.Ролов, Изв.АН СССР, сер.физ. 28, 653 (1964); 29, 1019 (1965).
7. Б.Н.Ролов, ФТТ 6, 2128 (1964).
8. В.Я.Фрицберг, ФТТ 10, 385 (1968).
9. В.Н.Кузовков, Б.Н.Ролов, сб. Размытые фазовые переходы, вып. I, стр.88, Рига, 1970.
10. Я.И.Френкель, Статистическая физика. Изд. АН СССР, М.-Л., 1948.
11. Я.И.Френкель, Собрание избранных трудов, т. 2, 3. Изд. АН СССР, М.-Л., 1958-1959.
12. W.Känzig, Helv. Phys. Acta 24, 175 (1951).
13. М.А.Леонтович, ЖЭТФ 6, 561 (1936).
14. Л.И.Мандельштам, М.А.Леонтович, ЖЭТФ 7, 438 (1937)
15. И.Г.Михайлов, В.А.Соловьев, Ю.П.Сырников, Основы молекулярной акустик. Изд. "Наука", М., 1964.
16. В.Г.Вакс, Б.Я.Балагуров, ЖЭТФ 58, 296 (1970).
17. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Статистическая физика. Изд. "Наука", М., 1964.
18. Дж.Барфут, Введение в физику сегнетоэлектрических явлений. Изд. "Мир", М., 1969.
19. G.Shirane, A.Takeda, J.Phys.Soc.Japan 2, 1 (1952).
20. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Теория упругости. Изд. "Наука", М., 1965.

21. В.С.Постников, Внутреннее трение в металлах.
Изд. "Металлургия", М., 1969.
22. У.Мэзон, Пьезоэлектрические кристаллы и их применение
в ультразвуке. ИЛ, М., 1952.
23. В.А.Красильников, Звуковые волны в воздухе, воде
и твердых телах. Физматгиз, М.-Л., 1960.
24. Сб. Релаксационные явления в твердых телах, под ред.
В.С.Постникова. Изд. "Металлургия", М., 1968.
25. Сб. Физическая акустика, под ред. У.Мэзона, т. 3, 4.
Изд. "Мир", М., 1968-1970.

В.Э.Юркевич, Б.Н.Ролов

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

Сегнетоэлектрические твердые растворы очень удобны для целенаправленного синтеза сегнетоэлектрических материалов с заранее заданными свойствами, так как имеется возможность непрерывного изменения концентраций компонент и свойств твердых растворов в зависимости от значений радиусов зарядов, электронных поляризуемостей и других параметров замещенных ионов.

Согласно экспериментальным данным [1+3] сегнетоэлектрические свойства вещества проявляют экстремальные свойства при некотором значении концентрации компонент. Представляется интересным теоретическое предсказание той концентрации, при которой свойства сегнетоэлектрического раствора экстремальны. Отсутствие комплексных экспериментальных данных не дает возможности сравнить теоретические данные с экспериментом по всем свойствам. В данной работе предлагается сравнение эксперимента с теорией на основе диэлектрической проницаемости ϵ , имеющей вид [4]

$$\frac{2\pi}{\epsilon} = \epsilon_0 [1 + A_3 \alpha \chi^2 (1 + A\alpha) - 2A_3 \alpha \chi] + \epsilon_0' [T - \theta_0 + \alpha \chi], \quad (I)$$

где A_3, A - постоянные для данного раствора, α - зависимость температуры фазового перехода (ФП) от концентрации χ , θ_0 - точка ФП (ТФП) "чистого" раствора.

Величины Δ_0 и Δ_0' можно определить, используя кривую ξ для "чистого" твердого раствора. Концентрация X_0 , при которой ξ имеет экспериментальное значение согласно [4], выражается в виде

$$X_0 = \frac{1}{1 + A\alpha}, \quad (2)$$

а ей соответствующее значение ξ равно

$$\xi_0 = \frac{2\pi}{\Delta_0 \left[1 - \frac{A_3\alpha}{1 + A\alpha} \right]} \quad (3)$$

Следовательно, для предсказания величин X_0 и ξ_0 , необходимо знание A, A_3 и α , которые можно определить, если известны значения ξ при двух различных концентрациях, причем одно из значений взято при температуре Φ данной концентрации, откуда непосредственно можно определить α [4]:

$$\theta = \theta_0 - \alpha x.$$

Решая систему уравнений, полученную из (1) при двух концентрациях, имеем

$$1 + A\alpha = \frac{2(x_2 D_1 - x_1 D_2)}{D_1 x_2^2 - D_2 x_1^2} \quad (4)$$

где

$$D_1 = \frac{2\pi}{\xi_1 \Delta_0} - \frac{\Delta_0'}{\Delta_0} (T_1 - \theta_0 + \alpha x_1) - 1,$$

$$D_2 = \frac{2\pi}{\xi_2 \Delta_0} - \frac{\Delta_0'}{\Delta_0} (T_2 - \theta_0 + \alpha x_2) - 1,$$

откуда

$$A_3\alpha = \frac{D_1}{[x_1(1 + A\alpha) - 2] x_1} \quad (5)$$

Следовательно, зная ξ в двух точках (при разных концентрациях), причем одно значение в точке ФП, можно ориентировочно предсказать концентрацию, при которой ожидается экспериментальное поведение ξ , и само значение ξ . В качестве примера рассмотрим сегнетоэлектрический твердый раствор $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ [5]. Для "чистого" BaTiO_3 $\xi = 0.57 \cdot 10^2$ при $T = 112^\circ\text{C}$ и $\xi = 0.2 \cdot 10^2$ при $T = 140^\circ\text{C}$ [5], откуда определяется λ_0 и λ'_0 . Вводя сокращенные обозначения экспериментальным точкам при концентрациях $x = 0,04$ (табл.1) и $x = 0,08$ (табл.2) можно используя соотношения

Таблица 1

A	1	2	3	4	5	6	7
$\xi \cdot 10^{-2}$	0.506	0.45	0.40	0.35	0.30	0.25	0.2
T	123	126.4	128.8	131.9	136.0	141.75	150.4

Таблица 2

B	1	2	3	4
$\xi \cdot 10^{-2}$	0.48	0.40	0,35	0.30
T	136	137.5	140.5	144.6

(4) и (5) получить по формулам (2), (3) λ_0 и ξ_0 и сравнить их с экспериментом. Результаты этого сравнения приведены в таблице 3.

Аналогично рассмотрим сегнетоэлектрический твердый раствор $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ [5]. Для чистого BaTiO_3 $\xi = 0.545 \cdot 10^2$ при $T = 126^\circ\text{C}$ и $\xi = 0.2 \cdot 10^2$ при $T = 160^\circ\text{C}$. Отсюда определяются

λ_0 и λ'_0 . Подобно предыдущему случаю введем сокращенные обозначения для экспериментальных точек при концентрации $x = 0,05$ (табл.4) и $x = 0,1$ (табл.5).

Таблица 3.

Совокупность исходных данных	x_0		Погрешность определения x_0	$10^{-2} \epsilon_c$		Погрешность определения ϵ_c
	теорет.	экспер.		теорет.	экспер.	
$A_I B_2$	0.127	0.14	8.7%	0.438	0.42	4.2%
$A_I B_3$	0.138	"	1.1%	0.431	"	2.6%
$A_I B_4$	0.139	"	0.7%	0.430	"	2.4%
$B_I A_2$	0.125	"	10.9%	0.50	"	19%
$B_I A_3$	0.126	"	9.9%	0.49	"	19%
$B_I A_4$	0.134	"	3.9%	0.49	"	19%
$B_I A_5$	0.131	"	6.6%	0.49	"	19%
$B_I A_6$	0.130	"	7.1%	0.49	"	19%
$B_I A_7$	0.141	"	0.7%	0.49	"	19%

Таблица 4

A	1	2	3	4
$\epsilon \cdot 10^{-2}$	0.770	0.445	0.390	0.365
T	96	105	108	110

Таблица 5

В	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\epsilon \cdot 10^{-2}$	1.035	0.840	0.740	0.615	0.545	0.450	0.355	0.310	0.200
T	63	68	70	73	75	79	85.5	90	109

На основе таблиц 4 и 5 получаем численные значения χ_0 и ϵ_0 , приведенные в таблице 6.

Таблица 6

Совокупность исходных данных	χ_0		Погрешность определения χ_0	$\epsilon_0 \cdot 10^{-2}$		Погрешность определения ϵ_0
	теорет.	экспер.		теорет.	экспер.	
$A_1 B_2$	0.150	0.15	0%	0.134	0.14	3.7%
$A_1 B_3$	0.165	"	9.9%	0.152	"	8.8%
$A_1 B_4$	0.168	"	12%	0.156	"	11.8%
$A_1 B_5$	0.154	"	2.8%	0.138	"	7.3%
$A_1 B_6$	0.146	"	2.3%	0.131	"	6.5%
$A_1 B_7$	0.151	"	1.1%	0.136	"	2.6%
$A_1 B_8$	0.157	"	4.8	0.142	"	1.8%
$A_1 B_9$	0.154	"	2.8%	0.139	"	0.7%
$B_1 A_2$	0.120	"	20%	0.090	"	34%
$B_1 A_3$	0.147	"	1.4%	0.097	"	30%
$B_1 A_4$	0.137	"	8.1%	0.095	"	32%

Результаты таблицы 3 и 6 показывают, что точность предсказания χ_0 и ϵ_0 неодинакова: если для χ_0 погрешность в основном лежит до 10%, то для ϵ_0 она достигает больших значений. Следовательно, в основном предложенная методика может указать на то значение концентрации χ_0 , при котором сегнетоэлектрический твердый раствор обладает экстремальными значениями ϵ_0 , но грубо оценивает само значение ϵ_0 .

Как уже было указано выше, для определения χ_0 и ϵ_0 , необходимо знание ϵ при двух концентрациях, причем одно значение обязательно взято при температуре ФП данной концентрации. Анализ результатов таблиц 3 и 6 указывает, что более точные результаты получаем, если в качестве одного значения ϵ выбирается ϵ в точке ФП при меньшей концентрации (см., например A_1V_j ($j = 2 + 4$) таблица 3 и A_1V_j ($j = 2 + 7$) таблица 6). Это объясняется тем, что с увеличением концентрации примеси ФП размывается, т.е. происходит не при одной определенной температуре, а в некотором интервале температур и значение ϵ занижается. Следовательно, чем меньше концентрация примеси, тем более острый пик ϵ , т.е. менее размытый и лучше подчиняющийся законам классической термодинамики.

Таким образом проведенный анализ показывает, что термодинамический формализм, развитый в [4] в принципе может быть использован для предсказания экстремальных значений χ_0 и ϵ_0 .

Литература

1. Г.А.Смоленский, В.А.Исупов: ЖТФ, 24, 1375 (1954).
2. Г.А.Смоленский, Н.П.Тарутин, Н.П.Грудцин, ЖТФ, 24, 1584 (1954).
3. Г.А.Смоленский, К.И.Розгачев, ЖТФ, 24, 1751 (1954).
4. В.Э.Юркевич, Б.Н.Ролов, сб. Размытые фазовые переходы, вып.3, стр.4, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1971.
5. Н.С.Новосильцев, А.Л.Ходаков, ЖТФ, 26, 310 (1956).

В.Э.Юркевич, Б.Н.Ролов

ТЕРМОДИНАМИКА СЕГНЕТОФЕРРОМАГНИТНЫХ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Термодинамика сегнетоферромагнитных твердых растворов может быть построена подобно термодинамике сегнетоферромагнетиков [1-3] с учетом еще одной дополнительной степени свободы - концентрации компонент x . Для простоты далее рассмотрим только бинарные растворы. Термодинамический потенциал $\Phi(P, M, x)$ такой системы можно рассматривать как совокупность термодинамических потенциалов двух подсистем: сегнетоферромагнитной $\Phi(P, M)$ и концентрационной $\Phi(x)$, между которыми существует взаимодействие. Однако это взаимодействие рассматривается как возмущение, не меняющее характера магнитоэлектрического взаимодействия. Предполагая, что температуры сегнетоэлектрического (Θ_p) и ферромагнитного (Θ_M) фазовых переходов достаточно близки, а сами переходы являются фазовыми переходами второго рода (ФП II), можно ограничиться четвертой степенью разложения по поляризации P и намагниченности M . Учитывая [1], имеем

$$\Phi(P, M, x) = \Phi_0' + \Phi(x) + \Phi(P, M) + \Phi_{\text{взаим.}}$$

где

$$\Phi(P, M) = \alpha P^2 + 1/2 \beta P^4 + \alpha_1 M^2 + 1/2 \beta_1 M^4 + \alpha_2 P^2 M^2,$$

а Φ_0' - некоторая функция, зависящая от давления P и температуры T . Для небольших концентраций в простейшем случае взаимодействие подсистем описывается термодинамическим потенциалом вида

$$\Phi_{\text{взаим.}} = (\alpha_3 x + \alpha_4 x^2) P^2 + (\alpha_5 x + \alpha_6 x^2) M^2,$$

если ограничиться второй степенью разложения по концентрации. При концентрациях близких к единице примесная компонента может быть рассмотрена как основная и наоборот. Тогда Φ взаим. можно искать как разложение по степеням $(1-x)$. Для простоты ограничимся только первым случаем.

Группируя члены при одинаковых степенях поляризации и намагниченности и вводя обозначение $\Phi_0 = \Phi'_0 + \Phi(x)$, имеем

$$\Phi(P, M, x) = \Phi_0 + [d_1 + d_2 M^2 + d_3(x)] P^2 + I/2\beta P^4 + [d_4 + d_5(x)] M^2 + I/2\beta_1 M^4$$

где

$$d_3(x) = d_4 x + d_5 x^2, \quad d_5(x) = d_6 x + d_7 x^2,$$

Тогда из требования минимальности термодинамического потенциала имеем следующие уравнения для поляризации и намагниченности

$$[d_1 + d_2 M^2 + d_3(x) + \beta P^2] P = 0 \quad (1)$$

$$[d_4 + d_5 P^2 + d_6(x) + \beta_1 M^2] M = 0.$$

Рассмотрим случай, когда $\theta_M > \theta_P$ и проследим за поведением P и M в окрестности этих точек. В общем случае следует различать несколько температурных интервалов.

1) $T > \theta_M$, $P = M = 0$, а из условий устойчивости имеем

$$d_1 + d_4 x + d_5 x^2 > 0, \quad d_4 + d_6 x + d_7 x^2 > 0. \quad (2)$$

2) Если же $\theta_P < T < \theta_M$, тогда $P = 0$, а из условий устойчивости

$$d_1 + d_3(x) > 0, \quad d_4 + d_5(x) < 0, \quad \beta_1 > 0 \quad (3)$$

Сравнивая (2) и (3) можно утверждать, что в точке магнитного фазового перехода (ТМФП) величина $d_4 + d_5(x)$ обращается в нуль. Учитывая (1), для M^2 имеем

$$M^2 = M_0^2 - \frac{d_6 x}{\beta_1} - \frac{d_7}{\beta_1} x^2, \quad (4)$$

где

$$M_0^2 = - \frac{d_1}{\beta_1} \quad (4a)$$

Предполагая, что d_3 и d_9 не зависят от температуры, можно найти влияние концентрации примеси на ТМФП. Учитывая, что при нулевой концентрации

$$d_1 = d_{01} (T - \Theta_M^0),$$

где Θ_M^0 - ТМФП при нулевой концентрации, а d_{01} - постоянная, для сегнетоферромагнитного твердого раствора имеем

$$\Theta_M = \Theta_M^0 - \frac{d_3}{d_{01}} x - \frac{d_9}{d_{01}} x^2. \quad (4b)$$

Следовательно, скорость изменения ТМФП от концентрации

$$a = \frac{\partial \Theta_M}{\partial x} = - \frac{d_3}{d_{01}} - 2 \frac{d_9}{d_{01}} x$$

зависит от концентрации и характеризует сегнето-электрический твердый раствор качественно.

3) В случае $T < \theta_p$ из условий устойчивости

$$\beta_1 \beta - d_2^2 > 0, \quad \beta > 0, \quad \beta_1 > 0, \quad (5)$$

$$(d_1 + d_4 x + d_5 x^2) \beta_1 - (d_3 + d_8 x + d_9 x^2) d_2 < 0,$$

$$(d_1 + d_2 x + d_9 x^2) \beta - (d_3 + d_4 x + d_5 x^2) d_2 < 0.$$

Из условий устойчивости (3) и (5) вытекает, что в точке сегнетоэлектрического фазового перехода (ТСФП)

$$(d_4 \beta_1 - d_3 d_2) + (d_4 \beta_1 - d_3 d_2) x + (d_5 \beta_1 - d_9 d_2) x^2 = 0.$$

Из системы (3) получаем следующие выражения для P и M

$$P^2 = P_0^2 - \frac{d_4 \beta_1 - d_3 d_2}{\beta_1 \beta - d_2^2} x - \frac{d_5 \beta_1 - d_9 d_2}{\beta_1 \beta - d_2^2} x^2, \quad (6)$$

где

$$P_0^2 = - \frac{d_4 \beta_1 - d_3 d_2}{\beta_1 \beta - d_2^2}. \quad (6a)$$

Аналогично

$$M^2 = M_0^2 - \frac{d_3 \beta - d_4 d_2}{\beta_1 \beta - d_2^2} x - \frac{d_9 \beta - d_5 d_2}{\beta_1 \beta - d_2^2} x^2 \quad (7)$$

где

$$M_0^2 = - \frac{d_1 \beta - d d_2}{\beta_1 \beta - d_2^2} \quad (7a)$$

Если ввести ТСФП сегнетоэлектрической подсистемы в случае отсутствия магнитной подсистемы обозначенную через θ_0 , тогда можно получить зависимость θ_p от концентрации

$$\theta_p = \theta_p^0 + \frac{d_3 d_2 - d_4 \beta_1}{d_0 \beta_1 - d_{01} d_2} x + \frac{d_9 d_2 - d_5 \beta_1}{d_0 \beta_1 - d_{01} d_2} x^2, \quad (8)$$

где

$$\theta_p^0 = \frac{d_0 \beta_1 \theta_0 - d_{01} d_2 \theta_{M1}^0}{d_0 \beta_1 - d_{01} d_2}$$

есть ТСФП при нулевой концентрации. Отсюда легко оценить влияние магнитной подсистемы и концентрации на ТСФП

$$\Delta \theta_p = \frac{d_{01} d_2}{d_0 \beta_1 - d_{01} d_2} (\theta_0 - \theta_{M1}^0) + \frac{d_3 d_2 - d_4 \beta_1}{d_0 \beta_1 - d_{01} d_2} x + \frac{d_9 d_2 - d_5 \beta_1}{d_0 \beta_1 - d_{01} d_2} x^2 \quad (9)$$

где

$$\Delta \theta_p = \theta_p - \theta_0.$$

Из (9) очевидно, что концентрация может как увеличивать, так и уменьшать влияние магнитной подсистемы на электрическую. Вероятно, что в некотором случае концентрация может изменить знак $\Delta \theta_p$.

Расстояние между ТСФП и ТЭФП с учетом (4в) и (8) равно

$$\Delta T = \Delta T_0 + \frac{(d_4 d_{01} - d_{01} d_3) \beta_1}{(d_0 \beta_1 - d_{01} d_2) d_{01}} x + \frac{(d_5 d_{01} - d_{01} d_9) \beta_1}{(d_0 \beta_1 - d_{01} d_2) d_{01}} x^2, \quad (10)$$

где

$$\Delta T_0 = \theta_M - \theta_P = \frac{\alpha_0 \beta_1}{\alpha_0 \beta_1 - \alpha_{01} \alpha_2} (\theta_M^0 - \theta_0).$$

Причем $\Delta T_0 > 0$ по условию. Выражение (10) указывает, что в общем случае расстояние между ТСФП и ТМФП может изменяться за счет влияния концентрации и даже поменять знак, что равносильно замене местами ТСФП и ТМФП, т.е. $\theta_M < \theta_P$.

Учитывая (6) ниже ТСФП имеем

$$P^2 = P_0^2 + \frac{\alpha_8 \alpha_2 - \alpha_4 \beta_1}{\beta_1 \beta - \alpha_2^2} x + \frac{\alpha_9 \alpha_2 - \alpha_5 \beta_1}{\beta_1 \beta - \alpha_2^2} x^2, \quad (11)$$

где

$$P_0^2 = \frac{\alpha_{01} \alpha_2 - \alpha_0 \beta_1}{\beta_1 \beta - \alpha_2^2} (T - \theta_P^0),$$

что позволяет рассмотреть влияние концентрации примеси на поведение поляризации левее точки θ_P . Аналогично можно разложить M^2 в окрестности θ_P .

$$M^2 = \frac{\alpha_{01}}{\beta_1} (\theta_M - \theta_P) + \frac{\alpha_0 \alpha_2 - \alpha_{01} \beta}{\beta_1 \beta - \alpha_2^2} (T - \theta_P), \quad (12)$$

откуда видно, что в точке θ_P график величины M^2 претерпевает излом. Учитывая концентрационную зависимость θ_P и θ_M (12) можно преобразовать к виду

$$M^2 = M_0^2 + \frac{\alpha_2 \alpha_4 - \alpha_8 \beta}{\beta_1 \beta - \alpha_2^2} x + \frac{\alpha_2 \alpha_5 - \alpha_9 \beta}{\beta_1 \beta - \alpha_2^2} x^2, \quad (13)$$

где

$$M_0^2 = \frac{\alpha_0 \alpha_{01}}{\alpha_0 \beta_1 - \alpha_{01} \alpha_2} (\theta_M^0 - \theta_P^0) + \frac{\alpha_0 \alpha_2 - \alpha_{01} \beta}{\beta_1 \beta - \alpha_2^2} (T - \theta_P^0).$$

Следовательно, концентрация может изменить угол излома графика M^2 в ТСФП.

Рассмотрение общего случая, когда напряженности электрического поля E и магнитного поля отличны от нуля, позволяет найти диэлектрическую и магнитную восприимчивос-

ти, обозначенные через χ_3 и χ_M соответственно. Полагая что $P=P_0 + \Delta P$ и $M=M_0 + \Delta M$ ($\Delta P, \Delta M$ - индуцированная поляризация и намагниченность), из (I) находим χ_3 и χ_M . Рассмотрим соответствующие температурные интервалы.

1) $T > \theta_M$. В этом случае $P \sim \Delta P$, $M \sim \Delta M$, тогда

$$\frac{I}{\chi_3} = \frac{I}{\chi_3^0} + 2 d_4 x + 2 d_5 x^2,$$

где

$$\frac{I}{\chi_3^0} = 2 d_1,$$

Аналогично

$$\frac{I}{\chi_M} = \frac{I}{\chi_M^0} + 2 d_8 x + 2 d_9 x^2,$$

где

$$\frac{I}{\chi_M^0} = 2 d_1.$$

2) $\theta_p < T < \theta_M$. Тогда $P \sim \Delta P$, $M = M_0 + \Delta M$.

$$\frac{I}{\chi_3} = \frac{I}{\chi_3^0} + \frac{2}{\beta_1} (d_4 \beta_1 - d_3 d_2) x + \frac{2}{\beta_1} (d_5 \beta_1 - d_3 d_2) x^2,$$

где

$$\frac{I}{\chi_3^0} = \frac{2}{\beta_1} (d_4 \beta_1 - d_3 d_2).$$

Аналогично для магнитной восприимчивости

$$\frac{I}{\chi_M} = \frac{I}{\chi_M^0} - 4 d_8 x - 4 d_9 x^2,$$

где

$$\frac{I}{\chi_M^0} = -4 d_1.$$

3) $T < \theta_p$. Это более сложный случай по сравнению с выше рассмотренными, так как $P=P_0 + \Delta P$, $M=M_0 + \Delta M$. В этом случае

$$\frac{I}{\chi_3} = \frac{I}{\chi_3^0} + \frac{4(d_8 d_2 - d_4 \beta_1)}{\beta_1} x + \frac{4(d_5 d_2 - d_5 \beta_1)}{\beta_1} x^2,$$

где

$$\frac{I}{X_3^0} = -\frac{4}{\beta_1} (\alpha \beta_1 - d_1 d_2).$$

Аналогично

$$\frac{I}{X_M} = \frac{I}{X_M^0} + \frac{4(d_4 d_2 - d_9 \beta)}{\beta} x + \frac{4(d_5 d_2 - d_9 \beta)}{\beta} x^2,$$

где

$$\frac{I}{X_M^0} = -\frac{4}{\beta} (\alpha_1 \beta - d_1 d_2).$$

Кроме того существует еще смешанная восприимчивость

$$\frac{I}{X_{M3}} = \frac{I}{X_{3M}} = \sqrt{\left(\frac{I}{X_{M3}^0}\right)^2 + \alpha_1 x + \alpha_2 x^2 + \alpha_3 x^3 + \alpha_4 x^4},$$

где

$$\frac{I}{X_{M3}^0} = \frac{4}{d_2} \sqrt{(d_1 \beta_1 - d_1 \beta) (d_1 \beta - d_1 d_2)},$$

$$\alpha_1 = \frac{16}{d_2^2} [(d_4 d_2 + d_1 d_4) \beta, \beta + (d_2 d_4 - 2d_9 \beta) d_1 \beta + (d_3 \beta - 2d_4 \beta) d_1 d_2],$$

$$\alpha_2 = \frac{16}{d_2^2} [(d_1 \beta_1 - d_1 \beta) (d_3 \beta - d_2 d_5) + (d_4 \beta_1 - d_9 \beta) (d_1 \beta - d_1 d_2) + (d_5 \beta_1 - d_9 \beta) (d_1 \beta - d_1 d_2)],$$

$$\begin{aligned} \alpha_3 &= \frac{16}{d_2^2} [(d_4 \beta_1 - d_3 \beta) (d_4 \beta - d_2 d_5) + (d_5 \beta_1 - d_9 \beta) (d_2 \beta - d_2 d_4)], \\ &= \frac{16}{d_2^2} (d_5 \beta_1 - d_9 \beta) (d_3 \beta - d_5 d_2). \end{aligned}$$

Для нахождения пьезомодулей в разложении термодинамического потенциала необходимо учесть члены, соответствующие электроупругой и магнитоупругой энергии, что приводит к добавлению члена $-\alpha \sigma P^2 - \alpha_1 \beta M^2$ в термодинамическом потенциале, где α и α_1 - функции температуры и давления, а σ - упругое напряжение. Предполагая, что для небольших напряжений $\Delta p = d_4 \sigma$, $\Delta p = d_3 \sigma$, имеем

$$1) T > \theta_M, \quad d_M = d_P = 0.$$

$$2) \theta_P < T < \theta_M, \quad d_M = \frac{\alpha_1}{2(\beta_1 + \beta_5 x) M_0}.$$

$$3) T < \theta_P, \quad d_3 = \frac{(\beta_1 + \beta_5 x) \alpha_1}{2[(\beta_1 + \beta_5 x)(\beta_1 + \beta_5 x) - \alpha_2^2] \rho_0},$$

$$d_M = \frac{(\beta_1 + \beta_5 x) \alpha_1}{2[(\beta_1 + \beta_5 x)(\beta_1 + \beta_5 x) + \alpha_2^2] M_0}.$$

Существуют также смешанные пьезомодули d_{3M} и d_{M3} , но в отличие от диэлектрической и магнитной восприимчивости они не равны между собой;

$$d_{3M} = -\frac{\alpha_2 \alpha_1}{2 \rho_0 (\beta \rho_1 - \alpha_2^2)}, \quad d_{M3} = -\frac{\alpha_2 \alpha_1}{2 M_0 (\beta_1 \rho - \alpha_2^2)}.$$

Концентрационная зависимость пьезомодулей заключена в M_0 и ρ_0 , выражающиеся посредством (I3) и (II) соответственно.

Представляется интересным рассмотреть случай, когда сегнетоэлектрический и магнитный фазовые переходы являются фазовыми переходами первого рода (ФП). Ограничиваясь второй степенью разложения по концентрации и пренебрегая членами, содержащими одновременно P , M и X , имеем следующий вид термодинамического потенциала

$$\Phi = \Phi_0 + [(d_1 + d_2 M^2 + d_3 M^4) + \alpha(x)] P^2 + \frac{1}{2} (\beta + \beta_2 M^2 + \beta_3 x) P^4 + \frac{1}{3} \gamma P^6 +$$

$$+ [d_4 + d_5(x)] M^2 + \frac{1}{2} [\beta_1 + \beta_1(x)] M^4 + \frac{1}{3} \gamma_1 M^6,$$

где

$$d_4(x) = d_4 x + d_5 x^2,$$

$$d_5(x) = d_8 x + d_9 x^2.$$

Используя условия минимума термодинамического потенциала, имеем следующие уравнения для нахождения поляризации и намагниченности

$$\begin{cases} 2P[(d_1 + d_2 M^2 + d_3 M^4) + d_4 x + d_5 x^2 + (\beta + \beta_2 M^2 + \beta_3 x) P^2 + \gamma P^4] - 0 \\ 2M[(d_4 + d_5(x)) + \frac{1}{2} \beta_1 + \beta_1(x)] + \frac{1}{2} (\beta + 2d_2 P^2 + \beta_3 x) M^2 + \gamma_1 M^4 - 0 \end{cases} \quad (I4)$$

1) $T > \theta_m$. Тогда решением системы (I4) является $P = 0, M = 0$.

2) $\theta_p < T < \theta_m$. Из первого уравнения системы следует $P = 0$, а для нахождения M имеем следующее уравнение

$$(\alpha_1 + \alpha_2 x + \alpha_3 x^2) + (\beta_1 + \beta_2 x)M^2 + \gamma_1 M^4 = 0. \quad (I5)$$

Учитывая, что рассматриваемый переход является ФП I [4] (в точке ФП существует связь между свободным членом (I5) и коэффициентом при M^2)

$$M^2 = \sqrt{\frac{4(\alpha_1^0 + \alpha_2^0 x + \alpha_3^0 x^2)}{3\gamma_1}} + \sqrt{\frac{\alpha_1^0 + \alpha_2^0 x + \alpha_3^0 x^2}{3\gamma_1} - \frac{\alpha_1'(T - \theta_m^0) + \alpha_2' x + \alpha_3' x^2}{\gamma_1}}, \quad (I6)$$

где θ_m^0 - ТМФП при нулевой концентрации и

$$\alpha_1 = \alpha_1^0 + \alpha_1'(T - \theta_m^0), \quad \alpha_2 = \alpha_2^0 + \alpha_2', \quad \alpha_3 = \alpha_3^0 + \alpha_3'.$$

В точке θ_m выражение (I6) переходит к следующему виду

$$M^2 = \sqrt{\frac{3(\alpha_1^0 + \alpha_2^0 x + \alpha_3^0 x^2)}{\gamma_1}}. \quad (I7)$$

Зависимость ТМФП от концентрации определяется выражением

$$\theta_m = \theta_m^0 - \frac{\alpha_2'}{\alpha_1'} x - \frac{\alpha_3'}{\alpha_1'} x^2.$$

Можно предположить, что концентрация меняет характер самого фазового перехода, т.е. ФП I переходит в ФП II. Очевидно, что это сводится к требованию равенства нулю свободного члена уравнения (I5) в точке ФП, т.е. $\alpha_1^0 + \alpha_2^0 x + \alpha_3^0 x^2$ обращается в нуль.

3) $T < \theta_p$. Из системы уравнений (I4) получаем следующие соотношения для M^2 и P^2

$$M^2 = \frac{a + bP^2 + cP^4}{d + eP^2}, \quad P^2 = \frac{a_1 + b_1 M^2 + c_1 M^4}{d_1 + e_1 M^2}. \quad (I8)$$

где

$$a = [d_1 + d_1(x)]d_3 - [d + d(x)]\gamma_1, \quad a_1 = [d_1 + d_1(x)]\gamma - [d + d(x)]\frac{\beta_2}{2},$$

$$b = d_2 d_3 - (\beta + \beta_3 x)\gamma_1, \quad b_1 = (\beta + \beta_3 x)\gamma - \frac{1}{2} d_2 \beta_2,$$

$$c = \frac{1}{2} \beta_2 d_3 - \gamma \gamma_1, \quad c_1 = \gamma \gamma_1 - \frac{1}{2} d_3 \beta_2,$$

$$d = d_2 \gamma_1 - (\beta_1 + \beta_5 x)d_3, \quad d_1 = \frac{1}{2} (\beta + \beta_3 x) \beta_2 - d_2 \gamma,$$

$$e = \beta_2 \gamma_1 - 2 d_3^2, \quad e_1 = \frac{1}{2} \beta_2^2 - 2 d_3 \gamma.$$

Используя систему (18) можно получить уравнение для нахождения P^2 и M^2

$$\begin{cases} AM^6 + BM^6 + CM^4 + M^2 + E = 0 \\ A_1 P^8 + B_1 P^6 + C_1 P^4 + P^2 + E_1 = 0, \end{cases} \quad (19)$$

где

$$A = c_1(e_1 e - c_1 c)$$

$$B = d_1 e c_1 + e_1 (d e_1 + e b_1) - b_1 c c_1 - c_1 (b e_1 + c b_1),$$

$$C = d_1 (d e_1 + e b_1) + e_1 (d d_1 + e a_1) - a e_1^2 - a c c_1 - b_1 (b e_1 + c b_1) - c_1 (b d_1 + c a_1),$$

$$D = d_1 (d d_1 + e a_1) - 2 a d_1 e_1 - a_1 (b e_1 + c b_1) - b_1 (b d_1 + c a_1),$$

$$E = -[a d_1^2 + a_1 (b d_1 + c a_1)]$$

Аналогично выражаются A_1 , B_1 , C_1 , D_1 и E_1 . Рассматривая второе уравнение системы (19) легко получить условие $E_1(A_p) = 0$ перехода ФПИ в ФПИ сегнетоэлектрической подсистемы в точке θ_p , на возможность которого было указано, например, в работе [5].

Используя (14) можно рассмотреть поведение M^2 в окрестности точки θ_p при ФПИ. Если при ФПИ слева и справа от θ_p значения M^2 совпадают по величине, но претерпевает изменение угла наклона в точке θ_p , то в случае ФПИ величина M^2 претерпевает скачок. Так как в точке θ_p согласно [4]

$$P^2 = -3/4 \frac{\beta + \beta_2 M^2 + \beta_3 X}{\gamma},$$

тогда уравнение для M^2 в точке θ_p при приближении слева от θ_p имеет вид

$$[d_1 + d_4(x) + \frac{3(\beta + \beta_2 x)}{4\gamma} \left\{ \frac{3\beta_2(\beta + \beta_2 x)}{8\gamma} - d_2 \right\}] + \left[\gamma_1 + \frac{3\beta_2}{2\gamma} \left(\frac{3\beta_2}{16\gamma} - d_3 \right) \right] M_-^4 +$$

$$+ \left[\beta_1 + \beta_5 x - \left\{ d_4 \beta_2 + 6d_5(\beta + \beta_2 x) - \frac{3\beta_2^2(\beta + \beta_2 x)}{4\gamma} \right\} \frac{3}{4\gamma_1} \right] M_-^2 = 0,$$

а для M^2 в точке θ_p при приближении справа от θ_p имеет вид

$$d_4 + d_4(x) + [\beta_1 + \beta_5 x] M_+^2 + \gamma_1 M_+^4 = 0.$$

Отсюда видно, что $M_- \neq M_+$, т.е. намагниченность в точке ФП сегнетоэлектрической подсистемы претерпевает скачок. Влияние же концентрации может сводиться как к увеличению так и к уменьшению скачка намагниченности в точке θ_p .

Определенный интерес представляет также рассмотрение диэлектрической и магнитной восприимчивости в случае ФП. Подобно случаю ФПП $P = P^0 + \Delta P$, $M = M^0 + \Delta M$, откуда имеем

1) $T > \theta_M$, тогда

$$\frac{1}{\chi_3} = \frac{1}{\chi_3^0} + 2d_4 x + 2d_5 x^2, \quad (20)$$

где

$$\frac{1}{\chi_3^0} = 2d.$$

Аналогично для магнитной восприимчивости

$$\frac{1}{\chi_M} = \frac{1}{\chi_M^0} + 2d_8 x + 2d_9 x^2,$$

где

$$\frac{1}{\chi_M^0} = 2d_1.$$

2) $\theta_p < T < \theta_M$. Выражение для диэлектрической восприимчивости совпадает с (20), но $\frac{1}{\chi_3^0} = 2d + d_2 M^2 + d_3 M^4$,

а магнитная восприимчивость имеет вид

$$\frac{1}{\chi_M} = \frac{1}{\chi_M^0} - 4d_8 x - 4d_9 x^2.$$

где

$$\frac{1}{\chi_M^0} = -4\lambda_1 - 4\gamma_1 M^4$$

Следовательно, в рассматриваемом случае $\frac{1}{\chi_M}$ и $\frac{1}{\chi_3}$ являются функцией концентрации, так как M^0 — намагниченность при нулевом поле, но не при нулевой концентрации. Используя (16) путем разложения M^2 в окрестности $x = 0$ можно получить явную зависимость магнитной и диэлектрической восприимчивости от концентрации

$$\frac{1}{\chi_3} = \frac{1}{\chi_3^0} + [2\lambda_4 + \lambda_2 \chi + 2\chi K \lambda_3] x + (2\lambda_5 + \lambda_3 \chi^2) x^2,$$

где

$$\frac{1}{\chi_3^0} = 2\lambda + \lambda_2 K + \lambda_3 K^2$$

Аналогично

$$\frac{1}{\chi_M} = \frac{1}{\chi_M^0} - 4(2\gamma_1 K \chi + \lambda_9) x - 4(\gamma_1 \chi^2 + \lambda_9) x^2,$$

где

$$\frac{1}{\chi_M^0} = -4\lambda_1 - 4\gamma_1 K^2,$$

$$K = \sqrt{\frac{4\lambda_1^0}{3\gamma_1}} + \sqrt{\frac{\lambda_1^0}{3\gamma_1} - \frac{\lambda_1(T - \theta_M^0)}{\gamma_1}},$$

$$\chi = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\sqrt{\frac{4\lambda_1^0}{3\gamma_1}}} + \frac{1}{\sqrt{\frac{\lambda_1^0}{3\gamma_1} - \frac{\lambda_1(T - \theta_M^0)}{\gamma_1}}} \right].$$

3) Несколько сложнее получается в случае $T < \theta_p$.

$$\frac{1}{\chi_3} = \frac{4\beta_0^2 S}{\beta_1 + 2\lambda_3 \beta_0^2 + 2\gamma_1 M_0^2 + \beta_5 x}, \quad \frac{1}{\chi_M} = \frac{4M_0^2 S}{\beta + \beta_2 M^2 + 2\gamma \beta_0^2 + \beta_3 x},$$

где

$$S = (\beta + \beta_2 M_0^2 + 2\gamma P_0^2 + \beta_3 x) (\beta_1 + 2d_3 P_0^2 + 2\gamma_1 M_0^2 + \beta_3 x) - (d_2 + 2d_3 M_0^2 + \beta_2 P_0^2)^2$$

Существуют также смешанные восприимчивости, причем

$$\frac{1}{\chi_{эм}} = \frac{1}{\chi_{мэ}} = \frac{4M_0 P_0 S}{d_2 + 2d_3 M_0^2 + \beta_2 P_0^2}$$

Для нахождения пьезомодулей подобно случаю ФПІІ в термодинамическом потенциале учитываются члены $\alpha B P^2$ и $\alpha_1 B M^2$, откуда получаем

1) $T > \theta_M$. Пьезомодули равны нулю.

2) $\theta_p < T < \theta_M$,
$$d_M = \frac{\alpha}{2(\beta_1 + \beta_3 x) M_0 + 4\gamma_1 M_0^3}$$

3) $T < \theta_p$

$$d_3 = \frac{\alpha(\beta_1 + \beta_3 x + 2d_3 P_0^2 + 2\gamma_1 M_0^2)}{2P_0 S},$$

$$d_M = \frac{\alpha_1(\beta + \beta_2 M_0^2 + \beta_3 x + 2\gamma P_0^2)}{2M_0 S}.$$

Смешанные пьезомодули не равны между собой

$$d_{эм} = - \frac{\alpha(d_2 + 2d_3 M_0^2 + \beta_2 P_0^2)}{2P_0 S},$$

$$d_{мэ} = - \frac{\alpha(d_2 + 2d_3 M_0^2 + \beta_2 P_0^2)}{2M_0 S}.$$

Полученные результаты показывают, что термодинамическая теория может дать достаточно богатую информацию о физических свойствах сегнетоферромагнитных твердых растворов.

В предлагаемой теории были рассмотрены случаи, когда сегнетоэлектрический ФП (СФП) и магнитный ФП (МФП) совпа-

даст по своему характеру, то есть являются ФПІ и ФПІІ. Однако возможно, что МФП и СФП различны. Тогда поведение физических величин можно получить как частный случай из соотношений, полученных при допущении, что МФП и СФП являются ФПІ.

Литература

1. Г.А.Смоленский, ФТТ, 4, 1095 (1962).
2. Г.М.Недлин, ФТТ, 4, 3568 (1962).
3. А.И.Мицек, Г.А.Смоленский, ФТТ, 4, 3581 (1962).
4. М.Я.Широбоков, Л.П.Холоденко, ЖЭТФ, 21, 1238 (1951).
5. S.Triebwasser, Phys. Rev., 114, 63 (1959).

В.М.Василевский, Б.Н.Ролов

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ
ЯВЛЕНИЙ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ С РАЗМЫТЫМ ФАЗОВЫМ
ПЕРЕХОДОМ

§1. Введение

В настоящее время известно значительное число сегнетоэлектриков, у которых наблюдается более или менее размытый фазовый переход (РФП). Сегнетоэлектрики этой группы характеризуются рядом особых свойств, которые не наблюдаются у обычных сегнетоэлектриков. До последнего времени центр тяжести теоретических исследований ложится на объяснение характера поведения теплоемкости, спонтанной поляризации, диэлектрической проницаемости, коэффициента термического расширения, теплопроводности и др. свойств [1], но незаслуженно мало внимания уделялось изучению электрооптических явлений.

Электрооптический эффект в кристаллах относится к нелинейным эффектам. Для понимания его природы, которая до настоящего времени еще не полностью выяснена, необходимо исследовать связь этого эффекта с другими физическими явлениями. Несомненно, что исследование электрооптических явлений может дать дополнительную информацию о природе РФП. Так, например, вследствие того, что в сегнетоэлектриках с РФП имеются полярные области [1], так называемые области Кенцига (ОК), поляризация которых легко переориентируется электрическим полем, следует ожидать размытия электрооптического эффекта ввиду температурного изменения соотноше-

ния объемов полярной и неполярной фаз, изменения размеров полярных областей и их взаимодействия.

Хотя в настоящее время имеется весьма большое число экспериментальных работ, описывающих температурную зависимость двулучепреломления и светопропускания в различных сегнетоэлектрических кристаллах и керамике, теоретические аспекты этих явлений сравнительно слабо разработаны. Предпринятые попытки описать электрооптический эффект на основе модели точечных поляризуемых ионов [2-6] дали результаты, несогласующиеся с экспериментальными данными. Некоторые теоретические аспекты электрооптических явлений в сегнетоэлектриках с РФП рассматривались в [7], а вопросы, касающиеся светопропускания вблизи точки фазового перехода обсуждаются в [8-10]. Однако следует отметить, что рассмотрение вышеупомянутых явлений ведется с разных позиций и предположений, хотя явно подсказывается необходимость единого подхода. Исходя из этого, в предлагаемой работе проведена попытка на основе единых позиций, а именно модели областей Кенцига (МОК), оправдывающей себя для объяснения поведения в области РФП целого ряда физических величин [1], описать основные закономерности электрооптического эффекта в сегнетоэлектриках типа перовскита. Как будет показано ниже, МОК дает возможность правильно описать температурные зависимости двулучепреломления и светопропускания, причем полученные выводы справедливы независимо от причин размытия. В настоящее время разработана МОК с учетом взаимодействия ОК между собой и внешним электрическим полем [11-13], что является более точным приближением.

Вторая сторона задачи состоит в том, что на основе полученных с помощью МОК формул и экспериментальных оптических измерений можно построить температурные зависимости для спонтанной поляризации, диэлектрической проницаемости и косвенным путем получить представление о характере поведения теплоемкости, упругих и др. свойств в области РФП, непосредственное экспериментальное получение которых со-

пряжено с большими практическими трудностями, чрезмерно возрастающими в области РФП. Оптические измерения выполняются сравнительно просто, они более достоверны, и что самое главное, не вносят ошибок, связанных с влиянием внешнего электрического поля на образец при измерении.

§2. Светопрохождение в монокристаллах
BaTiO₃ и Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ на
основе МОК без учета взаимодействия

Согласно упрощенной МОК без учета взаимодействия кинетика РФП полностью характеризуется функцией включения $L^{\circ}(\tau)$, описывающей постепенное появление деполяризованной фазы. Исчезновение полярной фазы при нагревании кристалла описывается функцией

$$M^{\circ}(\tau) = 1 - L^{\circ}(\tau) = \frac{e^{-\chi}}{1 + e^{-\chi}} = \frac{1}{1 + \operatorname{ch} \chi - \operatorname{sh} \chi}, \quad (1)$$

где

$$\chi = \frac{\bar{v}_k Q_0 \Delta T}{k T_K T} = \frac{\bar{v}_k P_3^2}{2k C_w} \frac{\Delta T}{T}$$

В последней формуле \bar{v}_k - средний объем ОК, Q_0 - энергия деполяризации единицы объема, $\Delta T = T_K - T$, T_K - температура Кюри, P_3 - спонтанная поляризация, k - постоянная Больцмана, C_w - постоянная Кюри-Вейсса. Функция $M^{\circ}(\tau)$ дает возможность предсказать поведение различных физических величин, в том числе и оптических, в области РФП. Так, например, спонтанная поляризация определяется формулой

$$P_3 = N p_0 (1 - L^{\circ}) = N p_0 M^{\circ}(\tau), \quad (2)$$

где N - число ОК в единице объема, p_0 - средний дипольный момент одной ОК. Как показала проверка, формула (2) очень хорошо описывает поведение спонтанной поляризации

также для КДР [1, 17].

Как было отмечено [14-16] двойное лучепреломление в BaTiO_3 пропорционально квадрату полной поляризации P . Изменение двойного лучепреломления Δn можно рассматривать как спонтанный электрооптический эффект, возникающий благодаря появлению спонтанной поляризации. Поэтому, например, в перовскитах соотношение

$$\Delta n = \alpha P^2, \quad (3)$$

где α - постоянная, выполняется в некотором интервале температур вблизи РФП как в отсутствие, так и в присутствии внешнего электрического поля [15]. Иначе говоря, значение константы α в формуле (3) с полем и в отсутствие поля должно совпадать. В частности, величина линейного коэффициента m_{33} в BaTiO_3 , определенная из результатов измерения естественного двулучепреломления и спонтанной поляризации [18] неплохо согласуется с величиной, полученной при исследовании индуцированного электрооптического эффекта в тетрагональном BaTiO_3 [19].

В дальнейшем в этом параграфе рассмотрим только спонтанный электрооптический эффект в отсутствие электрического поля. В этом случае с учетом (2) и (3) получим

$$\Delta n = \frac{\alpha N^2 P_0^2}{(1+e^{-x})^2} = \frac{\alpha N^2 P_0^2}{2(1+\operatorname{ch} x)(\operatorname{ch} x - \operatorname{sh} x)}. \quad (4)$$

Постоянная α может быть определена из экспериментальных данных, так как равна тангенсу наклона прямой $\Delta n = f(P_0^2)$. Согласно [20, 23, 24] $\alpha = 1,5 \pm 0,1$.

Используя (4), для температурной зависимости двулучепреломления получаем кривую, где выше T_K в результате размытия наблюдается характерный хвост, что полностью соответствует экспериментальным данным [21, 22].

Из (1) и (4) можно получить соотношение

$$P_s = \left\{ \frac{2\kappa C_w T}{v_k \Delta T} \ln \left(N \rho_0 \sqrt{\frac{\alpha}{2\Delta n}} - 1 \right)^{-1} \right\}^{1/2}, \quad (5)$$

позволяющее косвенно судить о наличии и характере экспериментально трудно измеряемого хвоста спонтанной поляризации выше T_K . Проверку формулы (5) для $BaTiO_3$ к сожалению выполнить не удастся, так как нет точных измерений "хвоста". Однако такую проверку можно сделать для сегнетоэлектрика типа перовскита $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, открытого в 1960 г. [25] и электрооптические свойства которого описаны в [26, 27]. Температурная зависимость спонтанной поляризации этого сегнетоэлектрика, полученная как из петли гистерезиса, так и из пиротока, явно проявляет наличие "хвоста" выше T_K [27]. Как установлено, двулучепреломление в этом случае пропорционально квадрату спонтанной поляризации, определяемой из пиротока [28] и хорошо согласуется с расчетами, полученными на основе (4).

Рассмотрим теперь светопропускание через тонкую сегнетоэлектрическую пластинку. Как уже было отмечено, этот вопрос частично исследовался в работах [8-10]. Светопропускание j в случае сегнетоэлектрических пластинок определяется формулой [29]

$$j = \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\pi \Delta n l}{\lambda}, \quad (6)$$

где l - толщина образца, λ - длина волны проходящего света. Используя (4), вместо (6) получим

$$j = \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\pi \Delta n N^2 \rho_0^2 l}{2\lambda (1 + \operatorname{ch} x) (\operatorname{ch} x - \operatorname{sh} x)}, \quad (7)$$

что определяет температурную зависимость светопропускания вблизи РФП в рамках МОК без учета взаимодействия.

Как известно в теории РФП большее значение имеет полуширина аномальных пиков, например, теплоемкости, позволяющая не только качественно, но и в некоторой степени и количественно характеризовать степень размытия [1, 30].

Так, например, полуширина \mathcal{C} кривой теплоемкости определяется как интервал температуры, в котором теплоемкость уменьшается вдвое по сравнению с ее максимальным значением C_{\max} , имеющем место в точке Кюри. Согласно [30]

$$\mathcal{C} = 3,52 \frac{\kappa C_w T_K}{V_K \rho_s^2} \quad (8)$$

Получение численного значения \mathcal{C} имеет большой интерес и по той причине, что, зная основные параметры рассматриваемого сегнетоэлектрика (C_w , T_K и ρ_s), можно определить V_K , т.е. средний объем ОК. Для нахождения \mathcal{C} по данным теплоемкости естественно необходимо иметь экспериментальную кривую теплоемкости, получение которой, как правило, связано с весьма большими трудностями. Поэтому актуальным становится вопрос о принципиальных возможностях получения величины \mathcal{C} из других, в частности оптических измерений.

В общем случае следует различать левую полуширину \mathcal{C}_1 и правую полуширину \mathcal{C}_2 . РФП в целом можно характеризовать средней величиной $\mathcal{C} = \frac{1}{2} (\mathcal{C}_1 + \mathcal{C}_2)$. В случае МОК без учета взаимодействия кривые типа теплоемкости симметричны относительно точки $T = T_K$ и, следовательно, $\mathcal{C}_1 = \mathcal{C}_2 = \mathcal{C}$; в результате взаимодействия ОК может быть случай, когда $\mathcal{C}_1 \neq \mathcal{C}_2$. Используя (4), в случае симметричной кривой имеем

$$\Delta n(T_K + \mathcal{C}) = \frac{\alpha N^2 \rho_0^2}{2} \frac{1}{(1 + \operatorname{ch} x_1)(\operatorname{ch} x_1 - \operatorname{sh} x_1)} \quad (9)$$

$$\Delta n(T_K - \mathcal{C}) = \frac{\alpha N^2 \rho_0^2}{2} \frac{1}{(1 + \operatorname{ch} x_2)(\operatorname{ch} x_2 - \operatorname{sh} x_2)} \quad (10)$$

где

$$x_1 = -\frac{1,76}{1+b}; \quad x_2 = \frac{1,76}{1-b}; \quad b = 352 \frac{\kappa C_w}{V_K \rho_s^2} = \frac{\mathcal{C}}{T_K} \quad (11)$$

Комбинирование (4) в точке Кюри с (9) и (10) дают ряд полезных соотношений

$$\frac{\Delta n(T_K + \varepsilon)}{\Delta n(T_K)} = \frac{2}{(1 + \operatorname{ch} x_1)(\operatorname{ch} x_1 - \operatorname{sh} x_1)}, \quad (12)$$

$$\frac{\Delta n(T_K - \varepsilon)}{\Delta n(T_K)} = \frac{2}{(1 + \operatorname{ch} x_2)(\operatorname{ch} x_2 - \operatorname{sh} x_2)}, \quad (13)$$

$$\frac{\Delta n(T_K + \varepsilon)}{\Delta n(T_K - \varepsilon)} = \frac{(1 + \operatorname{ch} x_2)(\operatorname{ch} x_2 - \operatorname{sh} x_2)}{(1 + \operatorname{ch} x_1)(\operatorname{ch} x_1 - \operatorname{sh} x_1)}. \quad (14)$$

Для практического нахождения полуширины ε из экспериментальной кривой $\Delta n(T)$ можно предположить следующий алгоритм:

1) На оси температур отлагается значение $T = T_K$; оно может быть получено из измерений поведения других физических величин, например, диэлектрических (диэлектрическая проницаемость) или, что более последовательно, может быть получено на основе той же кривой $\Delta n(T)$. Действительно, из (4) следует, что

$$\frac{\Delta n(T)}{\Delta n(T_K)} = \frac{2}{(1 + \operatorname{ch} x)(\operatorname{ch} x - \operatorname{sh} x)}. \quad (15)$$

Если рассматривать Δn при температуре гораздо ниже точки Кюри, т.е. $T \ll T_K$, когда $x \rightarrow \infty$, вместо (15) получим, что

$$\frac{\Delta n(T \ll T_K)}{\Delta n(T_K)} \approx 4.$$

Последнее равенство дает возможность определить точку Кюри: это такая температура, при которой Δn уменьшается в четыре раза по сравнению с Δn при достаточно низких температурах.

2) На оси температуры справа и слева от точки T_K отлагается интервал температуры T^0 ; Получаем значения температуры $T_K - T^0$ и $T_K + T^0$. Эти точкам из эксперимен-

тальной кривой по формуле (14) находится величина δ , входящая в X_1 и X_2 .

3) Найденная величина δ подставляется в правые части формул (12) и (13) и сравнивается с величинами $\Delta n(T_k + T^0) / \Delta n(T_k)$ и $\Delta n(T_k - T^0) / \Delta n(T_k)$; если $T^0 = \mathcal{C}$, то должны получиться равенства, т.е. самосогласованность соотношений (12), (13) и (14). Если такой самосогласованности нет, то следует варьировать интервал T^0 до тех пор, пока она достигается.

Таким образом, в принципе из кривой $\Delta n(T)$ может быть найдена полуширина \mathcal{C} . Если имеется возможность найти эту же величину из других измерений, например, теплоемкости, то можно сравнивать полученные разными путями \mathcal{C} и судить о справедливости использованных предположений.

Полуширину \mathcal{C} в принципе можно определить также из кривой светопропускания. На основе (6) получим

$$j(T_k + \mathcal{C}) = \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\pi d N^2 P_0^2 \ell}{2\lambda (1 + \operatorname{ch} x_1)(\operatorname{ch} x_1 - \operatorname{sh} x_1)}, \quad (16)$$

$$j(T_k - \mathcal{C}) = \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\pi d N^2 P_0^2 \ell}{2\lambda (1 + \operatorname{ch} x_2)(\operatorname{ch} x_2 - \operatorname{sh} x_2)}, \quad (17)$$

$$j(T_k) = \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\pi d N^2 P_0^2 \ell}{\lambda}, \quad (18)$$

откуда комбинируя можно получить выражения, аналогичные формулам (12), (13) и (14). Подобным образом можно построить алгоритм для практического нахождения величины \mathcal{C} .

Кривые светопропускания для BaTi_2O_7 были получены в [8], а для твердых растворов $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ и $\text{Ba}(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ в зависимости от концентрации второй компоненты кривые приведены в [31]. Там приведена зависимость полуширины от концентрации для твердых растворов. Оказалось, что правая полуширина всегда немного больше левой, что свидетельствует о наличии взаимодействия ОК между собой (см. §3). Да-

лее, основываясь на (8) удалось определить также ν_k , зная экспериментально наблюдаемую полуширину и основные характеристики данного сегнетоэлектрика (C_w, T_K, P_s). Оценочные данные дают $\nu_k = 10^{-18} + 10^{-19}$ см³, что хорошо согласуется со значениями ν_k , найденными другими методами, например, на основе кривой теплоемкости и коэффициента термического расширения [32-34]. Таким образом полученные результаты на основе МОК для светопропускания согласуются с экспериментальными данными и оправдывают использованные предположения.

§3. Светопрохождение в монокристаллах типа перовскита на основе МОК с учетом взаимодействия

В случае учета взаимодействия отдельных ОК между собой вместо функции $M^0(T)$ согласно (I) необходимо брать другую функцию $M(T)$, которая определяется из трансцендентного уравнения [II]

$$1 - M(T) = \frac{1}{1 + \exp\left\{A \frac{\Delta T}{T} (1 - M(T) + M(T) \cdot m)\right\}}, \quad (19)$$

где

$$A = \frac{\nu_k Q_0}{k T_k},$$

а m - параметр, характеризующий взаимодействие. Используя (4), вместо (19) получим

$$1 - \frac{\sqrt{\Delta n}}{N \rho_0 \sqrt{\alpha}} = \frac{1}{1 + \exp\left\{A \frac{\Delta T}{T} \left(1 - m + m \frac{\sqrt{\Delta n}}{N \rho_0 \sqrt{\alpha}}\right)\right\}}, \quad (20)$$

что является уравнением для определения двулучепреломления в случае МОК с учетом взаимодействия ОК между собой.

Выражая из (6) Δn как функцию j , получим

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi l} \arcsin \sqrt{2j},$$

что с учетом (20) дает уравнение для светопропускания

$$1 - \frac{1}{N\rho_0} \sqrt{\frac{\lambda}{\pi l \alpha}} \arcsin^{1/2} \sqrt{2j} =$$

$$= \frac{1}{1 + \exp \left\{ A \frac{\Delta T}{T} \left(1 - m + \frac{m}{N\rho_0} \sqrt{\frac{\lambda}{\pi l \alpha}} \arcsin^{1/2} \sqrt{2j} \right) \right\}} \quad (21)$$

Так как с учетом взаимодействия ОК между собой кривые типа теплоемкости несимметричны, то теперь следует различать левую и правую полуширины, обозначенные через τ_1 и τ_2 соответственно. Рассматривая экспериментально наблюдаемые значения $\Delta n(\tau_k)$, $\Delta n(\tau_k - \tau_1)$, $\Delta n(\tau_k + \tau_2)$, $j(\tau_k)$, $j(\tau_k - \tau_1)$ и $j(\tau_k + \tau_2)$, а также их отношения, в принципе можно дать алгоритм для нахождения τ_1 и τ_2 , хотя процедура нахождения весьма сложна и здесь не приводится.

§4. Светопрохождение в монокристаллах типа перовскита на основе МОК с учетом различных направлений ориентации спонтанной поляризации

В случае многосного сегнетоэлектрика имеется несколько эквивалентных направлений спонтанной поляризации, эквивалентность которых нарушается при наличии внешнего электрического поля. Поэтому возникает необходимость видения нескольких функций типа $M(T)$. Если рассматривать сегнетоэлектрик типа BaTiO_3 с шестью направлениями спонтанной поляризации, то вместо (I) следует ввести функции

[13]

$$M(\uparrow\uparrow, T) = \frac{1}{1 + x_0 e^{-a}} \quad , \quad (22)$$

$$M(\uparrow\downarrow, T) = \frac{1}{1 + x_0 e^a} \quad , \quad (23)$$

$$M(\perp, T) = \frac{1}{1 + x_0} \quad , \quad (24)$$

где

$$x_0 = \exp\left(-\frac{Q_0 \Delta T V_k}{k T_k^2}\right) \quad , \quad a = \frac{E P_s \psi_k}{k T} \quad . \quad (25)$$

Функции (22), (23) и (24) соответствуют ОК, спонтанная поляризация которых параллельна, антипараллельна и перпендикулярна направлению внешнего электрического поля. Полная функция с учетом соответствующих статистических весов равна

$$M(T) = \frac{1}{6} M(\uparrow\uparrow, T) + \frac{1}{6} M(\uparrow\downarrow, T) + \frac{2}{3} M(\perp, T) \quad . \quad (26)$$

Предположим, что в результате включения электрического поля индуцированное двулучепреломление незначительно, как это сделано в [8, 9]. Это означает, что не учитываются линейный и квадратичный электрооптические эффекты, а рассматривается лишь спонтанный электрооптический эффект. На основе (22), (23), (24) и (26) получаем

$$\Delta n(T) = \Delta n(\uparrow\uparrow, T) + \Delta n(\uparrow\downarrow, T) + \Delta n(\perp, T) \quad , \quad (27)$$

где

$$\Delta n(\uparrow\uparrow, T) = \frac{\alpha N P_s}{12} \frac{1}{(1 + \operatorname{ch} x_3)(\operatorname{ch} x_3 - \operatorname{sh} x_3)} \quad , \quad (28)$$

$$\Delta n(\uparrow, T) = \frac{\alpha N p_0^2}{12} \frac{1}{(1 + \operatorname{ch} x_4)(\operatorname{ch} x_4 - \operatorname{sh} x_4)}, \quad (29)$$

$$\Delta n(\downarrow, T) = \frac{\alpha N p_0^2}{3} \frac{1}{(1 + \operatorname{ch} x_5)(\operatorname{ch} x_5 - \operatorname{sh} x_5)}, \quad (30)$$

$$x_3 = \frac{v_K}{K} \left(\frac{Q_0 \Delta T}{T_K^2} + \frac{E P_5}{T} \right),$$

$$x_4 = \frac{v_K}{K} \left(\frac{Q_0 \Delta T}{T_K^2} - \frac{E P_5}{T} \right),$$

$$x_5 = \frac{1}{2} (x_3 + x_4).$$

Как видно из полученных формул, двулучепреломление состоит из нескольких составляющих. Наибольшая (центральная) из них определяется формулой (30). Она и определяет основной ход кривой $\Delta n(T)$. Выражения (28) и (29) дают добавочные составляющие. В случае слабых полей, когда можно пренебречь индуцированным двулучепреломлением, расстояние добавочных составляющих от центральной весьма мало и поэтому возможно их перекрытие. Это приводит к расширению полной кривой $\Delta n(T)$ и, следовательно, увеличивает размытие соответствующего фазового перехода. Сказанное качественно согласуется с экспериментальными данными, так как увеличение размытия двулучепреломления под действием поля наблюдалось, например, для монокристалла $Pb(2\pi, \sqrt{6})_3$ [27].

Аналогичным образом можно найти также светопропускание, которое теперь определяется формулами

$$j(\uparrow, T) = \frac{1}{2} \sin^2 \left\{ \frac{\pi \alpha N p_0^2 l}{12 \lambda} \frac{1}{(1 + \operatorname{ch} x_3)(\operatorname{ch} x_3 - \operatorname{sh} x_3)} \right\}, \quad (31)$$

$$j(\downarrow, T) = \frac{1}{2} \sin^2 \left\{ \frac{\pi \alpha N p_0^2 l}{12 \lambda} \frac{1}{(1 + \operatorname{ch} x_4)(\operatorname{ch} x_4 - \operatorname{sh} x_4)} \right\}, \quad (32)$$

$$j(L, \tau) = \frac{1}{2} \sin^2 \left\{ \frac{\pi \alpha N p_0^2 \ell}{3\lambda} \frac{1}{(1 + \cos x_s)(\cos x_s - \sin x_s)} \right\} \quad (33)$$

Кривые $j(\tau)$ также будут размыты ввиду перекрывания добавочных с центральной.

В случае поликристаллических образцов, где имеется множество различных направлений ориентации спонтанной поляризации, в приближении непрерывного спектра на основе работы [35] имеем

$$M(\tau) = \frac{1}{a} \ln \frac{1 + x_0}{1 + x_0 e^{-a}},$$

что дает

$$\Delta n(\tau) = \frac{\alpha N p_0^2}{a} \ln \frac{1 + x_0}{1 + x_0 e^{-a}}, \quad (34)$$

$$j(\tau) = \frac{1}{2} \sin^2 \left[\frac{\pi (\alpha N p_0^2)}{\lambda a} \ln \frac{1 + x_0}{1 + x_0 e^{-a}} \right]. \quad (35)$$

Если в поликристаллическом образце нет вполне хаотического распределения ОК по направлениям спонтанной поляризации, т.е. имеется некоторая текстура, описываемая функцией $F(\vartheta, \varphi)$, то согласно [35]

$$M(\tau) = 1 - \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{F(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}{1 + x_0 e^{a \cos \vartheta}}$$

$$\text{и} \quad \Delta n(\tau) = \alpha N p_0^2 \left[1 - \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{F(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}{1 + x_0 e^{a \cos \vartheta}} \right]^2 \quad (36)$$

$$j(\tau) = \frac{1}{2} \sin^2 \left\{ \frac{\pi (\alpha N p_0^2)}{\lambda} \left[1 - \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{F(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}{1 + x_0 e^{a \cos \vartheta}} \right]^2 \right\} \quad (37)$$

Из приведенных результатов видно, что в случае различных возможных направлений спонтанной поляризации полученные формулы весьма громоздки и анализ их возможен только путем численных расчетов. Однако общий результат заклю-

чается в том, что внешнее электрическое поле как в случае монокристаллов, так и в случае поликристаллов увеличивает степень размытия. Это вытекает из того, что в присутствии внешнего электрического поля уменьшается наклон кривой функции $M(T)$ вблизи РФП [35].

Наконец рассмотрим двулучепреломление и светопропускание в случае, когда одновременно учитывается взаимодействие ОК как между собой, так и с внешним электрическим полем. Если для простоты предположить, что спонтанная поляризация в ОК может быть ориентирована только по или против направления включения электрического поля E , тогда функция $M(T)$ находится из уравнения [12]

$$1 - M(T) = \frac{1}{1 + \exp\left\{A \frac{\Delta T}{T} (1 - m + m \cdot M(T)) \mp \frac{EP_2 V_k}{KT}\right\}}$$

где знак минус соответствует антипараллельной, а знак плюс - параллельной ориентации \vec{E} и \vec{P}_S . Для двулучепреломления и светопропускания получим

$$1 - \frac{V_{0n}}{n_p \sqrt{\epsilon}} = \frac{1}{1 + \exp\left\{A \frac{\Delta T}{T} (1 - m + m \frac{V_{0n}}{n_p \sqrt{\epsilon}}) \mp \frac{EP_2 V_k}{KT}\right\}} \quad (38)$$

$$1 - \frac{1}{n_p} \sqrt{\frac{A}{\pi \epsilon \alpha}} \arcsin^{1/2} \sqrt{2j} =$$

$$= \frac{1}{1 + \exp\left\{A \frac{\Delta T}{T} (1 - m + \frac{m}{n_p} \sqrt{\frac{A}{\pi \epsilon \alpha}} \arcsin^{1/2} \sqrt{2j}) \mp \frac{EP_2 V_k}{KT}\right\}} \quad (39)$$

Литература

1. Об. Размытые фазовые переходы, вып. I, 2.
ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1970.
2. W. Kinase, J. Kobayashi, Y. Yamada, Phys. Rev., 116,
348 (1959).
3. W. Kinase, Y. Ichibashi, S. Nyakubu, J. Phys. Soc.
Japan, 20, 1438 (1965).
4. W. N. Lawless, Phys. Rev., 138, 1751 (1965).
5. Л. Б. Мейснер, А. С. Сонин, ФТТ, 7, 3657 (1965).
6. А. С. Сонин, Л. Б. Мейснер, Изв. АН СССР, сер. физ.,
31, 1122 (1967).
7. А. А. Берехной, Автореферат канд. дисс., ИПАН СССР,
Л., 1969.
8. J. C. Burfoot, V. Sanvordenker, Proc. Intern. Meet.
on Ferroelectricity, 1, 424, Prague, 1966.
9. H. Diamond, J. Appl. Phys., 32, 909 (1961).
10. V. Sandvordenker, J. Amer. Ceram. Soc., 50, 261 (1967).
11. Б. Н. Ролов, В. В. Оркевич, Об. фазовые переходы в
сегнетоэлектриках, стр. 23, Изд-во "Зинатне",
Рига, 1971.
12. Б. Н. Ролов, В. В. Оркевич, Об. фазовые переходы в
сегнетоэлектриках, стр. 47, Изд-во "Зинатне",
Рига, 1971.
13. Б. Н. Ролов, Изв. АН Датв. ССР, сер. физ. и техн.
наук, 6, 24 (1967).
14. D. Meyerhofer, Phys. Rev., 112, 413 (1958).
15. W. J. Merz, Phys. Rev., 91, 513 (1953).
16. G. Shirane, R. Pepinsky, B. C. Frazer, Acta Cryst.,
2, 131 (1959).
17. J. Azoulay, Y. Grinberg, I. Pelah, E. Wiener, J. Phys.
Chem. Solids, 29, 843 (1968).
18. И. С. Желудев, В. В. Сидненко, С. И. Теплякова,
Кристаллография, 12, 604 (1967).
19. A. K. Johnston, J. M. Weingart, J. Opt. Soc. Am.,
52, 828 (1965).

20. Г.А.Смоленский, В.А.Боков, В.А.Исупов, Н.Н.Крайник, Р.Е.Пасынков, М.С.Шур, Сегнетоэлектрики и анти-сегнетоэлектрики, Л., Изд-во АН СССР, 1971.
21. R.Hofmann, S.H.Wemple, H.Grönicher, Proc. Second Intern.Meet.on Ferroelectricity, p.265, Kyoto, 1969.
22. R.Hofmann, Ph.D.Thesis, ETH, No.4009, Zürich, 1968.
23. В.Л.Инденбом, М.А.Чернышова, Кристаллография, 2, 526 (1957).
24. О.Г.Блох, Л.В.Луцив-Шумский, Кристаллография, 12, 455 (1967).
25. В.А.Боков, И.Е.Мильникова, ФТТ, 3, 2728 (1960).
26. А.А.Бережной, В.Н.Бухман, Л.Т.Кудинова, И.Е.Мильникова, ФТТ, 10, 255 (1968).
27. Y.Yokomizo, S.Nomura, Proc.Second Intern. Meet. on Ferroelectricity, p.150, Kyoto, 1969.
28. S.Nomura, T.Takehashi, Y.Yokomizo, J. Phys. Soc. Japan, 27, 262 (1969).
29. А.М.Борбат, Оптические измерения, Изд-во "Техника", Киев, 1967.
30. В.Я.Фрицберг, Б.Н.Ролов, Изв.АН СССР, сер. физ., 28, 649 (1964).
31. В.Жданок, Дипломная работа, ЛГУ им. П.Стучки, Рига, 1970.
32. Б.Н.Ролов, ФТТ, 10, 3441 (1968).
33. Б.Н.Ролов, Изв.АН СССР, сер.физ., 33, 227 (1969).
34. Б.Н.Ролов, Изв.АН Латв.ССР, сер.физ. и техн. наук, 1, 40 (1969).
35. Б.Н.Ролов, Сб. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках, стр.37, Изд-во "Зинатне", Рига, 1971.

Ю.И.Рябых, Б.Н.Ролов

ПОВЕДЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ
ТИПА ПЕРОВСИТА В ОБЛАСТИ РАЗРЫТОГО ФАЗОВОГО
ПЕРЕХОДА

Исследование теплопроводности сегнетоэлектрических материалов представляет большой теоретический и практический интерес. Этот вопрос стал особенно актуальным после работ [1-7], в которых сегнетоэлектричество тесно связывается с динамической теорией кристаллической решетки.

Экспериментальное определение теплопроводности сегнетоэлектриков встречает значительные трудности. Исследуемые образцы в зависимости от способа приготовления, от степени "старения" и методики измерений, часто дают противоречивые результаты. Это особенно касается области температур в окрестности точки сегнетоэлектрического фазового перехода. Ввиду этого теплопроводность сегнетоэлектриков изучена еще недостаточно для того, чтобы можно было говорить о каких-то общих закономерностях [8]. Имеются экспериментальные данные только для фосфатов и некоторых перовскитов. В дальнейшем в данной работе будут обсуждаться только вопросы, касающиеся теплопроводности перовскита.

Экспериментальные данные для теплопроводности сегнетоэлектриков со структурой типа перовскита относятся главным образом к $BaTiO_3$ или к твердым растворам на его основе [9-17]. Данные, полученные разными авторами существенно расходятся. Так на поликристаллических образ-

цах $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ и некоторых твердых растворов на основе $BaTiO_3$ кривая температурной зависимости коэффициента теплопроводности $\kappa(T)$ монотонно (с разной скоростью в разных работах) убывает с ростом температуры, испытывая небольшой всплеск (максимум) вблизи температуры фазового перехода [10-13, 15]. При этом зависимость $\kappa(T)$ при достаточно высоких температурах во всех работах как правило существенно отличается от закона Зигена, выполняющегося для твердых диэлектриков. У монокристаллов $BaTiO_3$ по одним данным [17] при фазовом переходе вообще нет никаких аномалий, тогда как согласно другим исследованиям [14], в точке Кюри и при низкотемпературных фазовых переходах теплопроводность проходит через минимум. Последний результат получил объяснение в работах [14, 18] и частично подтверждался результатами [19].

Таким образом отвлекаясь от конкретных сегнетозлектриков налицо три возможности поведения температурной зависимости теплопроводности вблизи точки фазового перехода: максимум, отсутствие аномалии и минимум. Если наблюдается аномалия теплопроводности, то она, как правило, простирается на некотором интервале температур, т.е. по существу имеется размытый фазовый переход. Кроме общего характера зависимости $\kappa(T)$, приведенные в разных работах, отличаются также численными значениями коэффициента теплопроводности. По-видимому, нельзя отрицать, что определенную роль на характер поведения и величину $\kappa(T)$ может играть целый ряд факторов: технология изготовления, качество образцов, принципы методики измерения и т. д. Однако при соблюдении некоторых разумно выбранных стандартных условий характер поведения и величина теплопроводности в основном определяется причинами, определяющими сущность теплопроводности. В этом плане естественно возникает необходимость исследования тех многообразий, которые допускаются определенными модельными представлениями, не нарушая внутреннюю согласованность основных предположений. Проблема теплопроводности сегнетозлектри-

ков типа перовскита, как и сегнетоэлектриков вообще, весьма слабо разработана. В работах [20-27] впервые предпринималась попытка объяснить поведение аномальной части теплопроводности на основе так называемой модели областей Кенцига (МОК).

В предлагаемой работе рассматривается теоретическое исследование поведения коэффициента теплопроводности в перовскитах, обобщая и далее развивая идеи МОК, высказанные в работах [21-22]. Учитываются два фактора, влияющие на теплопроводность сегнетоэлектрика: изменение концентрации фаз с различными коэффициентами теплопроводности и дополнительное рассеяние фононов на межфазных поверхностях областей Кенцига (ОК). Оценивается влияние эффекта взаимодействия ОК, а также присутствие внешнего электрического поля.

Рассмотрим размытый фазовый переход (РФП) первого рода, основываясь на представлениях модели областей Кенцига (МОК) [23, 24]. Выясним факторы, влияющие на температурную зависимость поведения теплопроводности вблизи фазового перехода. Так как различные фазы (сегнетоэлектрическая и параэлектрическая) обладают различными коэффициентами теплопроводности, то изменение концентрации зародышей новой фазы ведет к изменению теплопроводности всего кристалла. Далее, поскольку, находясь в различных фазах области Кенцига (ОК), вообще говоря, обладают различными плотностями и структурой, то естественно ожидать дополнительное рассеяние фононов на межфазных поверхностях. На этот фактор было указано в работах [20-22].

Для рассмотрения влияния изменения концентрации фаз с температурой вблизи РФП воспользуемся следующей упрощенной моделью. В общем случае зародыши новой фазы, т.е. ОК, случайным образом распределены внутри старой фазы. В первом приближении можно отвлечься от неравномерного распределения и считать, что ОК новой фазы регулярно и равномерно распределены внутри старой фазы. Для простоты также предполагается, что все ОК примерно одинакового объема V_k и имеют сферическую форму. Тогда сущность рассматриваемой

модели состоит в следующем: с ростом температуры нарастает концентрация зародышей новой фазы, что приводит к уменьшению расстояния между ними. Очевидно, подобное рассмотрение справедливо только в определенных границах. Вблизи точки фазового перехода T_K , где функция включения $L(T_K) = 1/2$, влияние ОК друг на друга уже достаточно велико, и они уже не представляют собой сферы. Поэтому при $L(T) > 1/2$, что соответствует области температур выше точки K ри, необходимо изменение модели. Проще всего это сделать, предполагая, что при $T > T_K$ фазы меняются местами: фаза, которая при $T < T_K$ считалась старой, при $T > T_K$ будет считаться новой и наоборот. Такое обобщение модели приводит к следующему поведению рассматриваемой системы: нагревая систему до точки $T = T_K$ концентрация зародышей новой фазы возрастает, а потом, проходя через точку $T = T_K$ и учитывая перенумерацию фаз, уменьшается. Расчет теплопроводности в такой системе очевидно сводится к расчету теплопроводности в системе с заданным распределением неоднородностей, объемная концентрация которых существенно изменяется с температурой. Для этой цели можно использовать обобщение методики расчета теплопроводности в гетерофазных системах [25].

Поскольку ОК распределены однородно, их можно считать помещенными в узлах кубической решетки с ребром a , зависящим от температуры T . Выделим элементарный куб с объемом a^3 и рассмотрим его $1/8$ часть. Все такие участки (рис. 1) совершенно равноценны с точки зрения распространения тепла и поэтому достаточно рассмотреть одну из них. Предположим, что тепло распространяется перпенди-

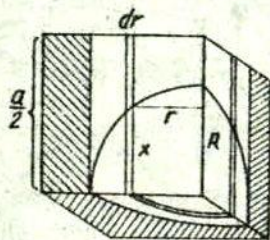


Рис. 1. К расчету теплопроводности двухфазной системы.

кулярно грани куба. Это не нарушает общности выводов так как модель потом усредняется. Предположим также, что изо-термы в процессе теплопроводности расположены в плоскости, перпендикулярной направлению распространению тепла. Это имеет место, если коэффициенты теплопроводности α_1 и α_2 обеих чистых фаз мало отличаются друг от друга. В случае сегнетовэлектриков это действительно выполняется. Так, например, для BaTiO_3 по данным [15] разница между α_1 и α_2 составляет примерно $5 \cdot 10^{-5}$ кал·см⁻¹·сек⁻¹·град⁻¹, что составляет около 1,4% от значения коэффициента теплопроводности чистых фаз.

Разделим условно куб на две зоны. Первая зона, в которой тепло распространяется в чистой фазе имеет коэффициент теплопроводности α_1 . Для случая $L(T) < 1/2$ это будет сегнетовэлектрическая фаза. Вторая зона смешанная. Выделим в ней цилиндрический слой толщиной от r до $r + dr$. Коэффициент теплопроводности α_r такого слоя вычисляется по формуле [25]

$$\frac{1}{\alpha_r} = \frac{\chi}{\frac{a}{2} \cdot \alpha_2} + \frac{\frac{a}{2} - \chi}{\frac{a}{2} \cdot \alpha_1} = \left[\frac{\alpha_1}{\frac{2\chi}{a}(\frac{\alpha_1}{\alpha_2} - 1) + 1} \right]^{-1} \quad (I)$$

где α_2 - коэффициент теплопроводности второй фазы. Обозначая

$$q_{12} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} - 1,$$

вместо формулы (I) имеем

$$\alpha_r = \frac{\alpha_1}{\frac{2\chi q_{12}}{a} + 1} \quad (2)$$

Поток тепла Q через рассматриваемый куб равен сумме потоков Q_1 и Q_2 через первую и вторую зону соответственно, где

$$Q_1 = -\alpha_1 \frac{S_1}{\Delta l_1} = -\alpha_1 \frac{(\frac{a^2}{4} - \frac{\pi R^2}{4})}{\frac{a}{2}} = -\frac{\alpha_1}{2} \left(a - \frac{\pi R^2}{a} \right), \quad (3)$$

$$Q_2 = \int_0^R dQ_2 = -\frac{\pi \kappa_1}{a} \int_0^R \frac{r dr}{\frac{2\kappa q_{12}}{a} + 1} \quad (4)$$

С другой стороны, по определению

$$Q = Q_1 + Q_2 = -\kappa \frac{a^2/4}{a/2} = -\frac{a\kappa}{2}, \quad (5)$$

где κ - искомый коэффициент теплопроводности гетерогенной системы, обусловленной изменением концентрации фаз при РФП. Учитывая формулы (3), (4) и (5), получаем

$$\kappa = \kappa_1 \left(1 - \frac{\pi R^2}{a^2}\right) + \frac{2\pi \kappa_1}{a^2} \int_0^R \frac{r dr}{\frac{2\kappa q_{12}}{a} + 1}$$

что после интегрирования дает

$$\kappa_n = \kappa_1 \left(1 - \frac{\pi R^2}{a^2}\right) + \frac{\pi R \kappa_1}{a q_{12}} \left\{1 - \frac{a}{2Rq_{12}} \ln \left|1 + \frac{2Rq_{12}}{a}\right|\right\} \quad (6)$$

Назовем полученную величину κ_n нормальной частью коэффициента теплопроводности в отличие от аномальной части κ_a , связанной с рассеянием фононов на межфазной поверхности.

Как видно из (6), температурное изменение κ_n определяется температурной зависимостью ребра a , которую можно связать с функцией включения $L(T)$ следующим образом

$$L(T) = \frac{v_k}{a^3}, \quad a = \sqrt[3]{\frac{v_k}{L(T)}} \quad (7)$$

в случае $L(T) < 1/2$ и

$$L(T) = \frac{a^3 - v_k}{a^3}, \quad a = \sqrt[3]{\frac{v_k}{1 - L(T)}} \quad (8)$$

Кроме того следует учесть соотношение

$$R = \sqrt[3]{\frac{3v_k}{4\pi}} \quad (9)$$

Используя выражения (7), (8) и (9), вместо (6) получим

$$\begin{aligned} \kappa_n = \kappa_1 \left(1 - \pi \sqrt{\frac{9L^2}{16\pi^2}} \right) + \\ + \frac{\pi \kappa_1}{q_{12}} \sqrt{\frac{3L}{4\pi}} \left\{ 1 - \frac{1}{2q_{12} \sqrt{\frac{3L}{4\pi}}} \ln \left| 1 + 2q_{12} \sqrt{\frac{3L}{4\pi}} \right| \right\} \quad (10) \end{aligned}$$

для $L < 1/2$ (ниже точки Кюри) и

$$\begin{aligned} \kappa_n = \kappa_2 \left(1 - \pi \sqrt{\frac{9(1-L)^2}{16\pi^2}} \right) + \\ + \frac{\pi \kappa_2}{q_{21}} \sqrt{\frac{3(1-L)}{4\pi}} \left\{ 1 - \frac{1}{2q_{21} \sqrt{\frac{3(1-L)}{4\pi}}} \ln \left| 1 + 2q_{21} \sqrt{\frac{3(1-L)}{4\pi}} \right| \right\} \quad (11) \end{aligned}$$

для $L > 1/2$ (выше точки Кюри), где

$$q_{21} = \frac{\kappa_2}{\kappa_1} - 1.$$

В случае сегнетоэлектрика BaTiO_3 по данным работы [15] $\kappa_1 = 3,475 \cdot 10^{-3} \text{ кал} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$; $\kappa_2 = 3,525 \cdot 10^{-3} \text{ кал} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, что дает $q_{12} = -1,4 \cdot 10^{-5}$ и $q_{21} = 1,5 \cdot 10^5$.

Таким образом, согласно формулам (10) и (11) теплопроводность κ_n в конечном счете определяется характером поведения функции включения $L(T)$. В случае невзаимодействующих ОК эта функция имеет вид [23]

$$L(T) = \frac{1}{1 + \exp \left\{ \frac{Q_0 V_n \Delta T}{k T_K T} \right\}} \quad (12)$$

где $\Delta T = T_K - T$, а Q_0 - энергия деполаризации единицы объема. Если рассматривать, например, BaTiO_3 ($Q_0 = 5 \cdot 10^7 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-3}$, $T_K \approx 393^\circ \text{K}$) и учитывая также вышеприведенные численные значения для κ_1 , κ_2 , q_{12} и q_{21} , то вычисленная по формулам (10) и (11) теплопроводность κ_n имеет зависимость, приведенную на рис.2. Видно, что κ_n в области РФН монотонно изменяется от значения κ_1 и κ_2 , соответствующих

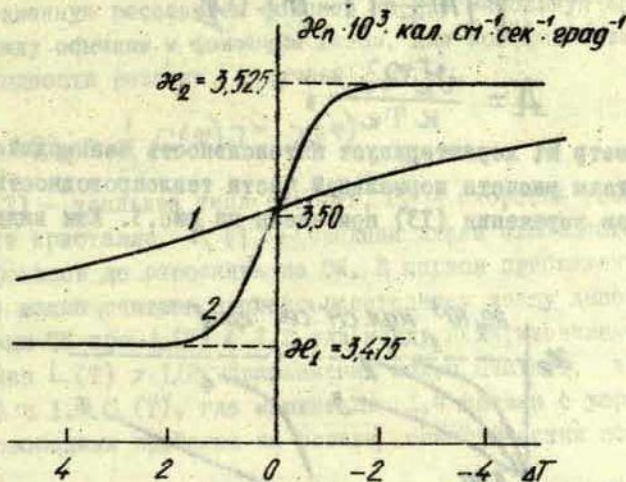


Рис.2. Температурная зависимость нормальной части коэффициента теплопроводности κ_n без учета взаимодействия ОК при разных значениях v_k^v : 1 - $v_k^v = 10^{-19}$ см³; 2 - $v_k^v = 10^{-18}$ см³.

для чистых фаз. Быстрота перехода от значения κ_1 к значению κ_2 существенно зависит от среднего объема v_k^v отдельного ОК.

Для учета взаимодействия ОК можно воспользоваться результатом работы [26], где учитывается как взаимодействие ОК между собой, характеризуемое параметром m , так и с внешним полем. Последний вид взаимодействия описывается безразмерным параметром

$$a = \frac{E P_3 v_k}{k T_k},$$

где E - напряженность электрического поля, P_3 - спонтанная поляризация вблизи точки фазового перехода. Функция включения $L(T)$ при таком подходе определяется трансцендентным уравнением [26]

$$L(\tau) = \frac{1}{1 + \exp\left\{A \frac{\Delta T}{T} (1 - mL(\tau))\right\}}, \quad (13)$$

где

$$A = \frac{v_k Q_0}{k T_k},$$

а параметр M характеризует интенсивность взаимодействия. Результаты расчета нормальной части теплопроводности α_n с учетом выражения (13) приведены на рис. 3. Как видно

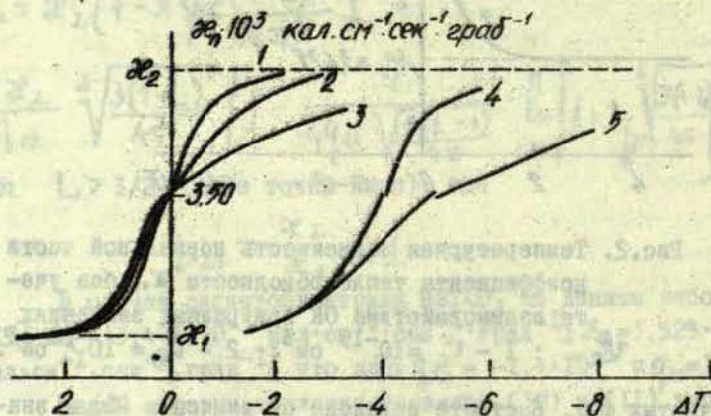


Рис. 3. Температурная зависимость нормальной части коэффициента теплопроводности α_n с учетом взаимодействия ОК при $v_k = 10^{-18} \text{ см}^3$ и разных значениях m и α : 1 - $m = \alpha = 0$; 2 - $m = 0,5$, $\alpha = 0$; 3 - $m = 1,0$, $\alpha = 0$; 4 - $m = 0$, $\alpha = 10$; 5 - $m = 0,5$, $\alpha = 10$.

процесс взаимодействия ОК между собой в отсутствие внешнего электрического поля приводит к замедлению фазового перехода выше точки Кюри. Наличие внешнего электрического поля вызывает смещение кривых вправо, что связано со

смещением точки Кюри в присутствии поля.

Далее рассмотрим аномальную часть теплопроводности, обусловленную рассеянием фононов на ОК. Используя аномалию между обычным и фононным газом, для коэффициента теплопроводности решётки, получаем [27]

$$\kappa_a = \frac{1}{3} C(T) v_L \lambda(T), \quad (14)$$

где $C(T)$ - удельная теплоемкость, v_L - скорость ультразвука в кристалле, $\lambda(T)$ - средняя длина свободного пробега фононов до рассеяния на ОК. В первом приближении $\lambda(T)$ можно считать средним расстоянием между деполяризованными ОК при $L(T) < 1/2$ или между поляризованными ОК в случае $L(T) > 1/2$. Приблизительно можно считать, что $\lambda(T) \approx 1,4 a(T)$, где множитель 1,4 связан с усреднением свободных пробегов на основе геометрических соображений.

Теплоемкость, входящая в формулу (14) может быть представлена в виде

$$C(T) = C_0 + C_a(T), \quad (15)$$

где C_0 - некоторый фон или нормальная часть теплоемкости, а $C_a(T)$ - аномальная часть теплоемкости, связанная с фазовым переходом. Согласно МОК, не учитывая взаимодействие, [23]

$$C_a(T) = \frac{Q_0 v_k^2}{2kT_k^2} \frac{1}{1 + \text{ch} \left\{ \frac{Q_0 v_k \Delta T}{kT_k T} \right\}}. \quad (16)$$

В литературе неоднократно высказывалось мнение, что аномальное поведение теплопроводности вблизи точки фазового перехода в основном обусловлено аномальной теплоемкостью [10-12, 15]. Поэтому для упрощения дальнейших расчетов и выяснения основных закономерностей рассматриваемой модели предположим, что в пределах интересующего нас температурного интервала C_0 и v_L можно считать постоянными, хотя точные измерения показывают, что v_L имеет минимум вблизи точки фазового перехода [28].

Используя формулы (14), (15) и (16), а также вышеупомянутые предположения, имеем

$$\alpha_a(\tau) = \frac{1,4}{3} v_L \sqrt[3]{\frac{v_k}{L(\tau)}} \{c_0 + c_a(\tau)\} \quad (17)$$

при $L(\tau) < 1/2$ и

$$\alpha_a(\tau) = \frac{1,4}{3} v_L \sqrt[3]{\frac{v_k}{1-L(\tau)}} \{c_0 + c_a(\tau)\} \quad (18)$$

при $L(\tau) > 1/2$. Полученные формулы (17) и (18) применимы также в случае взаимодействия ОК как между собой, так и с внешним электрическим полем, если только учесть, что $L(\tau)$ тогда определяется из трансцендентного уравнения (13) и

$$c_a(\tau) = Q_0 \frac{dL(\tau)}{d\tau}.$$

Поскольку α_n и α_a представляют собой коэффициенты теплопроводности, обусловленные разными механизмами рассеяния фононов, то общий коэффициент α определяется выражением

$$\alpha = \frac{\alpha_n \alpha_a}{\alpha_n + \alpha_a}$$

с учетом формул (10), (11), (17) и (18). Для интерпретации полученных результатов воспользуемся численными данными BaTiO_3 , для которого $v_L = 4,375 \cdot 10^5$ см/сек [28] (берется значение скорости, соответствующее сегнетофазе). На рис. 4 приведены графические результаты при $v_k = 10^{-18}$ см³ и $v_k = 10^{-19}$ см³ в отсутствие взаимодействия ОК. Аналогичным образом можно вычислить α с учетом взаимодействия ОК между собой и с внешним электрическим полем (рис. 5 и 6).

Как видно из полученных результатов температурная зависимость полного коэффициента теплопроводности α в рассматриваемой модели существенно зависит от среднего объема ОК. При малых значениях v_k (порядка 10^{-19} см³) наблюдается минимум кривой $\alpha(\tau)$. При значениях $v_k \approx 10^{-18}$ см³ кривая $\alpha(\tau)$ имеет локальный максимум по

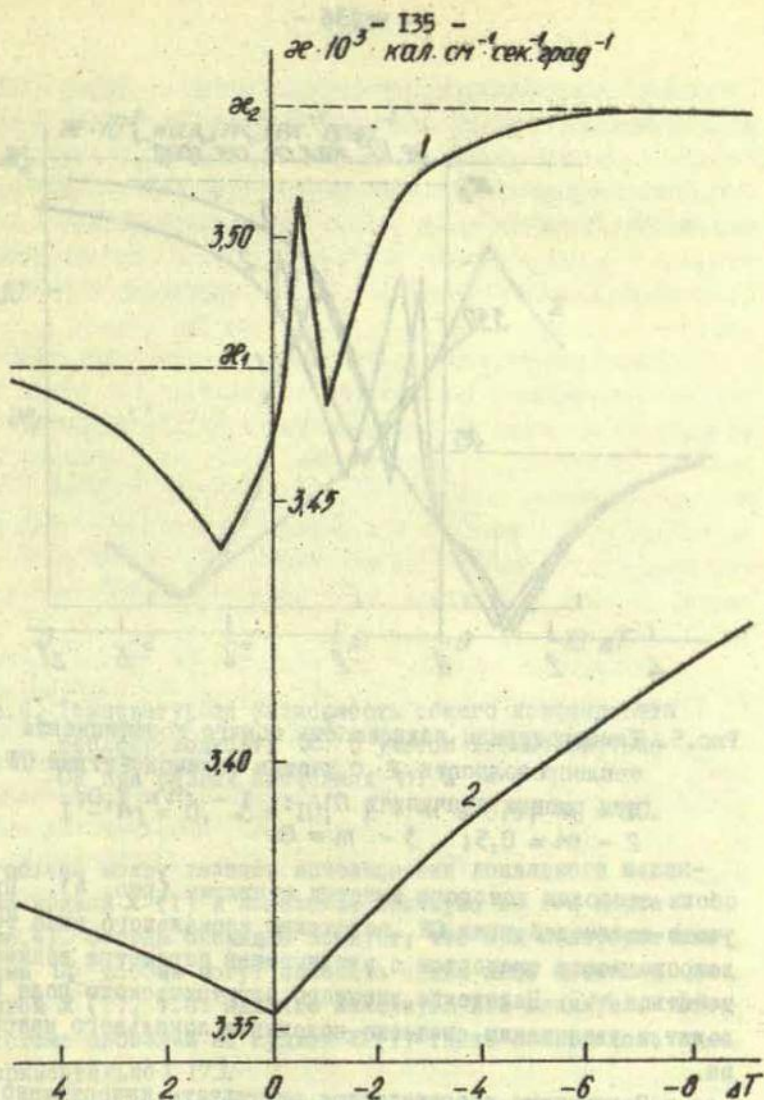


Рис.4. Температурная зависимость общего коэффициента теплопроводности κ при разных значениях ν_{κ} :
 1 - $\nu_{\kappa} = 10^{-18} \text{ см}^3$; 2 - $\nu_{\kappa} = 10^{-19} \text{ см}^3$.

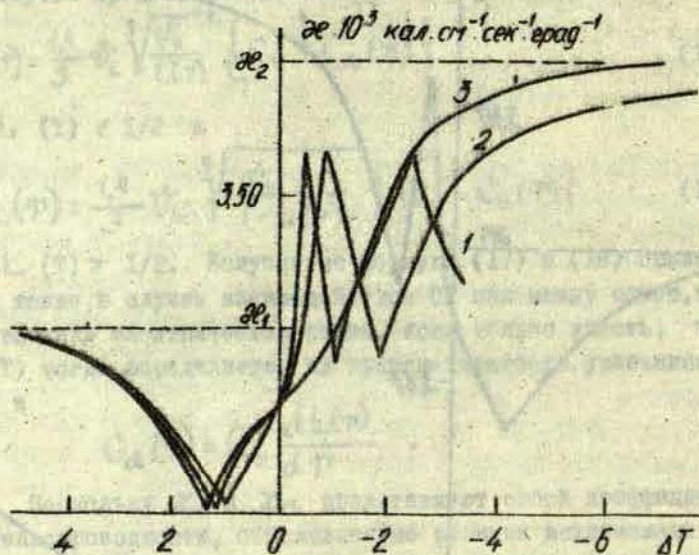


Рис.5. Температурная зависимость общего коэффициента теплопроводности κ с учетом взаимодействия ОК при разных значениях m : 1 - $m = 1,0$; 2 - $m = 0,5$; 3 - $m = 0$.

обойм сторонам которого имеется минимумы (рис. 4). При учете взаимодействия ОК, положение аномального пика теплопроводности смещается с увеличением параметра взаимодействия m . Наложение внешнего электрического поля приводит к увеличению смещения положения локального максимума.

Полученные теоретические результаты качественно полностью совпадают с экспериментально наблюдаемой картиной. В теории также как в экспериментах наблюдаются два случая поведения $\kappa(T)$ в области РФП: наличие локального максимума [10-13, 15] или минимума [14]. Характер кривой определяется величиной среднего объема ОК. Изменение это-

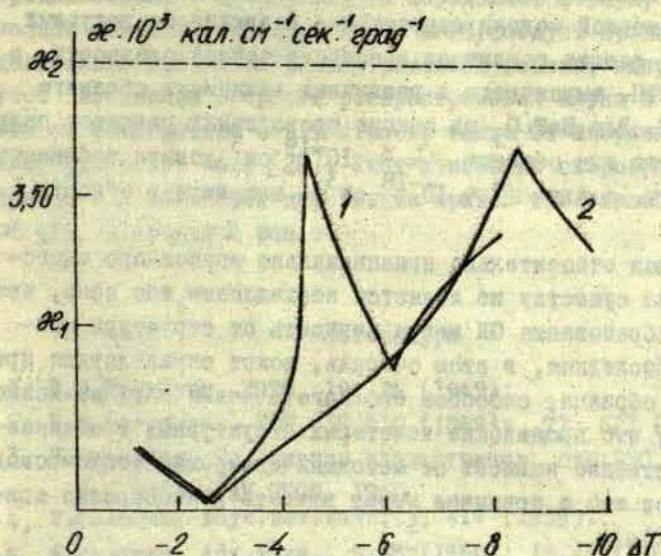


Рис.6. Температурная зависимость общего коэффициента теплопроводности κ с учетом взаимодействия ОК при разных значениях m и α :

1 - $m = 0$, $\alpha = 10$; 2 - $m = 0,5$; $\alpha = 10$.

го объема может вызвать исчезновение локального максимума кривой $\kappa(T)$ и появление минимума на его месте (рис.4). Отсюда очевидно следует, что при некотором значении v_k вообще могут исчезать какие-либо аномалии на кривой $\kappa(T)$, т.е. наличие максимума или минимума. Отсутствие аномалий на кривой $\kappa(T)$ также наблюдалось экспериментально [17].

Интересно также отметить, что в случае наличия локального максимума вблизи РФП кривая $\kappa(T)$ перед тем, как выйти на этот максимум, проходит сначала через минимум. Это также наблюдалось экспериментально (см., например, [15]).

Из вышесказанного можно сделать вывод, что в рамках рассматриваемой модели структурные различия исследуемых образцов, дающие различное поведение теплопроводности в области РФП, выражаются в различных величинах среднего объема ОК. Для BaTiO_3 на основе проведенных расчетов получается, что для объемов $V_k \leq 10^{-19} \text{ см}^3$ должен наблюдаться минимум, а для $V_k \gg 10^{-18} \text{ см}^3$ - максимум в области РФП.

Вывод относительно принципиально возможного многообразия по существу не является неожиданным, ибо ясно, что условия образования ОК могут зависеть от структуры кристалла. Последняя, в свою очередь, может определяться предисторией образца, способом его изготовления и т. д. Возможно также, что проявление некоторых структурных особенностей существенно зависит от методики измерения теплопроводности. Все это в принципе может вызвать разнообразие кривых $\kappa(T)$.

Остановимся теперь более подробно на случае максимума теплопроводности в области РФП. Сравнение с экспериментальными данными [10, 12, 13, 15] показывает, что проведенное теоретическое рассмотрение имеет главным образом качественный характер. Далее, из более подробного анализа становится ясно, что учтенные факторы, по-видимому, являются лишь частью причин, вызывающих аномалию теплопроводности при РФП. Действительно, вычисленный общий коэффициент теплопроводности κ не может превышать значение κ_n , в то время как в эксперименте наблюдаются максимумы, превышающие теплопроводность чистых фаз вне области РФП. По-видимому при РФП действуют некоторые дополнительные факторы, неучтенные в рассматриваемой упрощенной модели.

Таким образом в заключение следует отметить, что, несмотря на качественно правильную картину, объясняющую возможность многообразия поведения кривой $\kappa(T)$, вопрос о теплопроводности в области РФП требует дальнейшей разработки. В частности, это касается выяснения независимости обоих рассмотренных механизмов рассеяния фононов, так как

предположение о независимости определяет формулу расчета полной теплопроводности. Кроме того, следует провести дальнейшие уточнения рассматриваемой модели, например, учет изменения скорости распространения звука в области РФП от температуры и в частности также от напряженности электрического поля [28]. Учет изменения скорости должен привести к некоторой деформации кривой теплопроводности $\kappa(T)$, полученной ранее.

Литература

1. В.Л.Гинзбург, ЖЭФ, 19, 36 (1949).
2. В.Л.Гинзбург, УФН, 38, 430 (1949); 77, 621 (1962).
3. П.Андерсон, Сб. Физика диэлектриков, стр.290.
М., Изд-во АН СССР, 1960.
4. W.Cochran, Phys.Rev.Lett., 3, 412 (1959).
5. W.Cochran, Adv.Phys., 9, 387(1960); 10, 401(1961).
6. В.Г.Вакс, ЖЭФ, 54, 910 (1968).
7. Б.Я.Балагуров, В.Г.Вакс, ЖЭФ, 57, 1646 (1969).
8. Г.А.Смоленский, В.А.Боков, В.А.Исупов, Н.Н.Крайник, Р.Е.Пасмыков, М.С.Шур, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., Изд-во "Наука", 1971.
9. S.S.Bollard, K.A.Mc Carthy, Phys. Rev., 90,
375 (1963).
10. J.Yoshida, S.Nomura, S.Sawada, J. Phys. Soc. Japan,
13, 1550 (1958).
11. J.Yoshida, J.Phys.Soc.Japan, 15, 2211 (1960).
12. Ф.Ф.Коджеспиров, ФТТ, 3, 781 (1961).
13. D.D.Glower, D.C.Wallace, J. Phys. Soc. Japan,
18, 679 (1963).
14. A.J.Mante, J. Volger, Phys. Lett., 24A, 139 (1967).
15. Е.Н.Димарова, Ю.М.Поплавко, Изв. АН СССР, сер. физ.,
29, 985 (1965); 31, 1842 (1967).
16. Л.М.Александрова, Н.В.Горбоконь, Е.Н.Димарова,
Тезисы докл. VII научн.конф. по сегнетоэлектричеству, стр.77, Воронеж, 1970.

17. Y. Suetune, J. Phys. Soc. Japan, 20, 174 (1965).
18. M. Inoue, J. Phys. Soc. Japan, 25, 288 (1968).
19. E. F. Steigmeier, Phys. Rev., 168, 523 (1968).
20. О. В. Думбрайс, Дипломная работа, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1965.
21. Б. Н. Ролов, О. В. Думбрайс, Изв. АН СССР, сер. физ., 31, 1051 (1967).
22. B. N. Rolov, Proc. Internat. Meeting on Ferroelectricity, vol. 1, p. 154, Prague, 1966.
23. В. Я. Фрицберг, Б. Н. Ролов, Изв. АН СССР, сер. физ., 28, 649 (1964).
24. В. Я. Фрицберг, Б. Н. Ролов, Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 1019 (1965).
25. А. Миснар, Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. М., Изд-во "Мир", 1968.
26. Б. Н. Ролов, В. В. Юревич, Сб. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках, стр. 47, Изд-во "Зинатне", Рига, 1971.
27. Дж. Драбл, Г. Голдсмит, Теплопроводность полупроводников, М., Изд-во ИЛ, 1963.
28. И. Т. Перро, Г. Ж. Гринвальд, В. Я. Фрицберг, Сб. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках, стр. 97, Изд-во "Зинатне", Рига, 1971.

В.Э.Оркевич, Б.Н.Ролов

ТЕРМОДИНАМИКА СЕГНЕТОПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Открытие сегнетоэлектрических свойств в полупроводниковом соединении Sb_2S_3 [1] дало начало широкому экспериментальному исследованию различных его параметров [2-5] в области фазового перехода (ФП) и ряду теоретических работ [6-8]. Получение сегнетополупроводниковых твердых растворов [9] вызывает необходимость рассмотрения физических свойств этих веществ в зависимости от концентрации примеси. Учитывая [6, 10] и ограничиваясь второй степенью разложения по концентрации примеси, термодинамический потенциал в случае ФП второго рода можно представить в виде

$$\Phi = \Phi_0 + (\alpha_1 + \alpha_2 x + \alpha_3 x^2) p^2 + \frac{\beta}{2} p^4 + n(x) E_g(x), \quad (1)$$

где α и β - известные коэффициенты разложения термодинамического потенциала, α_1 и α_2 - постоянные, описывающие зависимость коэффициента α от концентрации примеси, $n(x)$ - концентрация неравновесных носителей, обуславливающих фотопроводимость, $E_g(x)$ - ширина запрещенной зоны.

Предположим, что

$$n(x) = n_0 + n_1 x + n_2 x^2, \quad E_g(x) = E_{g0} + E_{g1} x + E_{g2} x^2 + (\alpha_1 + \alpha_2 x + \alpha_3 x^2) p^2, \quad (2)$$

где n_1 и n_2 , E_{g1} и E_{g2} , α_1 и α_2 - величины, описывающие концентрационную зависимость неравновесных носителей, ширины запрещенной зоны в точке ФП и коэффициента α .

Вводя обозначение

$$\Phi_0 = \Phi_0' + n_0 E_{g_0} + (n_1 E_{g_1} + n_2 E_{g_2})x + (n_3 E_{g_3} + n_4 E_{g_4} + n_5 E_{g_5})x^2,$$

термодинамический потенциал приводится к виду

$$\Phi = \Phi_0 + (A_0 + A_1 x + A_2 x^2) \rho^2 + \frac{\beta}{2} \rho^4 + \dots \quad (3)$$

где

$$A_0 = \mathcal{L} + \alpha_0 n_0, \quad A_1 = \mathcal{L}_1 + \alpha_1 n_1 + \alpha_1 n_0, \quad A_2 = \mathcal{L}_2 + \alpha_2 n_2 + \alpha_1 n_1 + \alpha_2 n_0.$$

Тогда с учетом условия устойчивости термодинамического потенциала квадрат поляризации ρ^2 в общем случае может быть представлен в виде

$$\rho^2(x) = \rho^2(0) \left[1 + \frac{A_1}{A_0} x + \frac{A_2}{A_0} x^2 \right], \quad (4)$$

где $\rho^2(0)$ — поляризация при нулевой концентрации, представляемая следующим выражением

$$\rho^2(0) = - \frac{A_0}{\beta}, \quad (5)$$

откуда можно получить зависимость температуры ФП от концентрации примеси. Предполагая, что

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_0 (T - T_K),$$

где T_K — температура ФП в случае отсутствия неравновесных носителей, получаем

$$\theta(x) = \theta(0) - \frac{A_1}{\mathcal{L}_0} x - \frac{A_2}{\mathcal{L}_0} x^2. \quad (6)$$

Температура ФП в случае нулевой концентрации примеси имеет вид

$$\theta(0) = T_K - \frac{\alpha_0 n_0}{\mathcal{L}_0}.$$

Следовательно, сдвиг температуры ФП в сегнетополупроводниковых твердых растворах происходит как за счет изменения концентрации неравновесных носителей, так и за счет изменения концентрации примеси и выражается следующей

$$\Delta \theta(x) = \frac{\alpha_0 n_0}{\mathcal{L}_0} + \frac{A_1}{\mathcal{L}_0} x + \frac{A_2}{\mathcal{L}_0} x^2. \quad (7)$$

Неизвестные коэффициенты, характеризующие зависимость от концентрации, могут быть определены из кривых поведения $R^2(x)$ и $\theta(x)$, а также путем исследования аномалий ширины запрещенной зоны в области ФП. Учитывая аналитическое выражение $E_g(x)$ (2), имеем

$$\Delta \left(\frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_p = (\alpha_0 + \alpha_1 x + \alpha_2 x^2) \frac{\alpha_0}{\beta} \quad (8)$$

Используя термодинамические соотношения, выражение (8) можно привести к виду

$$\Delta \left(\frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta C(0)}{\alpha_0 \theta(0)} (\alpha_0 + \alpha_1 x + \alpha_2 x^2), \quad (9)$$

где $\Delta C(0)$ - скачок теплоемкости при нулевой концентрации примеси. Учитывая (8) или (9), можно найти коэффициенты, характеризующие влияние концентрации примеси на величину электрон-фононной связи. Для определения коэффициентов зависимости концентрации неравновесных носителей от концентрации примеси, соотношение (9) представим в виде

$$\Delta \left(\frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta C(x)}{\alpha_0} \left\{ \frac{\alpha_0}{\theta(0)} + \left[\frac{\alpha_1}{\theta(0)} + \frac{A_1 \alpha_1}{\alpha_0 \theta^2(0)} \right] x + \left[\frac{\alpha_2}{\theta(0)} + \frac{\alpha_1 A_1}{\alpha_0 \theta^2(0)} + \frac{\alpha_0 A_2 \theta(0) + A_1^2}{\alpha_0^2 \theta^3(0)} \alpha_2 \right] x^2 \right\} \quad (10)$$

Кроме того коэффициенты n_1 и n_2 можно оценить из данных по термостимулированному току [II]

$$n(x) = \frac{Q}{q v G} \quad G = \frac{j_{\text{тп}}}{f v q},$$

где Q - общий заряд, определяемый интегрированием кривой термостимулированного тока, v - объем кристалла, q - элементарный заряд, G - фотоэлектрический выход, зависящий от отношения фототока с интенсивности света $\frac{j_{\text{тп}}}{f}$, т.е. от наклона люксамперной характеристики.

Аналогично (8) можно получить зависимость изменения ширины запрещенной зоны от давления:

$$\Delta \left(\frac{\partial E_g}{\partial p} \right)_T = -(\alpha_0 + \alpha_1 x + \alpha_2 x^2) \frac{\alpha_0}{\beta} \frac{d}{dp} \theta(0). \quad (11)$$

Следовательно, в рамках рассматриваемого приближения с учетом (8) и (11) отношение

$$\frac{\Delta\left(\frac{\partial E_2}{\partial P}\right)_T}{\Delta\left(\frac{\partial E_2}{\partial T}\right)_P} = -\frac{d}{dp} \theta(0) \quad (12)$$

от концентрации не зависит.

Определенный интерес представляет также рассмотрение поведения диэлектрической проницаемости и пьезомодулей в окрестности точки ФП. Учитывая вид термодинамического потенциала (5), для парафазы имеем следующее выражение диэлектрической проницаемости

$$\xi(x) = \xi(0) \left[1 - \frac{A_1}{A_0} x + \frac{A_1^2 - A_0 A_2}{A_0^2} x^2 \right], \quad (13)$$

где $\xi(0)$ - диэлектрическая проницаемость при нулевой концентрации примеси.

$$\xi(0) = \frac{2\pi}{\alpha + \alpha_0 n_0}$$

Аналогично выражается $\xi(x)$ для сегнетофазы, однако $\xi(0)$ выражается посредством формулы вида

$$\xi(0) = -\frac{\pi}{\alpha + \alpha_0 n_0} \quad (14)$$

Для вычисления пьезомодуля в выражении термодинамического потенциала (3) необходимо учесть член, соответствующий электроупругой энергии $-\alpha \epsilon P^2$, где α - коэффициент электрострикции, ϵ - упругое напряжение, приложенное к кристаллу. Тогда

$$d(x) = d(0) \left[1 - \frac{A_1}{2A_0} x + \frac{3A_1^2 - 4A_0 A_2}{8A_0^2} x^2 \right], \quad (15)$$

где пьезомодуль при нулевой концентрации примеси имеет вид

$$d(0) = -\frac{\alpha}{2V A_0 \beta}$$

При рассмотрении вопроса о поглощении ультразвука в сегнетоупругих твердых растворах термодинамический потенциал, используемый для получения выражения пьезомодуля, необходимо дополнить членом $-\delta\sigma^2$, где δ - упругий коэффициент при постоянной поляризации, σ - механическое напряжение, вызываемое звуковой волной.

Предположим, что в случае наличия звуковой волны поляризацию можно представить в виде

$$P = P + p$$

где P - равновесное значение поляризации, а p - поляризация, индуцированная звуковой волной. Последнюю можно определить из условия равновесия термодинамического потенциала и она равна

$$p(x) = p(0) \left[1 - \frac{A_1}{2A_0} x + \frac{3A_1^2 - 4A_0 A_2}{8A_0^2} x^2 \right], \quad (16)$$

причем поляризация, индуцированная звуковой волной при нулевой концентрации примеси имеет вид

$$p(0) = \frac{\alpha \sigma}{2\sqrt{A_0 \beta}}$$

Из сравнения (15) и (16) очевидно, что отношение

$$\frac{p(x)}{d(x)} = -\delta$$

не зависит от концентрации в рамках рассматриваемого приближения.

Скорость приближения поляризации P_R равновесному значению в каждый момент времени согласно [12] определяется кинетическим уравнением

$$\frac{dP}{dt} = L \frac{\partial \Phi}{\partial P}, \quad (17)$$

где L - кинетический коэффициент, не имеющий особенностей в окрестности точки ФП. Подставив выражение термодинамического потенциала в (17), получаем следующее выражение для времени релаксации

$$\tau(x) = \tau(0) \left[1 - \frac{A_1}{A_0} x + \frac{A_1^2 - A_0 A_2}{A_0^2} x^2 \right], \quad (18)$$

где

$$\tau(0) = - \frac{1}{4L(\alpha_0 + \rho_0)} \quad (19)$$

время релаксации при нулевой концентрации.

Распространение продольной упругой волны вдоль оси z описывается волновым уравнением

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma}{\partial z}, \quad (20)$$

где ρ - плотность, u - смещение вдоль оси z . Полагая, что σ , u , ρ пропорциональны величине $e^{i(\omega t - kz)}$, из системы уравнений (17) и (20) получим следующее выражение для коэффициента поглощения ультразвука:

$$K(x) = K(0) \left[1 + \frac{A_1}{A_0} \frac{D^2 - 1}{D^2 + 1} x + \left\{ \frac{A_2}{A_0} \frac{D^2 - 1}{D^2 + 1} + \frac{A_1^2 (1 - 3D^2)}{A_0^2 (D^2 + 1)} \right\} x^2 \right], \quad (21)$$

где $D^2 = \omega^2 \tau^2(0)$, а

$$K(0) = - \frac{A_0 L \alpha^2}{\beta} \left(\frac{2\beta}{S} \right)^{1/2} \frac{D^2}{1 + D^2} \quad (22)$$

- коэффициент поглощения при нулевой концентрации.

Однако необходимо отметить, что в некоторых сегнетоэлектриках-полупроводниках имеет место ФП первого рода [13-15]. Для рассмотрения свойств подобных кристаллов в разложении термодинамического потенциала необходимо учесть еще один член $1/3 \beta P^6$. Кроме того, коэффициент разложения термодинамического потенциала \mathcal{L} представляется в виде

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_0 + \mathcal{L}'(T - T_c) \quad (23)$$

Вводя коэффициенты f_1 и f_2 , сумма ^{комплкс} нормирована на единицу, коэффициент разложения термодинамического потенциала при P^2 представляется в виде

$$\mathcal{L}_0 + f_1 (\alpha_0 \rho_0 + A_1 x + A_2 x^2) + \mathcal{L}'(T - T_c) + f_2 (\alpha_0 \rho_0 + A_1 x + A_2 x^2).$$

Тогда зависимость температуры ФП от концентрации неравновесных носителей и концентрации примеси имеет следующее выражение

$$\theta(x) = \theta(0) - \frac{f_2}{\alpha_0'} (A_1 + A_2 x) x, \quad (23)$$

где $\theta(0) = T_K - f_2 \frac{\alpha_0 n_0}{\alpha_0'}$

Величины f_1 и f_2 характеризуют влияние концентрации неравновесных носителей и концентрации примеси на свойства твердого раствора в точке ФП и на поведение температуры ФП соответственно. Учитывая соотношение (2), температуру ФП сегнетополупроводниковых твердых растворов при нулевой концентрации примеси можно представить в виде

$$\theta(0) = T_K - f_2 \frac{n_0 \Delta E_g(0)}{\alpha_0' P_0^2(0)},$$

где $P_0^2(0)$ - поляризация в точке ФП при нулевой концентрации примеси, $\Delta E_g(0)$ - скачок ширины запрещенной в точке ФП.

Коэффициент β в разложении термодинамического потенциала в случае ФП первого рода уже не является постоянной величиной, а согласно [16] может быть связан с коэффициентом при P^2 в точке ФП

$$3\beta^2 = 16 [A_0 + f_1 (\alpha_0 n_0 + A_1 x + A_2 x^2)] \gamma. \quad (24)$$

Тогда значение поляризации в точке ФП первого рода может быть представлено выражением

$$P_0^2(x) = P_0^2(0) \left[1 + \frac{3}{2\gamma} \frac{A_1 f_1}{P_0^2(0)} x + \frac{9f_1}{8\gamma^2 P_0^2(0)} \left(\frac{2A_2 \gamma P_0^2(0) - A_1^2 f_1}{3} \right) x^2 \right], \quad (25)$$

где величина поляризации при нулевой концентрации примеси в точке ФП имеет вид

$$P_0^2(0) = \sqrt{\frac{3(\alpha_0 + f_1 \alpha_0 n_0)}{\gamma}}. \quad (26)$$

Аналогично можно представить поведение поляризации в окрестности точки ФП первого рода при определенной темпе-

ратуре T :

$$\rho^2(x) = \rho^2(0) + \frac{2A_1 f_1 \rho^2(0) - \rho^2(0) A_1}{2 \sqrt{[\alpha_0 + \alpha_0 n_0 f_1] [\alpha_0 - 3\alpha_0' (\tau - \tau_k) + \alpha_0 n_0 (f_1 - 3f_2)]}} x +$$

$$+ \left\{ \frac{f_1}{4 \rho_0^2(0) \gamma^2} [4 \gamma A_2 \rho_0^2(0) - 3 A_1^2 f_1] + \frac{f_1 - 3f_2}{2 \gamma [\rho^2(0) - \frac{2}{3} \rho^2(0)]} \left[A_2 - \frac{A_1^2 (f_1 - 3f_2)}{12 \gamma [\rho^2(0) - \frac{2}{3} \rho^2(0)]} \right] \right\} x^2, \quad (27)$$

где

$$\rho^2(0) = \frac{1}{\sqrt{3} \gamma} \left[2 \sqrt{\alpha_0 + \alpha_0 n_0 f_1} + \sqrt{\alpha_0 - 3\alpha_0' (\tau - \tau_k) + \alpha_0 n_0 (f_1 - 3f_2)} \right].$$

Важно отметить, что концентрация примеси может изменить характер ФП, т.е. ФП первого рода станет ФП второго рода. Это условие имеет вид

$$\alpha_0 + f_1 (\alpha_0 n_0 + A_1 x + A_2 x^2) = 0. \quad (28)$$

Поведение диэлектрической проницаемости в окрестности точки ФП первого рода в парафазе при определенной температуре аналогично (13), но значение диэлектрической проницаемости при нулевой концентрации примеси имеет вид

$$\xi(0) = \frac{2\pi}{\alpha_0 + \alpha_0' (\tau - \tau_k) + \alpha_0 n_0}. \quad (29)$$

Аналогично можно представить величину диэлектрической проницаемости в точке ФП :

$$\xi(x) = \xi(0) \left[1 - \frac{A_1 f_1}{\alpha_0 + f_1 \alpha_0 n_0} x + \frac{A_1^2 f_1^2 - f_1 A_2 (\alpha_0 + f_1 \alpha_0 n_0)}{(\alpha_0 + f_1 \alpha_0 n_0)^2} x^2 \right], \quad (30)$$

где значение диэлектрической проницаемости в точке ФП первого рода при нулевой концентрации примеси имеет вид

$$\xi(0) = \frac{2\pi}{\alpha_0 + f_1 \alpha_0 n_0}.$$

Поведение диэлектрической проницаемости в точке ФП первого рода в сегнетофазе совпадает с выражением (30), но значение $\xi(x)$ при нулевой концентрации примеси отлично от (30) :

$$\xi(0) = \frac{\delta}{2(\alpha_0 + f_1 \alpha_0 n_0)}$$

Несколько более сложно поведение диэлектрической проницаемости в сегнетофазе вблизи температуры ФП. Однако ввиду громоздкости формула не приводится. По этой же причине не приведено выражение пьезомодуля вблизи температуры ФП. Можно однако достаточно простым выражением представить отношение пьезомодуля к диэлектрической проницаемости

$$\frac{d(x)}{\xi(x)} = \frac{x}{2\delta} P(x), \quad (31)$$

что намного упрощается, если рассматривать отношение в самой точке ФП.

Пьезомодуль в точке ФП первого рода также представляется достаточно простым выражением

$$d(x) = d(0) \left[\left(1 - \frac{3f_1 A_1}{4(\alpha_0 + f_1 \alpha_0 n_0)} x + \frac{3f_1 \{7f_1 A_1^2 - 8A_2(\alpha_0 + f_1 \alpha_0 n_0)\}}{32(\alpha_0 + f_1 \alpha_0 n_0)^2} x^2 \right) \right], \quad (32)$$

где

$$d(0) = \frac{x}{4} \sqrt{\frac{3}{\delta}} \frac{1}{\sqrt{(\alpha_0 + f_1 \alpha_0 n_0)^3}} \quad (33)$$

соответствует нулевой концентрации примеси.

Время релаксации, к сожалению, также невозможно выразить достаточно простым соотношением вблизи точки ФП, но в самой точке ФП первого рода это удается:

$$\tau(x) = \tau(0) \left[\left(1 - \frac{A_1 f_1}{\alpha_0 + f_1 \alpha_0 n_0} x + f_1 \frac{f_1 A_1^2 - A_2(\alpha_0 + f_1 \alpha_0 n_0)}{(\alpha_0 + f_1 \alpha_0 n_0)^2} x^2 \right) \right], \quad (34)$$

где

$$\tau(0) = \frac{1}{8L(\alpha_0 + f_1 \alpha_0 n_0)}$$

соответствует нулевой концентрации примеси.

Сравнивая выражения (30) и (34) видно, что отношение

$$\frac{\xi(x)}{\tau(x)} = \frac{\xi(0)}{\tau(0)}$$

в точке ФП первого рода не зависит от концентрации примеси.

Аналогично (34) в точке ФП первого рода можно рассматривать поведение коэффициента поглощения ультразвука

$$K(x) = K(0) \left[1 + \frac{f_1 A_1 (1 - \frac{4}{3 + D^2})}{2(f_{10} + f_1 \alpha_0 \pi_0)} x + \left\{ \frac{f_1}{8} \frac{2A_2 (k_0 + f_1 \alpha_0 \pi_0) - f_1 A_1^2 D^2 - 1}{(k_0 + f_1 \alpha_0 \pi_0)^2} + \frac{f_1^2 A_1^2}{D^2 + 1} + \frac{(5D^2 - 1)}{(D^2 + 1)^2} \right\} x^2 \right], \quad (35)$$

где

$$K(0) = \left(\frac{6\mu}{fS} \right)^{1/2} \frac{L \omega^2 D^2}{1 + D^2} [k_0 + f_1 \alpha_0 \pi_0]^{1/2}$$

коэффициент поглощения ультразвука при нулевой концентрации примеси.

Необходимо также отметить тот факт, что в случае ФП первого рода в точке ФП ширина запрещенной зоны претерпевает скачок, что очевидно из соотношения (2Г). Влияние же концентрации примеси сводится к увеличению или уменьшению этого скачка.

Таким образом, предложенная теория позволяет дать качественный ответ на вопрос о зависимости сегнето-полупроводниковых твердых растворов от концентрации примеси. К сожалению отсутствие экспериментального материала не дает возможности количественного сравнения.

Литература

1. E. Fatuzzo, G. Harbeke, W. Merz, R. Nitsche, H. Roetschi, W. Ruppel, Phys. Rev. 127, 2036 (1962).
2. G. Harbeke, J. Phys. Chem. Sol. 24, 937 (1963).
3. К. Гулямов, В. А. Ляховицкая, М. А. Тихомирова, В. М. Фридкин. ДАН СССР 161, 1060 (1965).
4. J. Szazaki, J. Appl. Phys. Japan 4, 228 (1965).
5. В. Н. Носов, В. М. Фридкин, ФТТ 8, 148 (1966).
6. В. М. Фридкин, Письма ЖЭТФ 3, 252, 1966.
7. П. Л. Закс, Р. Е. Пасынков, Известия АН СССР, сер. физ. 34, 2485 (1970).
8. Р. Е. Пасынков, Известия АН СССР, сер. физ. 34, 2466 (1970).

9. Тезисы докладов VII научной конференции по сегнето-электричеству. Воронеж, 1970, стр.182, 183.
10. В.Э.Юркевич, Б.Н.Родов, Сб. Размытые фазовые переходы, вып.3, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1971 (в печати).
11. R. Vube, S. Thomsen, J. Chem. Phys. 23, 15 (1955).
12. Л.И.Мандельштам, М.А.Леонтович, ЖЭТФ 7, 438 (1937).
13. Н.М.Крайник, С.Н.Погов, И.Е.Мыльникова, ФТТ 8, 3664 (1966).
14. В.Н.Носов, Кристаллография 13, 338 (1968).
15. И.И.Грошик, В.М.Фриджин, ФТТ 10, 2878 (1968).
16. М.Я.Широбоков, Л.П.Холоденко, ЖЭТФ 21, 1239 (1951).

В.Э.Оржевич

ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В СЕГНЕТОФЕРРОМАГ- НИТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

В окрестности точки сегнетоэлектрического фазового перехода наблюдается аномально большое поглощение звука, зависящее от длины звуковой волны и величины постоянного электрического поля, приложенного к кристаллу [1-10]. Один из возможных механизмов, предложенный для объяснения этого явления связывается с релаксационными процессами [7, 10]. При этом предполагается, что возможен только один релаксационный процесс, т.е. состояние вещества вне термодинамического равновесия определяется температурой, давлением и одной дополнительной переменной - поляризацией.

В настоящей работе рассматривается поглощение ультразвука в сегнетоферромагнитных твердых растворах, характеризующихся двумя параметрами упорядочения - P (поляризацией) и M (намагниченностью). Общий случай релаксации систем со многими дополнительными параметрами рассмотрен в [11-15]. Однако выражение для комплексного модуля столь сложно, что исключается возможность непосредственного исследования.

Сегнетоферромагнитные твердые растворы рассматриваются по аналогии с чистыми сегнетоферромагнетиками [16], но характеризуются еще одной степенью свободы - концентрацией примеси (x). Учитывая [16, 17] и предполагая, что температуры сегнетоэлектрического фазового перехода θ_c (ТСФП) и магнитного фазового перехода θ_m (ТМФП) достаточно близки, термодинамический потенциал для сегнетофер-

ромагнитных твердых растворов можно представить в виде

$$\Phi = \Phi_0 + \lambda P^2 + \frac{\beta}{2} P^4 + \lambda_1 M^2 + \frac{\beta_1}{2} P^4 + \gamma P^2 M^2 + S \sigma^2 + \gamma_1 \epsilon P^2 + \gamma_2 \sigma M^2 - EP - HM, \quad (1)$$

где S - упругий коэффициент; σ - механическое напряжение, возникающее в результате прохождения звуковой волны; γ - коэффициент электрострикции; γ_1 - коэффициент магнестрикции; E, H - напряженности электрического и магнитного поля, соответственно; $\lambda, \lambda_1, \beta, \beta_1, \gamma$ - коэффициенты разложения термодинамического потенциала; Φ_0 - термодинамический потенциал не поляризованного ($P=0$) и немагнетиченного ($M=0$) образца.

Ограничиваясь членами не выше второй степени по концентрации, имеем

$$\begin{aligned} \lambda &= \lambda' + \lambda_4 x + \lambda_5 x^2, & \lambda_1 &= \lambda_1' + \lambda_{12} x + \lambda_{13} x^2, & S &= S' + S_1 x + S_2 x^2, \\ \gamma &= \gamma' + \gamma_2 x + \gamma_3 x^2, & \gamma_1 &= \gamma_1' + \gamma_{14} x + \gamma_{15} x^2. \end{aligned} \quad (2)$$

Считаем, что

$$\begin{aligned} P &= \mathcal{P} + p & \text{и} & & p &\ll \mathcal{P} \\ M &= \mathcal{M} + m & \text{и} & & m &\ll \mathcal{M} \end{aligned}$$

где \mathcal{P} и \mathcal{M} - равновесные значения спонтанной поляризации и намагнетиченности; p и m - поляризация и намагнетиченность, индуцированные звуковой волной.

Равновесное значение полной поляризации и намагнетиченности в области $T < \theta_c$ (положим, что $\theta_m > \theta_c$) можно определить из требования минимума термодинамического потенциала

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P} = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial M} = 0. \quad (3)$$

Учитывая, что в случае отсутствия волны ($\sigma = 0$)

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_{P=\mathcal{P}} = 0, \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial M} \right)_{M=\mathcal{M}} = 0 \quad (4)$$

система (3) может быть приведена к виду

$$\begin{cases} (\epsilon + 3\beta \mathcal{P}^2 + \gamma \mathcal{M}^2) \rho + 2\gamma \mathcal{P} \mathcal{M} m + \eta \sigma \mathcal{P} = 0, \\ (\epsilon + 3\beta_1 \mathcal{M}^2 + \gamma \mathcal{P}^2) m + 2\gamma \mathcal{P} \mathcal{M} \rho + \eta_1 \sigma \mathcal{M} = 0. \end{cases}$$

Учитывая условие (4), полученная система значительно упрощается и принимает вид

$$\begin{cases} (\epsilon + 4\beta \mathcal{P}^2) \rho + 4\gamma \mathcal{P}^2 \mathcal{M} m + 2\eta \sigma \mathcal{P}^2 = 0 \\ (\epsilon + 4\beta_1 \mathcal{M}^2) m + 4\gamma \mathcal{M}^2 \mathcal{P} \rho + 2\eta_1 \sigma \mathcal{M}^2 = 0, \end{cases}$$

откуда получаем

$$\rho = \frac{8\mathcal{M}^3(\gamma\eta_1 - \beta_1\eta) - 2\eta\eta_1}{(\epsilon + 4\beta \mathcal{P}^2)(\epsilon + 4\beta_1 \mathcal{M}^2) - 16\gamma^2 \mathcal{P}^2 \mathcal{M}^2} \sigma \mathcal{P}^2. \quad (5)$$

В отсутствие электрического и магнитного полей выражение (5) значительно упрощается, а именно

$$\rho = \frac{\gamma\eta_1 - \beta_1\eta}{2\mathcal{P}(\beta_1\beta - \gamma^2)} \sigma. \quad (6)$$

В этом случае можно весьма просто представить зависимость индуцированной звуковой волной поляризации от концентрации. Согласно [18] концентрационная зависимость поляризации $\mathcal{P}(x)$ может быть представлена в виде

$$\mathcal{P}(x) = \mathcal{P}_0 + \frac{d_1 \gamma - d_2 \beta_1}{\Delta} x + \frac{d_3 \gamma - d_4 \beta_1}{\Delta} x^2 = \mathcal{P}_0 + \mathcal{P}_1 x + \mathcal{P}_2 x^2,$$

где

$$\mathcal{P}_0 = \mathcal{P}(0) \quad \text{и} \quad \Delta = \beta_1\beta - \gamma^2.$$

Поэтому и равновесное значение индуцированной поляризации можно записать как

$$\rho = \rho_0 + \rho_1 x + \rho_2 x^2, \quad (7)$$

где

$$\rho_0 = \frac{\gamma\eta_1' - \beta_1\eta_1'}{2\mathcal{P}_0 \Delta} \sigma, \quad \rho_1 = \frac{\mathcal{P}_0(\gamma\eta_1' - \beta_1\eta_1') - \mathcal{P}_1(\gamma\eta_1' - \beta_1\eta_1')}{2\mathcal{P}_0^2 \Delta},$$

$$\chi_2 = \frac{[\mathcal{D}_0(\gamma\eta_2 - \beta\eta_1) - \mathcal{D}_2(\gamma\eta_1 - \beta\eta_2)]\mathcal{D}_0 - \mathcal{D}_1[\mathcal{D}_0(\gamma\eta_1 - \beta\eta_2) - \mathcal{D}_1(\gamma\eta_2 - \beta\eta_1)]}{\mathcal{D}_0^3}$$

Аналогично можно получить выражение для равновесного значения индуцированной намагниченности

$$m = \frac{8\mathcal{D}^3(\gamma\eta - \beta\eta_1) - 2E\eta_1}{(E + 4\mathcal{D}\mathcal{D}^3)(H + 4\beta_1\eta^3) - 16\gamma^2\mathcal{D}^3\eta^3} \sigma \eta^2 \quad (8)$$

В случае $E = H = 0$ выражение (8) приводится к виду

$$m = \frac{\gamma\eta - \beta\eta_1}{2\eta(\beta_1\beta - \gamma^2)} \sigma \quad (9)$$

Подобно (7) можно представить и m , если выражение (9) в ряд в окрестности $X = 0$.

В точке θ_c поляризация $P = 0$ по определению фазового перехода (ФП) второго рода, тогда равновесная намагниченность, индуцированная звуковой волной в точке θ_c имеет вид (3)

$$m = -\frac{\eta\eta_1}{\alpha_1 + 3\beta_1\eta^2} \sigma = -\frac{\eta^3\eta_1}{H + 2\beta_1\eta^3} \sigma$$

Зная равновесное значение индуцированной поляризации и намагниченности, представляется интересным определение времени релаксации параметров упорядочения. При отклонении от равновесного значения скорость приближения поляризации и намагниченности к этим равновесным значениям определяются системой кинетических уравнений [19,20]

$$\begin{cases} \frac{dP}{dt} = L_1 \frac{\partial \Phi}{\partial P} + L_2 \frac{\partial \Phi}{\partial M} \\ \frac{dM}{dt} = L_2 \frac{\partial \Phi}{\partial M} + L_1 \frac{\partial \Phi}{\partial P} \end{cases} \quad (10)$$

где L , L_1 , L_2 - кинетические коэффициенты, не имеющие особенности в точке ФП.

Затухание индуцированной поляризации и намагниченности описывается одним и тем же уравнением

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = A \frac{dy}{dt} + B y, \quad (II)$$

где

$$A = 2L_1 \left(\frac{E}{\mathcal{F}} + 2\beta \mathcal{F}^2 \right) + 2L_2 \left(\frac{H}{\mathcal{M}} + 2\beta \mathcal{M} \right) + 4L_1 \mathcal{F} \mathcal{M},$$

$$B = -4(L_1 L_2 - L^2) \left[\left(\frac{E}{\mathcal{F}} + 2\beta \mathcal{F}^2 \right) \left(\frac{H}{\mathcal{M}} + 2\beta \mathcal{M} \right) - 4\mathcal{F}^2 \mathcal{M}^2 \right], \quad (I2)$$

а переменная $y = \rho$ или $y = m$. Отсюда, вытекает, что время релаксации как для индуцированной поляризации, так и для индуцированной намагниченности равны между собой и назовем их временем релаксации системы (τ). В случае отсутствия электрического и магнитного полей коэффициент B принимает вид

$$B = -16(L_1 L_2 - L^2)(\beta_1 \beta - \gamma^2) \mathcal{F}^2 \mathcal{M}^2,$$

откуда с учетом [I7, I8] очевидно, что $B > 0$. При наличии полей это условие будет выполняться заведомо. Тогда условием существования процесса релаксации будет

$$A < 0.$$

Решение дифференциального уравнения (II) имеет вид

$$y = y_1^0 e^{\lambda_1 t} + y_2^0 e^{\lambda_2 t},$$

где λ_1 и λ_2 - корни характеристического уравнения. В случае $A < 0$, оба корня отрицательные и, если рассматривать по отдельности их, то можно ввести два времени релаксации τ_1 и τ_2 , где

$$\tau_1 = -\frac{1}{\lambda_1}, \quad \tau_2 = -\frac{1}{\lambda_2}.$$

За время релаксации системы τ следует взять большее из τ_1 и τ_2 . Тогда

$$\tau = -\frac{2}{A + \sqrt{A^2 + 4B}}. \quad (I3)$$

Представляется также интересным рассмотреть коэффициент поглощения ультразвука для сегнетоферромагнитных твердых растворов. Для этого предположим, что индуцированная поляризация $p \sim e^{j(\omega t - kx)}$, аналогично $m \sim e^{j(\omega t - kx)}$. Тогда систему кинетических уравнений можно привести к виду

$$\begin{cases} \left\{ j\omega - 2L_1 \left(\frac{E}{\sigma} + 2\beta \varphi^2 \right) - 4L_1 \gamma^2 \eta \right\} p - 2 \left\{ L_1 \left(\frac{H}{\eta} + 2\beta_1 \eta^2 \right) + 2L_1 \gamma^2 \eta \right\} m - 2\sigma (\eta L_1 \varphi + \eta_1 L_1 \eta) = 0, \\ \left\{ j\omega - 2L_2 \left(\frac{H}{\eta} + 2\beta_1 \eta^2 \right) - 4L_2 \gamma^2 \eta \right\} m - 2 \left\{ L_2 \left(\frac{E}{\sigma} + 2\beta \varphi^2 \right) + 2L_2 \gamma^2 \eta \right\} p - 2\sigma (\eta L_1 \varphi + \eta_1 L_2 \eta) = 0, \end{cases} \quad (14)$$

Кроме этого распространение продольной ультразвуковой волны вдоль оси x описывается волновым уравнением

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma}{\partial x},$$

где ρ - плотность, u - смещение вдоль оси x .

Полагая $\sigma \sim e^{j(\omega t - kx)}$ и $u \sim e^{j(\omega t - kx)}$ и вычислив деформацию $\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial \varphi}{\partial \sigma}$ по (I), получим волновое уравнение в виде

$$(25\rho\omega^2 - k^2)\sigma + 2\rho\omega^2(\eta^2 p + \eta_1 \eta m) = 0. \quad (15)$$

Решая совместно систему уравнений (14) и (15), можно получить следующее выражение для волнового вектора

$$k = n - j\alpha$$

где α (мнимая часть волнового вектора) - искомый коэффициент поглощения ультразвука.

Таким образом

$$\alpha = \frac{[(B + \omega^2)C - A(D_1 + D_2)] \omega^2 \sqrt{\rho}}{[(B + \omega^2)^2 + A^2 \omega^2] \sqrt{2S}}, \quad (16)$$

где

$$D_1 = 4\eta(L_1 L_2 - L^2) [2\gamma^2 \eta^2 - \gamma_1 \left(\frac{E}{\sigma} + 2\beta \varphi^2 \right)],$$

$$D_2 = 4P(L_1 L_2 - L^2) [2\gamma\eta, \eta^2 - \eta(\frac{H}{\eta} + 2\beta, \eta^2)],$$

$$C = 2[\gamma P(L_1 + L) + \eta \eta(L_2 + L)],$$

A и B заданы соотношением (12).

Таким образом, на величину поглощения ультразвука и время релаксации системы равноправно оказывают влияние как электрическая, так и магнитная компоненты системы, а также величина электрического и магнитного полей. Концентрационная зависимость заключена в коэффициентах разложения термодинамического потенциала.

Литература

1. А.М. Широков, Л.А. Шувалов, Кристаллография 8, 733 (1963).
2. Д.Г. Санников, ФТТ 4, 1619 (1962).
3. В.М. Зайцев, ФММ 7, 284 (1959).
4. И.А. Яковлев, Т.С. Величкина, УФН 63, 411 (1957).
5. Л.Г. Меркулов, Е.С. Соколова, Акуст. журн. 7, 465 (1961).
6. Л.А. Шувалов, Ю.С. Лихачева, Изв. АН СССР, сер. физ. 24, 1216 (1960).
7. Л.Д. Ландау, И.М. Халатников, ДАН СССР 96, 469 (1954).
8. Л.А. Шувалов, К.А. Плужников, Кристаллография 6, 692 (1961).
9. E. J. O'Brien, T. A. Litovitz, J. Appl. Phys. 35, 180 (1964).
10. К.А. Минаева, А.П. Леванюк, Изв. АН СССР, сер. физ. 29, 978 (1965).
11. Л.И. Мандельштам, М.А. Леонтович, ЖЭТФ 7, 438 (1937).
12. J. Meixner, Kolloid. Z. 134, 3 (1953).
13. J. Meixner, Z. Naturforsch. 4a, 594 (1949).
14. J. Meixner, Proc. Roy. Soc., A 226, 51 (1954).
15. J. Meixner, Ned. Tijdschr. Natuurk 26, 259 (1960).
16. Г.А. Смоленский, ФТТ 4, 1095 (1962).
17. К.А. Минаева, Б.А. Струков, ФТТ 8, 32 (1966).

18. В.Э.Юркевич, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып. 3, стр. 4, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1971.
19. И.Г.Михайлов, В.А.Соловьев, П.П.Сырников, Основы молекулярной акустики, стр.272, М., Изд-во "Наука", 1964.
20. J.Prigogine, R.Defay, Chemische Thermodynamik, Leipzig, 1952.

УДК 530.1

Учет упругих напряжений, поверхностной энергии и других факторов при образовании зародышей в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода, В.А.Ивин, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып.4, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1972.

Рассматривается образование зародышей новой фазы внутри кристаллической решетки старой фазы с учетом энергетического баланса процесса. Появление зародышей в старой фазе, имеющей иные упругие и геометрические характеристики, приводит к возникновению полей внутренних напряжений. Строится функционал энергии зародыша произвольной формы, зависящей от функции формы. Оптимальная форма зародыша, ориентация его кристаллографических осей относительно осей решетки старой фазы находится варьированием функционала, учитывая возможное изменение формы при заданном объеме.

Библиогр. - 24 назв.

УДК 530.1

Размеры и форма зародышей новой фазы на основании кинетики превращения, В.А.Ивин, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып.4, ЛГУ им. П.Стучки, Рига, 1972.

В работе обсуждаются некоторые возможности оценки размеров элементарных подсистем, вызывающих размытые фазовые переходы в определенном интервале температур, для сегнетоэлектриков, исходя из геометрических (кристаллографических) соображений. Приведена схема расчета формы и размеров области когерентной перестройки. Более подробно рассматривается кубическо-тетрагональный фазовый переход в титанате бария и результаты сравниваются.

Иллюстр. - I, библиогр. - 27 назв.

УДК 530.1

Влияние сверхструктуры сегнетоэлектрических твердых растворов на характер фазового перехода, В.М.Василевский, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып.4, ЛГУ им. П.Стучки, Рига, 1972.

Предпринята попытка теоретически оценить возможное влияние сверхструктуры в сегнетоэлектрических твердых растворах типа смещения на характер фазового перехода. Найдена сверхструктурная поправка к термодинамическому потенциалу. Показано, что сверхструктура может существовать в твердых растворах указанного типа до температур по порядку величины совпадающих с температурой фазового перехода, и поэтому может быть дополнительным механизмом размытия.

Библиогр. - 17 назв.

УДК 530.1

Акустические свойства сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом, В.Н.Кузовков, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып.4, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1972.

Рассматривается использование и дальнейшее развитие модели областей Кенцига для объяснения температурной, частотной и полевой зависимости поведения ряда акустических величин: коэффициента поглощения, внутреннего трения, а также некоторых других характеристик вещества. Подробно рассматривается модель предпереходного состояния вещества с использованием термодинамики необратимых процессов. Обсуждается построение термодинамического потенциала, анализируется релаксационное уравнение. Приведены графики численных расчетов.

Иллюстр. - 7, библиогр. - 25 назв.

УДК 530.1

Прогнозирование диэлектрических свойств сегнетоэлектрических твердых растворов на основе термодинамической теории, В.Э.Юркевич, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып.4, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1972.

На основе ранее разработанной авторами термодинамической теории сегнетоэлектрических твердых растворов приведена схема прогнозирования диэлектрической проницаемости, используя определенные исходные данные. Показано, что разработанная методика прогнозирования дает правильную картину для ряда твердых растворов. Обсуждается точность прогнозирования.

Табл. - 6, библиогр. - 5 назв.

УДК 530.1

Термодинамика сегнетоферромагнитных твердых растворов, В.Э.Юркевич, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып.4, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1972.

На примере бинарных растворов развивается термодинамический формализм сегнетоферромагнетиков. Термодинамический потенциал такой системы рассматривается как совокупность двух подсистем: сегнетоферромагнитной и концентрационной, между которыми существует взаимодействие. Последнее рассматривается как возмущение, не меняющее характера магнитоэлектрического взаимодействия. Рассматривается случай, когда температуры сегнетоэлектрического и ферромагнитного фазовых переходов достаточно близки.

Библиогр. - 5 назв.

УДК 530.1

Теоретические закономерности электрооптических явлений в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом, В.М.Василевский, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып.4, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1972.

На основе модели областей Кенцига получены основные теоретические закономерности электрооптических явлений в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом. Рассматривается светопрохождение в монокристаллах в рамках моделей не взаимодействующих и взаимодействующих областей Кенцига, а также с учетом различных направлений ориентации спонтанной поляризации.

Библиогр. - 35 назв.

УДК 530.1

Поведение теплопроводности сегнетоэлектриков типа перовскита в области размытого фазового перехода, Ю.И.Рябых, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып.4, ЛГУ им. П.Стучки, Рига, 1972.

Рассматривается теоретическое поведение кривой теплопроводности для сегнетоэлектриков типа перовскита в области размытого фазового перехода, учитывая неоднородность физического состояния в этой области. Учитываются два фактора, влияющие на теплопроводность сегнетоэлектрика: изменение концентрации фаз с различными коэффициентами теплопроводности и дополнительное рассеяние фононов на межфазных поверхностях областей Кенцига. Показано, что в зависимости от объема области Кенцига кривая теплопроводности в области фазового перехода может иметь локальный максимум, минимум или отсутствие аномалии вообще, что качественно подтверждается экспериментальными данными.

Иллюстр. - 6, библиогр. - 28 назв.

УДК 530.1

Термодинамика сегнетополупроводниковых твердых растворов, В.Э.Уркевич, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып.4, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1972.

Рассматривается попытка построения термодинамического формализма сегнетополупроводниковых твердых растворов в зависимости от концентрации. Показано, что сдвиг температуры фазового перехода в сегнетополупроводниковых твердых растворах происходит как за счет изменения концентрации неравновесных носителей, так и за счет изменения концентрации примеси. Приведена концентрационная зависимость ряда других физических величин в области фазового перехода.

Библиогр. - 16 назв.

УДК 530.1

Поглощение ультразвука в сегнетоферромагнитных твердых растворах, В.Э.Уркевич, Размытые фазовые переходы, вып. 4, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1972.

Рассматривается поглощение ультразвука в сегнетоферромагнитных твердых растворах, характеризующихся в термодинамическом аспекте двумя параметрами упорядочения и концентрацией. Показано, что на поглощение ультразвука и время релаксации системы равноправно оказывают влияние как электрическая, так и магнитная компоненты системы, а также величина электрического и магнитного полей. Концентрационная зависимость заключена в коэффициентах разложения термодинамического потенциала.

Библиогр. - 20 назв.

С о д е р ж а н и е

1. В.А. И в и н, Б.Н. Р о л о в, Учет упругих напряжений, поверхностной энергии и других факторов при образовании зародышей в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода	3
2. В.А. И в и н, Б.Н. Р о л о в, Размеры и форма зародышей новой фазы на основании кинетики превращения	19
3. В.М. В а с и л е в с к и й, Б.Н. Р о л о в, Влияние сверхструктуры сегнетоэлектрических твердых растворов на характер фазового перехода	33
4. В.Н. К у з о в к о в, Б.Н. Р о л о в, Акустические свойства сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом	49
5. В.Э. Ю р к е в и ч, Б.Н. Р о л о в, Прогнозирование диэлектрических свойств сегнетоэлектрических твердых растворов на основе термодинамической теории ..	88
6. В.Э. Ю р к е в и ч, Б.Н. Р о л о в, Термодинамика сегнетоферромагнитных твердых растворов	94
7. В.М. В а с и л е в с к и й, Б.Н. Р о л о в, Теоретические закономерности электрооптических явлений в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом	108
8. Ю.И. Р я б н х, Б.Н. Р о л о в, Поведение теплопроводности сегнетоэлектриков типа перовскита в области размытого фазового перехода	124
9. В.Э. Ю р к е в и ч, Б.Н. Р о л о в, Термодинамика сегнетополупроводниковых твердых растворов	141
10. В.Э. Ю р к е в и ч, Поглощение ультразвука в сегнетоферромагнитных твердых растворах	152

Ученые записки, том 164

РАЗМЫТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

выпуск IV

Редактор Ю. Билде
Технический редактор Э. Бормане
Корректор В. Валкевский

Редакционно-издательский отдел ЛГУ им. Петра Стучки
Рига 1972

Подписано к печати 18/V 1972 ЯТ 04116 Зак. № 341.
Ф/С 60x84/16. Бумага №1. Физ. п. л. 10,5. Уч.-и. л. 8,0.
Тираж 350 экз. Цена 82 коп.

Отпечатано на ротатипте, Рига-50, ул. Вейденбаума, 5
Латвийский государственный университет им. П. Стучки

32.267

115

Цена 82 коп.

44/581
4

LATVIJAS UNIVERSITĀTES BIBLIOTĒKA



0509052726

Учен. зап. (ЛГУ им. П.Стучки), 1972, т. 164, I-165