

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ



азмытые
**ФАЗОВЫЕ
ПЕРЕХОДЫ**

ВЫПУСК **5**

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

Ученые записки
Латвийского государственного университета
имени Петра Стучки
том 195

РАЗНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Выпуск У

LUB

Редакционно-издательский отдел ЛГУ им. Петра Стучки
Рига 1973

-75
195

УДК 530.1

Разные фазовые переходы, вып.5,
ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1973.

В сборник включена часть результатов исследований, выполненных на кафедре теоретической физики Латвийского государственного университета им.П.Стучки в 1972 году. Работы, главным образом, посвящены двум направлениям: 1) дальнейшему развитию термодинамической теории твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой; 2) развитию нового подхода к сегнетоэлектрическим явлениям, основанного на предположении о неупорядоченных решетках в области фазового перехода. Проведено также 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. - 3, иллюстр. - 18, библиогр. - 209.

I и II выпуски сборника вышли в свет 1970 году,
III - в 1971 году, IV - в 1972 году.

© Редакционно-издательский отдел ЛГУ им.П.Стучки, 1973 г.

P C-2-3-2-105y 416-73
M SIC(II)-73

✓
LVU ZINATNISKA
BIBLIOTEKA
224-3-73
200023997

ТЕРМОДИНАМИКА СЕГНЕТОПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Сегнетоэлектрический фазовый переход (ФП) можно рассматривать как результат нарушения баланса сил притяжения и отталкивания удерживающих атомы кристаллической решетки в положениях равновесия. У обычных кристаллов такой баланс сохраняется вплоть до температуры плавления или до их механического разрушения. Будучи, таким образом, в некотором смысле "близки" к ФП, сегнетоэлектрические кристаллы обладают необычайно большой (особенно в области ФП) восприимчивостью к различного рода воздействиям. Поэтому в сегнетоэлектриках-полупроводниках естественно ожидать, с одной стороны, влияния носителей тока на ФП, а с другой, — резкого изменения в области ФП полупроводниковых параметров. Например, ширины запрещенной зоны, подвижности носителей тока и т.д. Однако область практического применения сегнетоэлектриков-полупроводников, имеющих высокие значения сегнето- и пьезоконстант, значительно расширяется, если имеется возможность варьирования величины температуры Кюри. Этого можно добиться за счет влияния гидростатического давления [1+4], а также путем образования твердых растворов [5,6]. В обоих случаях изменяется период ячеек кристалла, что, как показал анализ расчета внутренних полей в сегнетоэлектрических кристаллах [7,8], является сильнейшим фактором, который приводит к изменению физических свойств кристалла. Сочетание обоих методов может быть использовано для получения материалов с заранее заданными свойствами. Достаточно богатый экспериментальный материал [9+11] ставит задачу теоретического рассмотрения

этого вопроса. Остановимся на случае ФП второго рода (ФП II). Тогда термодинамический потенциал можно представить в виде

$$\Phi(T, p, x) = \Phi_0'(T, p, x) + \alpha(T, p, x)P^2 + \frac{\beta(T, p, x)}{2}P^4 + \Pi(p, x)E_g(p, x), \quad (1)$$

где $\alpha(T, p, x)$ и $\beta(T, p, x)$ - коэффициенты разложения, $\Pi(p, x)$ - концентрация неравновесных носителей, обуславливающих фотопроводимость, $E_g(p, x)$ - ширина запрещенной зоны, T - температура кристалла, p - давление, x - концентрация примеси.

Ограничиваясь линейным приближением по величине гидростатического давления и концентрации примеси, имеем

$$\Pi(p, x) = n_0 + n_1x + n_2px + n_3p, \quad E_g = E_{g0} + E_{g1}x + E_{g2}px + E_{g3}p + \frac{a_0 + a_1x + a_2px + a_3p}{2}P^2, \quad (2)$$

где члены типа px описывают взаимовлияние гидростатического давления и концентрации примеси. Аналогично

$$\alpha(T, p, x) = \alpha_0'(1 + k_1x + k_2px + k_3p)(T - T_0) + \alpha_1x + \alpha_2px + \alpha_3p, \quad (3)$$

где T_0 - температура ФП кристалла при нулевом значении гидростатического давления, концентрации неравновесных носителей и концентрации примеси. Множитель $(1 + k_1x + k_2px + k_3p)$ описывает зависимость постоянной Кюри-Вейсса от p и x . Согласно [8] для $SbS_{0.7}Br_{0.3}$ при увеличении давления от атмосферного до 1100 атм константа Кюри-Вейсса изменяется от $2 \cdot 4 \cdot 10^5$ град ($p=0$) до $2 \cdot 0 \cdot 10^5$ град ($p=1100$ атм). Незначительная зависимость постоянной Кюри-Вейсса от величины гидростатического давления и концентрации примеси позволяет во многих рассуждениях пренебречь этой зависимостью. Подставляя (2), (3) в (1) и вводя обозначение $\Phi_0 = \Phi_0' + n_0E_{g0} + (n_0E_{g1} + n_1E_{g0})x + (n_0E_{g2} + n_1E_{g3} + n_2E_{g0} + n_3E_{g1})px + (n_0E_{g3} + n_3E_{g0})p$ термодинамический потенциал приводится к виду

$$\Phi(T, p, x) = \Phi_0 + A(T, p, x)P^2 + \frac{\beta}{2}P^4 + \dots, \quad (4)$$

где величина $A(T, p, x)$ имеет вид

$$A(T, p, x) = A_0 + A_1 x + A_2 p x + A_3 p \quad (5)$$

Коэффициент $\beta(T, p, x)$ будем считать постоянной величиной. Коэффициенты разложения $A(T, p, x)$ представляются в виде

$$A_0 = \alpha'_0 (1 + k_1 x + k_2 p x + k_3 p)(T - T_0) + \alpha_0 n_0, \quad A_1 = \alpha_0 n_1 + \alpha_1 n_0 + \alpha_1, \quad (6)$$

$$A_2 = n_0 \alpha_2 + n_1 \alpha_3 + n_2 \alpha_0 + n_3 \alpha_1 + \alpha_2, \quad A_3 = n_0 \alpha_3 + n_3 \alpha_0 + \alpha_3.$$

Тогда температура ФП сегнетополупроводникового твердого раствора имеет вид

$$T_0(p, x) = T_0 - \frac{\alpha_0 n_0 + A_1 x + A_2 p x + A_3 p}{\alpha'_0 (1 + k_1 x + k_2 p x + k_3 p)} = T_0 + \Delta T(p, x). \quad (7)$$

Следует отметить, что анализируя зависимость температуры ФП сегнетополупроводниковых твердых растворов можно пренебречь зависимостью постоянной Кюри-Вейсса от p и x .

Тогда

$$T_0(p, x) = \theta_0 - \frac{A_1}{\alpha'_0} x - \frac{A_2}{\alpha'_0} p x - \frac{A_3}{\alpha'_0} p, \quad (8)$$

где

$$\theta_0 = T_0 - \frac{\alpha_0 n_0}{\alpha'_0} \quad (9)$$

температура ФП кристалла при нулевом значении гидростатического давления и концентрации примеси. Аналогично (7), можно ввести величину гидростатического давления и концентрации примеси, при которых происходит ФП,

$$p_0(T, x) = \frac{\alpha'_0 (T_0 - T)(1 + k_1 x) - A_1 x - \alpha_0 n_0}{\alpha'_0 (T - T_0)(k_2 x + k_3) + A_2 x + A_3}, \quad x_0(T, p) = \frac{\alpha'_0 (T_0 - T)(1 + k_3 p) - A_3 p - \alpha_0 n_0}{\alpha'_0 (T - T_0)(k_2 p + k_1) + A_2 p + A_1} \quad (10)$$

Учитывая введенные выше соотношения (7), (10), а также условие устойчивости Ф, квадрат поляризации можно представить в виде

$$P^2(T, p, x) = \frac{\alpha'_0 (1 + k_1 x + k_2 p x + k_3 p)}{\beta} [T_0(p, x) - T] = \frac{\alpha'_0 (T - T_0)(k_2 x + k_3) + A_2 x + A_3}{\beta} x$$

$$x [p_0(T, x) - p] = \frac{\alpha'_0 (T - T_0)(k_2 p + k_1) + A_2 p + A_1}{\beta} [x_0(T, p) - x]. \quad (11)$$

Выражение (II) позволяет найти условие, накладываемое на величину гидростатического давления, концентрацию примеси и температуру кристалла, при котором кривая $P^2(T, p, x)$ пересекает кривую $P^2(T, 0, 0)$

$$\alpha_0'(T_0 - T)(k_1x + k_2px + k_3p) = A_1x + A_2px + A_3p \quad (12)$$

Обозначим температуру, удовлетворяющую условию (12), через T^* , тогда

$$P^2(T^*, p, x) = \frac{1}{\beta} \frac{A_1x + A_2px + A_3p}{k_1x + k_2px + k_3p} \quad (13)$$

Из (13) очевидно, что

$$\text{Sign} A_1 = \text{Sign} k_1, \text{Sign} A_2 = \text{Sign} k_2, \text{Sign} (A_1x + A_2px + A_3p) = \text{Sign} (k_1x + k_2px + k_3p). \quad (14)$$

Если пренебречь зависимостью постоянной Кюри-Вейсса от величины гидростатического давления и концентрации примеси, то квадрат поляризации можно представить в виде

$$P^2(T, p, x) = P^2(T, 0, 0) - \frac{A_1}{\beta} x - \frac{A_2}{\beta} px - \frac{A_3}{\beta} p. \quad (15)$$

Величина диэлектрической проницаемости в парафазе с учетом явного вида термодинамического потенциала имеет вид

$$\epsilon_p(T, p, x) = \frac{C_w(p, x)}{T - T_0(p, x)} = \frac{C_w(T, x)}{p - p_0(T, x)} = \frac{C_w(T, p)}{x - x_0(T, p)}, \quad (16)$$

где постоянные Кюри-Вейсса представляются следующим образом

$$C_w(p, x) = \frac{2\pi}{\alpha_0'(1 + k_1x + k_2px + k_3p)}, C_w(T, x) = \frac{2\pi}{\alpha_0'(T - T_0)(k_2x + k_3) + A_2x + A_3}, \\ C_w(T, p) = \frac{2\pi}{\alpha_0'(T - T_0)(k_2p + k_1) + A_2p + A_1}. \quad (17)$$

Аналогично для сегнетофазы

$$\epsilon_s(T, p, x) = \frac{C_w(p, x)}{2[T_0(p, x) - T]} = \frac{C_w(T, x)}{2[p_0(T, x) - p]} = \frac{C_w(T, p)}{2[x_0(T, p) - x]} \quad (18)$$

Допустим, что под влиянием концентрации примеси и гидростатического давления температура ФП сдвигается в сторону более высоких температур. Тогда при некоторой температуре T_1^* пересекаются кривая $\epsilon_S(T, p, x)$ и $\epsilon_p(T, 0, 0)$. Величина T_1^* определяется из уравнения

$$\alpha_0'(T_0 - T)[3 + 2(\kappa_1 x + \kappa_2 p x + \kappa_3 p)] = 3\alpha_0 n_0 + 2(A_1 x + A_2 p x + A_3 p), \quad (19)$$

а значение диэлектрической проницаемости при температуре T_1^* равно

$$\epsilon(T_1^*, p, x) = \frac{\pi [2(\kappa_1 x + \kappa_2 p x + \kappa_3 p) + 3]}{\alpha_0 n_0 (\kappa_1 x + \kappa_2 p x + \kappa_3 p) - A_1 x - A_2 p x - A_3 p}. \quad (20)$$

Учитывая (7) и (17), выражение (20) преобразуется к виду

$$\epsilon(T_1^*, p, x) = \frac{4\pi + \alpha_0' C_w(p, x)}{2[\alpha_0 n_0 + \alpha_0' \Delta T(p, x)]}, \quad (21)$$

что позволяет связать между собой величину диэлектрической проницаемости при температуре T_1^* , сдвиг температуры ФП и постоянную Кюри-Вейсса.

Если под влиянием возмущения температура ФП понижается, то аналогично (19), можно рассмотреть случай, когда кривая $\epsilon_p(T, p, x)$ пересекает кривую $\epsilon_S(T, 0, 0)$. Тогда

$$\alpha_0'(T - T_0)(3 + \kappa_1 x + \kappa_2 p x + \kappa_3 p) + A_1 x + A_2 p x + A_3 p + 3\alpha_0 n_0 = 0, \quad (22)$$

а величина диэлектрической проницаемости при температуре T_2^* , удовлетворяющей условию (22) равна

$$\epsilon(T_2^*, p, x) = - \frac{\pi(3 + \kappa_1 x + \kappa_2 p x + \kappa_3 p)}{\alpha_0 n_0 (\kappa_1 x + \kappa_2 p x + \kappa_3 p) - A_1 x - A_2 p x - A_3 p}. \quad (23)$$

Подобно (21), величину (23) можно преобразовать к виду

$$\epsilon(T_2^*, p, x) = - \frac{\pi + \alpha_0' C_w(p, x)}{\alpha_0 n_0 + \alpha_0' \Delta T(p, x)}, \quad (24)$$

что дает возможность количественного определения постоянной Кюри-Вейсса.

Величину пьезомодуля можно связать с реакцией кристалла на механические воздействия. Однако при больших

давлениях линейная зависимость между величиной гидростатического давления и поляризацией, индуцированной механическим воздействием нарушается. Поэтому пьезомодуль введем как производную от поляризации по гидростатическому давлению. Тогда

$$d(T, p, x) = \frac{d_0(T_0 - T)(k_2 x + k_3) + A_2 x + A_3}{\sqrt{\frac{2\pi\beta}{C_w(p, x)} [T_0(p, x) - T]}} \quad (25)$$

Рассмотрим поведение энтропии и теплоемкости сегнето-полупроводниковых твердых растворов в окрестности точки ФП. Учитывая, что $S = - \frac{\partial \Phi}{\partial T}$, получаем

$$S(T, p, x) = S_0(T, p, x) + \Delta S(T, p, x), \quad (26)$$

где скачок энтропии имеет вид

$$\Delta S(T, p, x) = \frac{1}{\beta} \frac{(2\pi)^2}{C_w^2(p, x)} [T_0(p, x) - T]. \quad (27)$$

Тогда поведение теплоемкости можно представить в виде

$$C(T, p, x) = C_0(T, p, x) + \Delta C(T, p, x). \quad (28)$$

где

$$\Delta C(T, p, x) = T \frac{(2\pi)^2}{\beta C_w^2(p, x)}. \quad (29)$$

Используя (29) легко определить скачок теплоемкости в точке ФП. Причем следует отметить, что изменение величины (29) под влиянием концентрации примеси и гидростатического давления в основном определится температурой ФП.

Для анализа вопроса о поглощении ультразвука в сегнето-полупроводниковых твердых растворах необходимо Ф (4) дополнить членами $-s\sigma^2 - \alpha\sigma P^2$, где S - упругий коэффициент при постоянной поляризации, α - коэффициент электрострикции, а σ - напряжение, вызываемое звуковой волной. Предположим также, что в случае наличия звуковой волны поляризацию можно представить в виде суммы $P(T, p, x)$ и $P_1(T, p, x)$, где первое слагаемое описывает равновесное значение поляризации, а второе - поляризацию, индуцированную звуковой

волной. Последнюю можно определить из условия равновесия Φ и она равна

$$P_i(T, p, x) = \frac{\alpha \sigma}{2 \sqrt{\frac{2\pi}{C_w(p, x)} [T_0(p, x) - T]}} \quad (30)$$

Время релаксации можно представить в виде

$$\tau(T, p, x) = \frac{C_w(p, x)}{8\pi L [T_0(p, x) - T]}, \quad (31)$$

где L - кинетический коэффициент, не имеющий особенностей в окрестности точки ФП, а коэффициент поглощения

$$k(T, p, x) = \frac{2\pi L \alpha^2}{\beta C_w(p, x)} \left(\frac{R\rho}{S}\right)^{1/2} [T_0(p, x) - T] \frac{D^2}{1 + D^2} \quad (32)$$

где $D^2 = \omega^2 \tau^2(T, p, x)$, ρ - плотность кристалла.

Рассмотрим далее эффект Керна-Харбеке. В отсутствии внешнего поля величина $\Delta E_g(T, p, x)$ представляет собой эффект изменения ширины запрещенной зоны при ФП и с учетом (2) имеет вид

$$\Delta E_g(T, p, x) = (\alpha_0 + \alpha_1 x + \alpha_2 p x + \alpha_3 p) P^2 \quad (33)$$

При наличии электрического поля для описания эффекта Керна-Харбеке под величиной P согласно [12] следует понимать сумму спонтанной и индуцированной поляризации. Тогда

$$\Delta E_g(T, p, x) = (\alpha_0 + \alpha_1 x + \alpha_2 p x + \alpha_3 p) \left[P(T, p, x) + \frac{\mathcal{E}(T, p, x)}{4\pi} E \right]^2 \quad (34)$$

Из (34) непосредственно следует, что в параэлектрической области зависимость изменения ширины запрещенной зоны от электрического поля носит квадратичный характер, так как по определению в параобласти $P(T, p, x) = 0$. Обозначая величину эффекта Керна-Харбеке, вызванную электрическим полем через $\Delta E_g^E(T, p, x)$ для далекой сегнетофазы, получаем

$$\Delta E_g^E(T, p, x) = (\alpha_0 + \alpha_1 x + \alpha_2 p x + \alpha_3 p) \frac{\mathcal{E}(T, p, x) P(T, p, x)}{2\pi} E \quad (35)$$

Следовательно, величина сдвига $\Delta E_g^E(T, p, x)$ линейно зависит от поля в сегнетоэлектрической области и квадратично в параэлектрической. Влияние концентрации примеси и гидростатического давления сводится лишь к изменению коэффициентов пропорциональности. Используя явный вид диэлектрической проницаемости и поляризации из (35) можно получить

$$\ln\left(\frac{1}{\Delta E_g^E(T, p, x)}\right) = \ln\left[\frac{(a_0 + a_1 x + a_2 px + a_3 p)}{2} \sqrt{\frac{C_{\text{в}}(p, x)}{2\pi\beta}}\right] + \frac{1}{2} \ln[T_0(p, x) - T], \quad (36)$$

т.е. на логарифмической шкале имеем линейную зависимость и угол наклона кривой $\ln\left(\frac{1}{\Delta E_g^E(T, p, x)}\right)$ по отношению к оси переменной $\ln[T_0(p, x) - T]$ приблизительно составляет 20° . Это совпадает с результатами [13]. Необходимо отметить, что угол наклона не меняется под действием гидростатического давления и концентрации примеси, а является характерным признаком ФПІІ. Учитывая (II), очевидно, что подобно (36) величину $\ln\left(\frac{1}{\Delta E_g^E(T, p, x)}\right)$ можно связать линейной зависимостью с $\ln[p_0(T, x) - p]$ или с $\ln[x_0(T, p) - x]$. Причем угол наклона остается прежним $\sim 20^\circ$.

Аналогично ФПІІ рассмотрим случай ФПІ. В точке ФП коэффициент $A(T, p, x)$ (4) не обращается в нуль, причем влияние неравновесных носителей проявляется не только в виде сдвига температуры ФП, но также и в изменении физических свойств кристалла. Тогда

$$A(T, p, x) = (a_0 + a_1 n_0^i)(1 + d_1 x + d_2 px + d_3 p + d_4 x^2) + A_0 + A_1 x + A_2 px + A_3 p, \quad (37)$$

где первое слагаемое описывает изменение физических свойств кристалла в точке ФП, а последующие - изменение температуры ФП под действием концентрации примеси и гидростатического давления. Величина $a_0 n_0^i$ характеризует влияние концентрации неравновесных носителей на свойства кристалла в точке ФП при нулевом гидростатическом давлении и нулевой концентрации примеси.

Следует также отметить, что коэффициент β уже не является постоянной величиной, а может быть связан с коэффициентом $\alpha(T, p, x)$ в точке ФП следующим соотношением

$$3\beta^2(p,x) = 16(\alpha_0 + \alpha_0' n_0')(1 + d_4 x + d_5 p x + d_6 p) \gamma, \quad (38)$$

где γ - коэффициент разложения термодинамического потенциала при P и в нашем рассмотрении будем считать его постоянной величиной. Тогда термодинамический потенциал имеет вид

$$\Phi(T, p, x) = \Phi_0 + A(T, p, x)P^2 + \frac{\beta(p, x)}{2}P^4 + \frac{\gamma}{3}P^6. \quad (39)$$

Зависимость температуры ФП от величины гидростатического давления и концентрации примеси может быть представлена выражением (7), (8). Однако в случае ФП можно ввести также температуру Кюри-Вейсса. Учитывая (37), получаем

$$\theta(p, x) = T_0 - \frac{\alpha_0 n_0 + A_1 x + A_2 p x + A_3 p}{\alpha_0'(1 + k_1 x + k_2 p x + k_3 p)} - \frac{(\alpha_0 + \alpha_0' n_0')(1 + d_4 x + d_5 p x + d_6 p + d_7 x^2)}{\alpha_0'(1 + k_1 x + k_2 p x + k_3 p)} \quad (40)$$

Используя (7), выражение (40) можно преобразовать к виду

$$\theta(p, x) = T_0 + \Delta T(p, x) - \Delta(p, x), \quad (41)$$

где $\Delta(p, x)$ описывает разность между температурой Кюри-Вейсса и температурой ФП. Используя условие равновесия термодинамического потенциала, для квадрата поляризации имеем следующее выражение

$$P^2(T, p, x) = \sqrt{\frac{2\pi \Delta(p, x)}{3\gamma C_w(p, x)}} \left[2 + \sqrt{1 + \frac{3[T_0(p, x) - T]}{\Delta(p, x)}} \right], \quad (42)$$

которое к точке ФП преобразуется к виду

$$P_0^2 = 3 \sqrt{\frac{2\pi \Delta(p, x)}{3\gamma C_w(p, x)}}. \quad (42)$$

Используя (42), квадрат поляризации можно представить в виде

$$P^2(T, p, x) = \frac{P_0^2}{3} \left[2 + \sqrt{\frac{3[T_0(p, x) - T]}{\Delta(p, x)} + 1} \right]. \quad (43)$$

Из полученных соотношений очевидно, что под влиянием величины гидростатического давления и концентрации

примеси может меняться характер ФП, т.е. ФП переходит в ФПІ, условием которого является

$$1 + \alpha_4 x + \alpha_5 px + \alpha_6 p + \alpha_7 x^2 = 0. \quad (44)$$

В работе [14] экспериментально подтверждено наличие точки, где имеет место выход линии ФП на линию ФПІ. Следует также отметить, что соотношения (42) и (43) дают возможность определения зависимости постоянной Кюри-Вейсса от величины гидростатического давления и концентрации примеси.

Учитывая (17), величину диэлектрической проницаемости в парафазе можно представить в виде

$$\epsilon_p(T, p, x) = \left[\frac{\Delta(p, x)}{C_w(p, x)} + \frac{P - P_0(p, x)}{C_w(T, x)} \right]^{-1} \left[\frac{\Delta(p, x)}{C_w(p, x)} + \frac{x - x_0(T, p)}{C_w(T, p)} \right]^{-1} = \frac{C_w(p, x)}{T - \Theta(p, x)}. \quad (45)$$

На линии ФП величина (45) может быть преобразована к виду

$$\epsilon_p^0(p, x) = \frac{2T}{(\alpha_0 + \alpha_2 n_2)(1 + \alpha_4 x + \alpha_5 px + \alpha_6 p + \alpha_7 x^2)} = \frac{C_w(p, x)}{\Delta(p, x)}. \quad (46)$$

Аналогично для сегнетофазы. Тогда

$$\epsilon_s(T, p, x) = \frac{C_w(p, x)}{4 \Delta(p, x)} \left\{ \frac{2}{3} \left[2 + \sqrt{4 + \frac{3[T_0(p, x) - T]}{\Delta(p, x)}} \right] + \frac{\Theta(p, x) - T}{\Delta(p, x)} \right\}^{-1}, \quad (47)$$

а на линии ФП

$$\epsilon_s^0(p, x) = \frac{C_w(p, x)}{4 \Delta(p, x)}. \quad (48)$$

Учитывая (46) и (48) можно определить скачок величины диэлектрической проницаемости на линии ФП. Получаем

$$\Delta \epsilon(p, x) = \frac{3 C_w(p, x)}{4 \Delta(p, x)}. \quad (49)$$

Полученные выше аналитические соотношения позволяют количественно определить величину постоянной Кюри-Вейсса из поведения кривой диэлектрической проницаемости.

Представляется интересным рассмотреть также поведение энтропии сегнетополупроводниковых твердых растворов.

Учитывая аналитический вид $\Phi(T, p, x)$ получаем

$$S(T, p, x) = S_0 + \Delta S(T, p, x),$$

где S_0 - энтропия парафазы, а $\Delta S(T, p, x)$ - сегнетофазы. Тогда на линии ФП получаем следующее выражение для величины скачка энтропии

$$\Delta S(p, x) = - \left(\frac{2\sigma}{C_w(p, x)} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{3}{\gamma} \Delta(p, x)}, \quad (50)$$

а количество теплоты, выделяющееся при ФП равно

$$\Delta Q(p, x) = - \left(\frac{2\sigma}{C_w(p, x)} \right)^{3/2} T_0(p, x) \sqrt{\frac{3}{\gamma} \Delta(p, x)}. \quad (51)$$

Учитывая (50), (51), а также уравнение Клайперона-Клаузиуса можно рассчитать скачок объема кристалла на линии ФП.

Предложенная методика позволяет также рассмотреть поведение скачка теплоемкости

$$\Delta C(T, p, x) = \left[\frac{2\sigma}{C_w(p, x)} \right]^{3/2} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\gamma}} \frac{T}{\sqrt{\Delta(p, x) + 3T_0(p, x) - 3T}}. \quad (52)$$

Величину пьезомодуля можно ввести подобно случаю ФПІ. Тогда получаем следующее выражение на линии ФП

$$d(p, x) = \sqrt{\frac{3}{\gamma}} \left[\frac{2\sigma}{C_w(p, x)} \right]^{-3/2} \left[(\alpha_0 + \alpha_1 p_1) (\alpha_1 x + \alpha_2) - \alpha_0' (T - T_0) (\kappa_1 x + \kappa_2) - A_1 x - A_2 \right]. \quad (53)$$

Остановимся более подробно на зависимости ширины запрещенной зоны от величины гидростатического давления и концентрации примеси. Аналогично случаю ФПІ индуцированная поляризация пропорциональна полю в сегнетофазе и квадрату поля в парафазе, что совпадает с экспериментальными данными [13]. Влияние концентрации примеси и величины гидростатического давления сводится лишь к изменению коэффициентов пропорциональности (34) и (35). Кроме того для ФПІ было показано, что на логарифмической шкале величина $\ln \frac{1}{\Delta E_g}$ линейно зависит от переменной

$\ln [T_0(p, x) - T]$ с коэффициентом пропорциональности $1/\Delta$. Для аналогичного случая ФПІ введем переменную $\frac{T_0 - T}{2\Delta} = \eta$

и будем рассматривать температуры, где $y < 1$, т.е. в окрестности точки ФП. Тогда величину $P^2(T, p, x)$ можно разложить в ряд по степеням переменной $2y$. Ограничиваясь первой степенью получаем

$$P^2(T, p, x) = \sqrt{\frac{6\pi \Delta(p, x)}{\gamma C_w(p, x)}} (1 + y), \quad (54)$$

аналогично для диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon(T, p, x) = \frac{C_w(p, x)}{4 \Delta(p, x)} \frac{1}{1 + 4y}. \quad (55)$$

Тогда величина, обратная изменению ширины запрещенной зоны под влиянием электрического поля пропорциональна следующей величине (35)

$$\frac{1}{\Delta E_g^E} \sim \frac{1 + 4y}{\sqrt{1 + y}} \quad (56)$$

или раскладывая в ряд получим

$$\frac{1}{\Delta E_g^E} \sim 1 + \frac{7}{2} \frac{T_0 - T}{2 \Delta}. \quad (57)$$

Логарифмируя обе части имеем

$$\ln\left(\frac{1}{\Delta E_g^E}\right) \sim \ln\left(1 + \frac{7}{4} \frac{T_0 - T}{\Delta}\right). \quad (58)$$

Для грубой оценки угла наклона кривой $\ln\left(\frac{1}{\Delta E_g^E}\right)$ от $\ln(T_0 - T)$ можно пренебречь единицей, т.к. при $T = \Theta(p, x)$ получим

$$\ln\left(1 + \frac{7}{4}\right) = \ln\left(\frac{1}{\Delta E_g^E}\right). \quad \text{Тогда}$$

$$\ln\left(\frac{1}{\Delta E_g^E}\right) \sim 1 \cdot \ln(T_0 - T), \quad (59)$$

т.е. угол наклона приблизительно равен около 45° , что согласуется с экспериментом [13]. Как следует из (58) угол наклона зависит от величины $\Delta(p, x)$, так как при малых $\Delta(p, x)$ проведенная выше оценка не пригодна. Ранее было показано, что при ФП II угол наклона $\sim 20^\circ$. Поэтому эта характеристика может быть использована для опознавания характера ФП. Обозначая угол наклона через φ , который зависит от величины гидростатического давления и концен-

трации примеси, имеем:

$$\begin{aligned} \text{ФП I} & - \text{если } \psi(p, x) \rightarrow 45^\circ \\ \text{ФП II} & - \text{если } \psi(p, x) \rightarrow 20^\circ. \end{aligned} \quad (60)$$

Согласно экспериментальным данным [13] под действием гидростатического давления (от нуля до 2000 атм) угол наклона меняется от 45° до 20° . Тогда можно ввести величину, численно характеризующую принадлежность ФП к ФП I или к ФП II. Очевидно, что чем ближе $\psi(p, x)$ к 45° , тем больше ФП является ФП I. Тогда обозначая коэффициент принадлежности ФП к ФП I через \mathcal{L}_1 , а к ФП II через \mathcal{L}_2 и нормируя их сумму на единицу

$$\mathcal{L}_1 + \mathcal{L}_2 = 1, \quad (54)$$

можно проследить влияние концентрации примеси и гидростатического давления на изменение характера ФП. Так как угол меняется от 45° до 20° , то коэффициент \mathcal{L}_1 и \mathcal{L}_2 можно ввести следующим образом

$$\mathcal{L}_1 = \frac{\psi - 20^\circ}{25^\circ} \quad \text{и} \quad \mathcal{L}_2 = \frac{45^\circ - \psi}{25^\circ}. \quad (55)$$

Учитывая результаты [13] (угол наклона при ФП I 40° и выход на линию ФП II при 15°) получаем следующую таблицу:

$P_{\text{атм}}$	0	400	900	1400	2000
\mathcal{L}_1	I	0.76	0.36	0	0

Представляется интересным также рассмотрение вопроса о поглощении ультразвука в окрестности ФП I. Аналогично рассмотренному выше случаю ФП II термодинамический потенциал Φ следует дополнить членами, описывающими влияние звуковой волны на кристалл. Тогда из условия равновесия для индуцированной звуковой волной поляризации получаем на линии ФП I следующее выражение

$$P_i(p, x) = \frac{\alpha \sigma}{4} \sqrt{\frac{3 c_w(p, x)}{2 \gamma \Delta(p, x)}}, \quad (56)$$

а время релаксации имеет вид

$$\tau(p, x) = - \frac{1}{16\pi L} \frac{C_{\infty}(p, x)}{\Delta(p, x)} \quad (57)$$

К сожалению, отсутствие комплексных исследований не дает возможности сравнить предлагаемую теорию с экспериментальными данными. Кроме того, экспериментальные исследования в основном посвящены отдельно влиянию гидростатического давления на физические свойства сегнетополупроводников и отдельно влиянию концентрации примеси. Авторам известна лишь одна работа [8], где изучалось влияние гидростатического давления на свойства твердых растворов

$SbS_2 \cdot Bz_{1-x}$. Однако некоторые оценочные данные по выводу величин разложения термодинамического потенциала можно сделать. Например, для $SbS_{1-x}Se_x$ [10] при комнатной температуре имеем в системе CGSE

$$\alpha_0 + \alpha_0' n_0' + A_0 = 0.001, [\alpha_0 + \alpha_0' n_0'] \alpha_4 + A_1 = 0.032, (\alpha_0 + \alpha_0' n_0') \alpha_2 = -0.020.$$

Аналогично для

$$\alpha_0 + \alpha_0' n_0' + A_0 = 0.001, [\alpha_0 + \alpha_0' n_0'] \alpha_4 + A_1 = 0.098, (\alpha_0 + \alpha_0' n_0') \alpha_2 = -0.079.$$

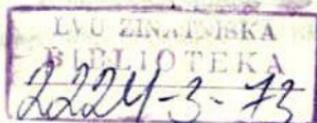
Для твердого раствора $SbS_2 \cdot Bz_{1-x}$ [9] имеем

$$\frac{A_1}{\alpha_0'} = 124 \frac{\text{град}}{\text{ком}}, \alpha_4 = 5.6, \alpha_2 = 0, \alpha_0 + \alpha_0' n_0' = 0.00016.$$

Дальнейшее развитие предлагаемой методики должно идти по пути учета роли флуктуаций, роль которых существенно возрастает вблизи точки ФП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герзанич Е.И., Фридкин В.М. Кристаллография. 2, 298 (1969).
2. Samaga G.A. Phys. Lett. 27 A, 232 (1968).
3. Бокша С.С., Ляховицкая В.А., Сильвестрова И.М., Тихомирова Н.А. Известия АН СССР. Неорг.матер. 6, 1951 (1970).
4. Герзанич Е.И., Фридкин В.М. ФТТ. 10, 3111 (1968).
5. Nitsche R., Roetschi H., Wild P. Appl. Phys. Lett. 4, 210 (1964).
6. Шур М.С. Вестник АН СССР. 119 (1969).
7. Веневцев Ю.Н., Жданов Г.С., Соловьёв. Известия АН СССР. Сер.Физ. 22, 1477 (1958).
8. Герзанич Е.И. Известия АН СССР. Неорг.матер. 6, 1589 (1970).
9. Туряница И.Д., Грошик И.И., Коперлес Б.М. Украинский физический журнал. 16, 505 (1971).
10. Беллев А.Д., Крившиц В.В., Мисельюк Е.Г., Сливка В.Ю., Туряница И.Д., Чепур. Украинский физический журнал. 13, 854 (1968).
11. Беллев А.Д., Мисельюк Е.Г., Сливка В.Ю., Туряница И.Д., Чепур Д.В. Украинский физический журнал. 15, 490 (1970).
12. Gahwiller C. Phys.Kondens.Materia. 6, 269 (1967).
13. Герзанич Е.И., Фридкин В.М. ЖЭТФ. 3, 80 (1969).
14. Герзанич Е.И., Фридкин В.М. Письма ЖЭТФ. 8, 553 (1968).



В.Э.Оркевич, Б.Н.Ролов

ТЕРМОДИНАМИКА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Влияние гидростатического давления на физические свойства сегнетоэлектриков исследовалось в ряде работ [1+11], что дало возможность глубже проникнуть в природу сегнетоэлектрических свойств в области фазовых переходов (ФП). Наличие широкого экспериментального материала о влиянии давления на сегнетоэлектрические твердые растворы [12+20] ставит задачу теоретической разработки этой проблемы. Учитывая [21+27], термодинамический потенциал Φ сегнетоэлектрического твердого раствора можно представить в виде

$$\Phi(T, p, x) = \Phi_0(T, p, x) + \alpha(T, p, x)P^2 + \frac{1}{2}\beta(T, p, x)P^4 + \frac{1}{3}\gamma(T, p, x)P^6 + SP^2, \quad (I)$$

где $\Phi_0(T, p, x)$ - термодинамический потенциал кристалла в парафазе, $\alpha(T, p, x)$, $\beta(T, p, x)$ и $\gamma(T, p, x)$ - коэффициенты разложения, P - поляризация, p - гидростатическое давление, приложенное к образцу, S - упругая податливость при постоянной поляризации, а x - концентрация примеси.

Влияние концентрации примеси и гидростатического давления на термодинамический потенциал проявляется через поведение коэффициентов разложения и в рамках предлагаемой теории рассматривается как возмущение, не меняющее общего характера физического процесса. Рассмотрим отдельно случай ФП второго рода (ФПИ) и ФП первого рода (ФПИ).

Ф П I I . Тогда в разложении (I) можно пренебречь членом $\frac{1}{3}\gamma(T, p, x)P^6$, а величину $\beta(T, p, x)$ будем считать постоянной величиной, не зависящей от температуры, давления и концентрации примеси. Коэффициент при P^2 можно

представить в виде

$$\mathcal{L}(T, p, x) = \mathcal{L}'_0(T - T_0) f(p, x) + \Delta \mathcal{L}(p, x), \quad (2)$$

где T_0 - температура ФП (ТФП) при нулевой концентрации примеси и отсутствии гидростатического давления. Величина $\Delta \mathcal{L}(p, x)$ описывает поведение ТФП под влиянием концентрации примеси и гидростатического давления. Если ограничиться первой степенью по p и x , то

$$\Delta \mathcal{L}(p, x) = \mathcal{L}_1 p + \mathcal{L}_2 x + \mathcal{L}_3 p x, \quad (3)$$

где член $\mathcal{L}_3 p x$ характеризует взаимное влияние давления и концентрации примеси на физические свойства сегнетоэлектрика. В аналогичном приближении рассмотрим $f(p, x)$

$$f(p, x) = 1 + \mathcal{L}_4 p + \mathcal{L}_5 x. \quad (4)$$

Величина $f(p, x)$ характеризует зависимость постоянной Кюри-Вейсса от концентрации примеси и давления, которая по отношению к зависимости температуры ФП от концентрации примеси и давления является эффектом второго порядка. Поэтому в выражении (4) перекрестным членом $p x$ пренебрегается. Тогда в рамках рассматриваемого приближения коэффициент $\mathcal{L}(T, p, x)$ представляется в следующем виде

$$\mathcal{L}(T, p, x) = \mathcal{L}'_0(T - T_0)(1 + \mathcal{L}_4 p + \mathcal{L}_5 x) + \mathcal{L}_1 p + \mathcal{L}_2 x + \mathcal{L}_3 p x, \quad (5)$$

откуда из требования обратимости в нуль коэффициента $\mathcal{L}(T, p, x)$ в точке ФП II можно получить взаимосвязь между температурой, концентрацией примеси и гидростатическим давлением кристалла:

$$\mathcal{L}'_0(T - T_0)(1 + \mathcal{L}_4 p + \mathcal{L}_5 x) + \mathcal{L}_1 p + \mathcal{L}_2 x + \mathcal{L}_3 p x = 0. \quad (6)$$

Следовательно, вывод [19] о том, что одного и того же эффекта можно добиться изменением какого-то одного параметра (T, p, x) имеет количественное описание в виде (6). ТФП можно представить в виде

$$T_0(p, x) = T_0(0, 0) + \Delta T_0(p, x), \quad (7)$$

где

$$\Delta T_0(p, x) = - \frac{\alpha_1 p + \alpha_2 x + \alpha_3 p x}{\alpha_0' (1 + \alpha_4 p + \alpha_5 x)}. \quad (8)$$

Учитывая, что согласно экспериментальным данным [12+20, 28+31] ТФП под действием возмущения изменяется почти по линейному закону, можно сделать вывод о малости коэффициентов α_4 и α_5 , а изменение ТФП представить в виде

$$\Delta T_0(p, x) = - \frac{1}{\alpha_0'} (\alpha_1 p + \alpha_2 x + \alpha_3 p x). \quad (9)$$

Тогда

$$\frac{dT_0}{dp} = - \frac{\alpha_1}{\alpha_0'} \left(1 + \frac{\alpha_3}{\alpha_1} x\right), \quad \frac{dT_0}{dx} = - \frac{\alpha_2}{\alpha_0'} \left(1 + \frac{\alpha_3}{\alpha_2} p\right). \quad (10)$$

Очевидно, что знак $\Delta T_0(p, x)$ противоположен знаку величины $\alpha_1 p + \alpha_2 x + \alpha_3 p x$.

Из условия равновесия Φ квадрат поляризации в окрестности точки ФПІІ можно представить в виде

$$P^2(T, p, x) = \frac{\alpha_0' (T_0 - T)}{\beta} (1 + \alpha_4 p + \alpha_5 x) - \frac{\alpha_1 p + \alpha_2 x + \alpha_3 p x}{\beta}, \quad (11)$$

но учитывая (8), имеем

$$P^2(T, p, x) = \frac{\alpha_0'}{\beta} (1 + \alpha_4 p + \alpha_5 x) [T_0 - T + \Delta T_0(p, x)]. \quad (12)$$

В случае, если под действием возмущения ТФП сдвинулась в сторону более высоких температур, то представляется интересным величина $P^2(T, p, x)$ в точке $T = T_0$

$$P^2(T_0, p, x) = \frac{\alpha_0'}{\beta} (1 + \alpha_4 p + \alpha_5 x) \Delta T_0(p, x). \quad (13)$$

Если аналогично (7) соответственно ввести величину гидростатического давления и концентрацию

$$\rho_0(T, x) = \frac{\alpha_0'(T_0 - T)(1 + \alpha_3 x) - \alpha_2 x}{\alpha_1 + \alpha_3 x + \alpha_0 \alpha_4 (T - T_0)},$$

$$x_0(T, p) = \frac{\alpha_0'(T_0 - T)(1 + \alpha_4 p) - \alpha_1 p}{\alpha_2 + \alpha_3 p + \alpha_0 \alpha_5 (T - T_0)}, \quad (14)$$

при которых происходит ФП, то квадрат поляризации можно представить в виде

$$P^2(T, p, x) = \frac{\alpha_0'}{\beta} (1 + \alpha_4 p + \alpha_5 x) [T_0(p, x) - T], \quad (15)$$

$$P^2(T, p, x) = \frac{\alpha_1 + \alpha_3 x + \alpha_0 \alpha_4 (T - T_0)}{\beta} [p_0(T, x) - p], \quad (16)$$

$$P^2(T, p, x) = \frac{\alpha_2 + \alpha_3 p - \alpha_0 \alpha_5 (T_0 - T)}{\beta} [x_0(T, p) - x]. \quad (17)$$

Если потребовать, чтобы ФП происходил при T_0 , $\overbrace{p_0(T, x) = 0 \text{ или } x_0(T, p) = 0}$, соответственно, то это накладывает определенные ограничения на оставшиеся два параметра. Согласно (8) и (14) это дает соотношения

$$\alpha_1 p + \alpha_2 x + \alpha_3 p x = 0, \quad \alpha_0'(T_0 - T)(1 + \alpha_5 x) - \alpha_2 x = 0,$$

$$\alpha_0'(T_0 - T)(1 + \alpha_4 p) - \alpha_1 p = 0, \quad (18)$$

которые являются частным случаем требования (6).

Из (15) очевидно, что кривая $P^2(T, p, x)$ не только сдвигается вправо или влево под действием возмущения, но и несколько меняет также характер поведения за счет множителя $1 + \alpha_4 p + \alpha_5 x$. Следовательно, можно найти значение температуры T_p^* , при которой возмущенная кривая $P^2(T, p, x)$ пересекает кривую $P^2(T, 0, 0)$

$$T_p^* = T_0 + \frac{1 + \alpha_4 p + \alpha_5 x}{\alpha_4 p + \alpha_5 x} \Delta T_0(p, x), \quad (19)$$

откуда можно сделать определенные выводы относительно знака величины $\alpha_4 p + \alpha_5 x$. Температура $T_p^* < T_0$, тогда второе слагаемое в (19) меньше нуля, т.е.

$$\text{Sign}(\alpha_4 p + \alpha_5 x) = - \text{Sign} \Delta T_0(p, x). \quad (20)$$

Величина квадрата поляризации при температуре $T=T_p^*$ имеет значение, равное

$$P^2(T_p^*, p, x) = -\frac{\alpha_0'}{\beta} \Delta T_0(p, x) \frac{1 + \alpha_4 p + \alpha_5 x}{\alpha_4 p + \alpha_5 x}, \quad (21)$$

которое подтверждает соотношение (20). Сравнивая требование (20) и выражение (8), очевидно, что

$$\text{Sign}(\alpha_4 p + \alpha_5 x) = \text{Sign}(\alpha_1 p + \alpha_2 x + \alpha_3 p x). \quad (22)$$

Величина диэлектрической проницаемости ϵ_p в парафазе имеет вид

$$\epsilon_p(T, p, x) = \frac{2\pi}{\alpha(T, p, x)}, \quad (23)$$

откуда с учетом (8) и (14) из (23) можно получить аналог закону Кюри-Вейсса.

$$\epsilon_p(T, p, x) = \frac{C(p, x)}{T - T_0(p, x)} = \frac{C(T, x)}{p - p_0(T, x)} = \frac{C(T, p)}{x - x_0(T, p)}, \quad (24)$$

где постоянные Кюри-Вейсса уже не являются постоянными и имеют вид

$$C(p, x) = \frac{2\pi}{\alpha_0'(1 + \alpha_4 p + \alpha_5 x)}, \quad C(T, x) = \frac{2\pi}{\alpha_1 + \alpha_2 x + \alpha_0 \alpha_4 (T - T_0)}, \quad (25)$$

$$C(T, p) = \frac{2\pi}{\alpha_2 + \alpha_3 p + \alpha_0 \alpha_5 (T - T_0)}.$$

Допустим, что под влиянием концентрации примеси и гидростатического давления температура ФП уменьшается, тогда согласно (20) величина $\alpha_4 p + \alpha_5 x$ положительна и постоянная Кюри-Вейсса $C(p, T)$ уменьшается. Следовательно, если ФП под влиянием возмущения уменьшается, то постоянная Кюри-Вейсса также падает и наоборот. Учитывая (25), квадрат поляризации можно представить в виде

$$P^2(T, p, x) = \frac{2\pi}{\beta C(p, x)} [T_0(p, x) - T] = \frac{2\pi}{\beta C(T, x)} [p_0(T, x) - p] = \frac{2\pi}{\beta C(T, p)} [x_0(T, p) - x]. \quad (26)$$

Аналогично (24) можно представить поведение величины диэлектрической проницаемости ϵ_s для сегнетофазы

$$\epsilon_s(T, p, x) = \frac{C(p, x)}{2[T_0(p, x) - T]} = \frac{C(T, x)}{2[p_0(T, x) - p]} = \frac{C(T, p)}{2[x_0(T, p) - x]}. \quad (27)$$

Если под действием возмущения ТФП уменьшается, то представляется интересным значение величины диэлектрической проницаемости в парафазе при температуре $T = T_0$

$$\epsilon_p(T_0, p, x) = \frac{C(p, x)}{\Delta T_0(p, x)}. \quad (28)$$

Температура, при которой возмущенная кривая в парафазе пересекает невозмущенную кривую в сегнетофазе, находится из уравнения

$$\epsilon_p(T, p, x) = \epsilon_s(T, 0, 0),$$

откуда

$$T_{ps}^* = T_0 - \frac{d_4 p + d_2 x + d_3 p x}{d_0 (3 + d_4 p + d_5 x)} = T_0 + \frac{C_w}{C_w + 2C(p, x)} \Delta T_0(p, x). \quad (29)$$

Величина C_w описывает постоянную Кюри-Вейсса при нулевой концентрации примеси и нулевом гидростатическом давлении. Значение диэлектрической проницаемости при температуре T_{ps}^* имеет вид

$$\epsilon(T_{ps}^*, p, x) = \frac{3 + d_4 p + d_5 x}{d_4 p + d_2 x + d_3 p x} = - \frac{C_w + 2C(p, x)}{2 \Delta T_0(p, x)}. \quad (30)$$

Выражения (29) и (30) могут быть использованы для нахождения функциональной зависимости постоянной Кюри-Вейсса от концентрации примеси и гидростатического давления.

Если под действием возмущения ТФП увеличивается, то представляется интересным значение величины диэлектрической проницаемости в сегнетофазе при температуре $T = T_0$

$$\epsilon_s(T_0, p, x) = \frac{C(p, x)}{2 \Delta T_0(p, x)}. \quad (31)$$

Возмущенная кривая диэлектрической проницаемости в сегнетофазе пересекает невозмущенную кривую в парафазе в точке T_{sp}^* , которая находится из уравнения

$$\epsilon_s(T, p, x) = \epsilon_p(T, 0, 0).$$

Тогда

$$T_{sp}^* = T_0 \frac{2(\alpha_1 p + \alpha_2 x + \alpha_3 p x)}{\alpha_0'(3 + \alpha_4 p + \alpha_5 x)} = T_0 + \frac{2C_w}{C(p, x) + 2C_w} \Delta T_0(p, x), \quad (32)$$

а величина диэлектрической проницаемости в точке T_{sp}^* равна

$$\mathcal{E}(T_{sp}^*, p, x) = \frac{C(p, x) + 2C_w}{2\Delta T_0(p, x)}. \quad (33)$$

Учитывая явный вид (I) имеем следующее выражение для энтропии

$$S(T, p, x) = S_0(T, p, x) + \frac{d(T, p, x)}{\beta} d^{(1)}(T, p, x),$$

т.е. скачок энтропии равен

$$\Delta S(T, p, x) = \frac{d_0'(1 + \alpha_4 p + \alpha_5 x)}{\beta} [d_0'(T - T_0)(1 + \alpha_4 p + \alpha_5 x) + \alpha_4 p + \alpha_2 x + \alpha_3 p x], \quad (34)$$

откуда, принимая во внимание выражение для постоянных Кюри-Вейсса, соотношение (34) приводится к виду

$$\begin{aligned} \Delta S(T, p, x) &= \frac{4\pi^2 [T - T_0(p, x)]}{\beta C^2(p, x)} = \frac{4\pi^2 [p - p_0(T, x)]}{C(p, x) C(T, x)} = \\ &= \frac{4\pi^2 [x - x_0(T, p)]}{C(p, x) C(T, p)}. \end{aligned} \quad (35)$$

Очевидно, что в точке ФП скачок энтропии равен нулю, что соответствует выводам термодинамики.

Для теплоемкости имеем следующее соотношение

$$C(T, p, x) = C_0(T, p, x) + T \frac{[d_0^{(1)}(T, p, x)]^2}{\beta}.$$

Учитывая (5), получаем величину скачка теплоемкости

$$\Delta C(T, p, x) = \frac{T}{\beta} d_0'^2 (1 + \alpha_4 p + \alpha_5 x)^2, \quad (36)$$

которую можно привести к виду

$$\Delta C(T, p, x) = \frac{4\pi^2}{\beta C^2(p, x)} T. \quad (37)$$

Непосредственно из (37) следует, что скачок теплоемкости в точке ФП увеличивается, если растет ТФП и уменьшается в противном случае.

Всякий сегнетоэлектрический кристалл является одновременно и пьезоэлектрическим. Поэтому представляется интересным рассмотреть и анализ пьезомодуля кристалла, который характеризует реакцию образца на механические воздействия. Величину пьезомодуля $d(T, p, x)$ можно связать с производной поляризации по напряжению, что дает

$$d(T, p, x) = \frac{d_0'(T_0 - T) d_4 - d_5 x - d_1}{2\beta P(T, p, x)} \quad (38)$$

При малых напряжениях и нулевой концентрации примеси соотношение (38) может быть приведено к виду

$$d = - \frac{d_1}{2\beta P},$$

что совпадает с результатами [32, 33]. Однако при больших давлениях величина пьезополяризации согласно [34] не является линейной функцией напряжений и, следовательно, необходимо учитывать зависимость (38), которая применима для любых напряжений. Учитывая (25), величину пьезомодуля можно представить в виде

$$d(T, p, x) = - \frac{\mathfrak{E}}{C(T, x)\beta P(T, p, x)} = - \sqrt{\frac{\mathfrak{E}}{2\beta C(T, x)[p_0(T, x) - p]}} \quad (39)$$

В окрестности ФПІІ имеет место аномально большое поглощение звуковых волн. Наличие экспериментальных исследований такого характера при гидростатическом давлении [35+37] вызывает необходимость теоретической разработки вопроса. Тогда в разложении (I) необходимо учесть еще члены, обусловленные воздействием на кристалл звуковой волны $-\alpha\epsilon P^2 - S'\epsilon^2$, где ϵ - механическое напряжение, вызванное воздействием звуковой волны, α - коэффициент электрострикции, S' - упругая податливость. Обозначая индуцированную звуковой волной поляризацию через $\nu_i(T, p, x)$, имеем

$$\nu_i(T, p, x) = - \frac{\alpha\epsilon}{2\sqrt{\beta[d_0'(T_0 - T)(1 + d_4 p + d_5 x) - d_1 p - d_2 x - d_3 p x]}} \quad (40)$$

что с учетом (25) дает

$$\begin{aligned} \mu_i(T, p, x) &= -\frac{\alpha \epsilon}{2} \sqrt{\frac{C(p, x)}{2\pi\beta[T_0(p, x) - T]}} = -\frac{\alpha \epsilon}{2} \sqrt{\frac{C(T, x)}{2\pi\beta[\rho_0(T, x) - p]}} = \\ &= -\frac{\alpha \epsilon}{2} \sqrt{\frac{C(T, p)}{2\pi\beta[x_0(T, p) - x]}}. \end{aligned} \quad (41)$$

Время релаксации $\tau(T, p, x)$ может быть представлено в виде

$$\tau(T, p, x) = -4L \left[d'_0(T - T_0)(1 + d_4 p + d_5 x) + d_1 p + d_2 x + d_3 p x \right]^{-1}, \quad (42)$$

где L - кинетический коэффициент, не имеющий особенности в точке ФП. Подобно (41), время релаксации можно представить в виде

$$\tau(T, p, x) = \frac{2L}{\pi} \frac{C(p, x)}{T_0(p, x) - T} = \frac{4L}{\pi} \epsilon_s(T, p, x). \quad (43)$$

Коэффициент поглощения ультразвука в сегнетоэлектрических твердых растворах имеет вид

$$K(T, p, x) = \sqrt{\frac{2\rho}{S}} \frac{L\alpha^2 \omega^2}{\beta} \frac{2\pi}{\epsilon(T, p, x) \left[\omega^2 + \frac{64\pi^2 L^2}{\epsilon^2(T, p, x)} \right]}, \quad (44)$$

где ρ - плотность кристалла.

Приведенные выше рассуждения были сделаны в предположении, что коэффициент разложения при P^4 является постоянной величиной. Это имеет место лишь до определенного значения давления. Например, для кристалла триглицинселената [28] это имеет силу до 5000 кг/см², о чем свидетельствует поведение квадрата поляризации. При более высоких давлениях спонтанная поляризация резко уменьшается по величине (более чем в два раза) и несколько меняет характер своего поведения. В рамках предлагаемой теории это может быть частично объяснено (13) влиянием члена $1 + d_4 p + d_5 x$. В [28] отмечено, что при давлении $p = 7500 \frac{\text{кг}}{\text{см}^2}$

и температуре $T=49,6^{\circ}\text{C}$ имеется тройная точка и ФПІІ переходит в ФПІ. Согласно [38] аналогичная картина наблюдается у кислого сульфата аммония. Очевидно, что для рассмотрения ФПІІ близкого к ФПІ в выражении (I) необходимо учитывать все члены разложения, так как коэффициент β в критической точке обращается в нуль. Если ограничиться первой степенью разложения по величине концентрации примеси, гидростатического давления и температуре кристалла, то получим

$$\beta = \beta_0 \cdot [(T_0^{\circ} + T_1 x - T) + (p_0^{\circ} + p_1 x - p)], \quad (45)$$

где T_0° и p_0° - величина температуры и давления в критической точке, численные значения которых для триглицинселената приведены выше, а T_1 и p_1 описывают зависимость T_0° и p_0° от концентрации примеси. Величина температуры и давления, при которых происходит качественное изменение ФП различно для разных веществ. Например, для триглицинофторбериллата исследования вплоть до 8000 кг/см^3 [31] не обнаружили такого эффекта. Вероятно p_0° и T_0° для данного вещества достаточно высоко. Это дает право считать, что вышеизложенное приближение достаточно правомерно.

Остановимся несколько более подробно на случае ФПІІ, близких к ФПІ. Коэффициент γ будем считать постоянной величиной. Тогда

$$\rho^2(T, p, x) = \frac{\beta}{2\gamma} \left[\sqrt{(T_0^{\circ}(x) - T + p_0^{\circ}(x) - p)^2 + \frac{8\gamma\gamma}{\beta_0^2 C(p,x)} [T_0(p,x) - T] - (T_0^{\circ}(x) - T + p_0^{\circ}(x) - p)} \right], \quad (46)$$

откуда в критической точке $\beta(T, p, x) = 0$, $\rho(T, p, x) = 0$ и величина поляризации в точке ФПІІ равна нулю. Соотношение (45), (46) позволяет найти связь между температурой и давлением критической точки с температурой ФПІІ, так как критическая точка является так же одновременно и точкой ФПІІ. Тогда

$$T_0 - T_0^{\circ} = \frac{(\alpha_1 + \alpha_3 x)(p_0^{\circ} + p_1 x) + \alpha_2 x}{\alpha_0 [1 + \alpha_5 x + \alpha_4 (p_0^{\circ} + p_1 x)]} + T_1 x, \quad (47)$$

или учитывая (8)

$$T_0^* - T_0 = \Delta T_0 (p_0^*(x), y) - T_1 x. \quad (48)$$

Ф П I. При температуре и давлении больших p_0^0 и T_0^0 имеет место ФП, который можно рассмотреть аналогично ФП II. В этом случае коэффициент при p^2 в точке ФП не обращается в нуль, причем величина α (T, p, x) в точке ФП зависит согласно экспериментальным данным [12-27] от концентрации примеси и давления. Ограничиваясь первой степенью гидростатического давления и второй степенью по концентрации примеси получим

$$\alpha(T, p, x) = \alpha_0(1 + \alpha_6 x + \alpha_7 x^2 + \alpha_8 p + \alpha_9 px) + \alpha_0'(T - T_0)(1 + \alpha_4 p + \alpha_5 x) + \alpha_1 p + \alpha_2 p^2 + \alpha_3 px, \quad (49)$$

где первое слагаемое описывает физические свойства кристалла в точке ФП, а оставшиеся - сдвиг ТФП под влиянием концентрации примеси и гидростатического давления. Величина β (p, x) связана с коэффициентом α (p, T, x) в точке ФП соотношением

$$3\beta^2(p, x) = 16\alpha_0(1 + \alpha_6 x + \alpha_7 x^2 + \alpha_8 p + \alpha_9 px) \gamma(p, x). \quad (50)$$

Обычно при термодинамическом описании физических свойств кристалла, коэффициент γ считается постоянным, однако анализ экспериментальных результатов [39] указывает на необходимость учета зависимости γ от концентрации, примеси и гидростатического давления. Ограничиваясь линейным приближением, имеем

$$\gamma(p, x) = \gamma_0(1 + \gamma_1 p + \gamma_2 x). \quad (51)$$

Зависимость температуры ФП под влиянием возмущения имеет вид (7), (8), а критическая температура θ (p, x) равна

$$\theta(p, x) = T_0(p, x) - \frac{\alpha_0(1 + \alpha_6 x + \alpha_7 x^2 + \alpha_8 p + \alpha_9 px)}{\alpha_0'(1 + \alpha_4 p + \alpha_5 x)}. \quad (52)$$

Учитывая, что α_4 и α_5 достаточно малы, ими можно пренебречь, тогда вводя величину Δ (p, x), где

$$\Delta(p, x) = T_0(p, x) - \theta(p, x) \quad (53)$$

можно найти экстремальное значение Δ . Имеем

$$\Delta(p, x_0) = \frac{d_0}{d_0'} \left[1 - \frac{(d_9 p + d_6)^2}{4 d_7} + d_8 p \right], \quad (54)$$

где

$$x_0 = - \frac{d_9 p + d_6}{2 d_7}.$$

Из (52) вытекает формально возможность качественного изменения физического процесса, ФП может перейти в ФПІІ. Математическое условие этого перехода имеет вид

$$(1 + d_6 x + d_9 x^2 + d_8 p + d_7 p x) = 0, \quad (55)$$

откуда очевидно, что оно может быть выполнено как за счет влияния гидростатического давления, так и за счет концентрации примеси.

Из условия равновесия термодинамического потенциала (I) с учетом соотношения (50), квадрат поляризации в окрестности точки ФПІІ можно представить в виде

$$P^2(T, p, x) = \sqrt{\frac{2\pi}{3C(p, x) \gamma_0 (1 + \gamma_1 p + \gamma_2 x)}} \left[2 \sqrt{T_0(p, x) - \theta(p, x)} + \sqrt{4T_0(p, x) - \theta(p, x) - 3T} \right], \quad (56)$$

откуда очевидно, что в критической точке $P^2(T, p, x) = 0$. Кроме того в случае роста ТФП под влиянием концентрации представляется полезным определение величины спонтанной поляризации при температуре $T = T_0$. На линии ФП квадрат спонтанной поляризации имеет вид

$$P_0^2(p, x) = \sqrt{\frac{6\pi \Delta(p, x)}{C(p, x) \gamma(p, x)}}, \quad (57)$$

откуда легко определить экстремальное значение $P_0^2(p, x)$.

Учитывая (52) величину диэлектрической проницаемости в парафазе можно представить в виде

$$\epsilon_p(T, p, x) = \frac{C(p, x)}{T - \theta(p, x)}. \quad (58)$$

На линии ФП величина (58) может быть преобразована к виду

$$\xi_p^{\circ}(p, x) = \frac{C(p, x)}{T_0(p, x) - \theta(p, x)} = \frac{C(p, x)}{\Delta(p, x)} = \frac{2\pi}{d_0(1 + d_6 x + d_7 x^2 + d_8 p + d_9 p x)} \quad (59)$$

и имеет при $x = x_0$ экстремальное значение, равное

$$\xi_p^{\circ}(p, x_0) = \frac{\frac{2\pi}{d_0}}{1 - \frac{(d_9 p + d_6)^2}{4 d_7} + d_8 p} \quad (60)$$

Аналогично для сегнетофазы. В окрестности точки ФП величина диэлектрической проницаемости представляется следующим образом

$$\xi_s(T, p, x) = \frac{C(p, x)}{\frac{8}{3} [2\Delta(p, x) + \sqrt{\Delta(p, x) [\Delta(p, x) + 3\{T_0(p, x) - T\}]}] - 4\Delta(p, x) - 4[T - T_0(p, x)]} \quad (61)$$

откуда на линии ФП имеем

$$\xi_s^{\circ}(p, x) = \frac{C(p, x)}{4\Delta(p, x)} = \frac{\pi}{2 d_0(1 + d_6 x + d_7 x^2 + d_8 p + d_9 p x)} \quad (62)$$

При концентрации $x = x_0$ получаем

$$\xi_s^{\circ}(p, x_0) = \frac{\frac{\pi}{2}}{1 - \frac{(d_9 p + d_6)^2}{4 d_7} + d_8 p} \quad (63)$$

Соотношения (59) и (62) позволяют рассчитать скачок диэлектрической проницаемости на линии ФП под влиянием гидростатического давления и концентрации примеси.

Учитывая аналитический вид Φ , получаем следующую величину для скачка энтропии на линии ФП

$$\Delta S(p, x) = -\frac{2\pi}{C(p, x)} \sqrt{\frac{6\pi \Delta(p, x)}{C(p, x) \gamma(p, x)}} = -\left(\frac{2\pi}{C(p, x)}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{3\Delta(p, x)}{\gamma(p, x)}}, \quad (64)$$

что позволяет определить количество теплоты, выделяющееся при ФП

$$\Delta Q(p, x) = -\left(\frac{2\pi}{C(p, x)}\right)^{3/2} T_0(p, x) \sqrt{\frac{3\Delta(p, x)}{\gamma(p, x)}} \quad (65)$$

Используя уравнение Клайперона-Клаузиуса

$$\frac{dT_0(p,x)}{dp} = T_0(p,x) \frac{\Delta V(p,x)}{\Delta Q(p,x)} \quad (66)$$

и выражение (65) можно теоретически рассчитать скачок объема кристалла на линии ФП. Кроме того, предложенная методика позволяет также рассмотреть поведение теплоемкости на линии ФП

$$\Delta C(p,x) = \frac{\pi T_0(p,x)}{C(p,x)} \sqrt{\frac{6\pi}{C(p,x)\gamma(p,x)\Delta(p,x)}} \quad (67)$$

Определяя величину пьезомодуля как производную от поляризации по гидростатическому давлению на линии ФП получаем

$$d(p,x) = \frac{P_0(p,x)}{4} \left[\frac{\alpha_0(\alpha_g + \alpha_3 x) - \alpha_0' \alpha_4 (T - T_0) - \alpha_1 - \alpha_3 x}{\frac{2\pi}{C(p,x)} \Delta(p,x)} - \frac{\gamma_1}{1 + \gamma_1 p + \gamma_2 x} \right],$$

которая при малых значениях гидростатического давления переходит в обычную формулу пьезомодуля.

Далее рассмотрим поглощение ультразвука в окрестности точки ФП1. Аналогично рассмотренному выше случаю ФП11 термодинамический потенциал Φ следует дополнить членами, описывающими влияние звуковой волны на кристалл. Из условия термодинамического потенциала (I) для величины индуцированной звуковой волной поляризации, получаем на линии ФП следующее выражение

$$P_i(p,x) = \frac{\alpha_6}{4} \sqrt{\frac{3C(p,x)}{2\pi\gamma(p,x)\Delta(p,x)}}, \quad (68)$$

а время релаксации может быть представлено соотношением вида

$$\tau(p,x) = -\frac{1}{16\pi L} \frac{C(p,x)}{\Delta(p,x)}. \quad (69)$$

Коэффициент поглощения ультразвука в сегнетоэлектрических твердых растворах при наличии гидростатического давления имеет более громоздкое выражение

$$K(p, x) = \sqrt{\frac{6\rho}{S\gamma(p, x)}} L \frac{2 \cdot 2}{\omega} \frac{\sqrt{2x \frac{\Delta(p, x)}{C(p, x)}}}{\left[\frac{(16xL \Delta(p, x))^2}{C(p, x)} + \omega^2 \right]} \quad (70)$$

Представить рассмотренные выше величины в окрестности ФП достаточно простым выражением не удастся и по этой причине они не приводятся. Следует отметить, что рассматривать отдельно случай ФП I близкого к ФП II нет необходимости, так как из-за связи между коэффициентами $\beta(p, x)$ и $L(T, p, x)$ в точке ФП, этот случай получается автоматически.

Сравнение предлагаемой методики с экспериментом представляется весьма интересным и полезным. Отсутствие экспериментальных исследований на монокристаллах твердых растворов при наличии гидростатического давления делают эту задачу невыполнимой. Сугубо отдельные эксперименты качественно описываются предлагаемой теорией. Величина, обратная диэлектрической проницаемости линейно зависит от гидростатического давления подобно температуре ФП. Однако данная методика разработана для монокристаллов, поэтому дальнейшее развитие термодинамики сегнетоэлектрических твердых растворов может идти по пути усреднения вышеполученных соотношений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вул Б.М., Верещагин Л.Ф. Доклады АН СССР, 48, 662 (1945).
2. Merz W.J. Phys. Rev. 78, 52 (1950).
3. Shirane G., Sato K. J. Phys. Soc. Japan. 6, 20 (1951).
4. Rushman D.F., Stevens M.A. Trans. Farad. Soc. A 42, 231 (1946).
5. Michels A., Meurs K. C.R. reunion annu. areo. comm. thermodyn. Paris. 315 (1952).
6. Klimovski J., Pietrzak J. Proc. Phys. Soc. 75, 456 (1960).
7. Klimovski J. Phys. Status solidi. 2, 456 (1962).
8. Minomura S., Kowakubo T., Nakagawa T., Sawada S. J. Appl. Phys. (Japan). 3, 562 (1964).
9. Moremo M., GrAmicher H. Helv. phys. acta. 37, 625 (1964).
10. Samara G.A., Giardini A.A. Phys. Rev. 140, 954 (1965).
11. Forsbergh P.W. Phys. Rev. 93, 686 (1954).
12. Hegenbarth E., Frenzel C. Cryogenics. 2, 331 (1967).
13. Поландов И.Н., Леженев А.П., Дадковская О.С., Климов В.М. ФТТ. 12, 3616 (1970).
14. Bosman A.J., Hawinga E.E. Phys. Rev. 129, 1953 (1963).
15. Von Martin Richard. Ann. der Physik. 7. Folge. Band 8. Heft 7-8, 23 (1961).
16. Поландов И.Н. Доклады АН СССР. 150, 779 (1963).
17. Поландов И.Н., Мылов В.А. ФТТ. 6, 499 (1964).
18. Фрицберг П.А. Сб. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Стр. II 7. Рига, Изд-во "Зинатне", 1971.
19. Свенсен К. Физика высоких давлений. М., ИЛ, стр. 325, 1963.
20. Поландов И.Н. ФТТ. 7, 1874 (1965).
21. Goswami A.K. J. Phys. Soc. Japan, 21, 1037 (1966).
22. Samara G.A. Phys. Rev. 151, 378 (1966).
23. Поландов И.Н., Мылов В.П. ФТТ. 9, 2319 (1967).
24. Леонидова Г.А., Волк Т.Р. ФТТ. 7, 3344 (1965).
25. Krasnikova A. Ju., Polandov I. N. Proc. of the International Meet. on Ferroelectricity. 1, p. 361, Prague. 1966.
26. Поландов И.Н., Мылов В.П., Струков Б.А. Известия АН СССР. Сер. физ. 31, 1208 (1967).

27. Смоленский Г.А., Пасынков Р.Е. ЖЭФ. 24, 69 (1953).
28. Поландов И.Н., Мылов В.П., Струков Б.А., Варикаш В.М. ФТТ. 10, 1377 (1968).
29. Мылов В.П., Поландов И.Н., Струков Б.А. Письма в редакцию ЖЭФ. 4, 255 (1966).
30. Леонидова Г.Г., Поландов И.Н., Голентовская Л.П. ФТТ. 4, 3377 (1962).
31. Мылов В.П., Поландов И.Н., Струков Б.А. ФТТ. 9, 3012 (1967).
32. Devonshire A. Phil. Mag. 40, 1040 (1949).
33. Гиншбург В.Л. УФН. 38, 490 (1949).
34. Berlincourt S., Jaffe H. Phys.Rev. 111, 143 (1958).
35. Meeks E.L., Arnold R.T. Phys.Rev. B, 1, 982 (1970).
36. Beattie A.G. G.A.J.Appl.Phys. 42, 2376 (1971).
37. Mackey E., Arnold R.T. J.Appl.Phys. 40, 4806 (1969).
38. Pepinsky R., Vedam K., Hoshino S., Okaya Y. Phys. Rev. 111, 1508 (1958).
39. Боков В.А. ЖЭФ. 28, 77 (1958).
40. Поландов И.Н., Струков Б.А., Мылов В.П. ФТТ. 9, 1477 (1967).

В.Э.Юрневич, Б.Н.Ролов

ТЕРМОДИНАМИКА СЕГНЕТОФЕРРОМАГНИТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Наличие у сегнетоферромагнетиков ряда практически важных свойств (диэлектрических, магнитных, пьезосвойств и др.) привлекает исследователей [1+10]. Однако представляется интересным рассмотреть сегнетоферромагнитные твердые растворы. В предлагаемой работе исследуется влияние концентрации примеси и величины гидростатического давления на свойства сегнетомангнетика.

Рассмотрим случай фазового перехода второго рода (ФП II). Тогда термодинамический потенциал Φ можно представить в виде

$$\Phi(T, p, x) = \Phi_0 + \alpha(T, p, x)P^2 + \frac{\beta}{2}P^4 + \alpha_1(T, p, x)M^2 + \frac{\beta_1}{2}M^4 + RP^2M^2, \quad (1)$$

где $\Phi_0, \alpha, \alpha_1, \beta$ и β_1 - коэффициенты разложения, P - поляризация, M - намагниченность, p - гидростатическое давление, x - концентрация примеси, T - температура. Величина R описывает взаимосвязь между электрической и магнитной подсистемами. Ограничиваясь линейным приближением по x и p , имеем

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha'_0(1 + k_1x + k_2px + k_3p)(T - T_p^0) + u_1x + u_2px + u_3p \\ \alpha_1 &= \alpha'_1(1 + k'_1x + k'_2px + k'_3p)(T - T_M^0) + u'_1x + u'_2px + u'_3p \end{aligned} \quad (2)$$

где T_M^0 и T_p^0 - температура ФП магнитной и электрической подсистемы при $x=0$ и $p=0$ в предположении, что эти подсистемы не взаимодействуют. Из выражения (2) можно найти температуру, величину концентрации примеси и величину гидростатического давления, при которых происходит ФП в электрической и магнитной подсистемах:

$$T_M(p, x) = T_M^0 - \frac{u_1'x + u_2'px + u_3'p}{\alpha_{01}(1 + k_1'x + k_2'px + k_3'p)}, \quad T_P(p, x) = T_P^0 - \frac{u_1x + u_2px + u_3p}{\alpha_0(1 + k_1x + k_2px + k_3p)},$$

$$X_M(T, p) = \frac{\alpha_{01}'(T_M^0 - T)(1 + k_3'p) - u_3'p}{\alpha_{01}'(T - T_M^0)(k_1' + k_2'p) + u_1' + u_2'p}, \quad X_P(T, p) = \frac{\alpha_0'(T_P^0 - T)(1 + k_3p) - u_3p}{\alpha_0'(T - T_P^0)(k_1 + k_2p) + u_1 + u_2p}, \quad (3)$$

$$P_M(T, x) = \frac{\alpha_{01}'(T_M^0 - T)(1 + k_1'x) - u_1'x}{\alpha_{01}'(T - T_M^0)(k_3' + k_2'x) + u_3' + u_2'x}, \quad P_P(T, x) = \frac{\alpha_0'(T_P^0 - T)(1 + k_1x) - u_1x}{\alpha_0'(T - T_P^0)(k_3 + k_2x) + u_3 + u_2x}.$$

Вводя обобщенные постоянные Кюри-Вейсса

$$C_w^M(p, x) = \frac{2\pi}{\alpha_{01}'(1 + k_1'x + k_2'px + k_3'p)}, \quad C_w^P(p, x) = \frac{2\pi}{\alpha_0'(1 + k_1x + k_2px + k_3p)},$$

$$C_w^M(T, p) = \frac{2\pi}{\alpha_{01}'(T - T_M^0)(k_1' + k_2'p) + u_1' + u_2'p}, \quad C_w^P(T, p) = \frac{2\pi}{\alpha_0'(T - T_P^0)(k_1 + k_2p) + u_1 + u_2p}, \quad (4)$$

$$C_w^M(T, x) = \frac{2\pi}{\alpha_{01}'(T - T_M^0)(k_3' + k_2'x) + u_3' + u_2'x}, \quad C_w^P(T, x) = \frac{2\pi}{\alpha_0'(T - T_P^0)(k_3 + k_2x) + u_3 + u_2x}$$

вместо (3) получаем:

$$T_M(p, x) = T_M^0 - \frac{C_w^M(p, x)}{2\pi} [u_1'x + u_2'px + u_3'p], \quad T_P(p, x) = T_P^0 - \frac{C_w^P(p, x)}{2\pi} [u_1x + u_2px + u_3p],$$

$$X_M(T, p) = \frac{C_w^M(T, p)}{2\pi} [\alpha_{01}'(T_M^0 - T)(1 + k_3'p) - u_3'p], \quad X_P(T, p) = \frac{C_w^P(T, p)}{2\pi} [\alpha_0'(T_P^0 - T)(1 + k_3p) - u_3p], \quad (5)$$

$$P_M(T, x) = \frac{C_w^M(T, x)}{2\pi} [\alpha_{01}'(T_M^0 - T)(1 + k_1'x) - u_1'x], \quad P_P(T, x) = \frac{C_w^P(T, x)}{2\pi} [\alpha_0'(T_P^0 - T)(1 + k_1x) - u_1x].$$

Однако как экспериментальный так и теоретический интерес представляет именно учет взаимодействия между электрической и магнитной подсистемами. Кроме того для конкретности предположим, что температура сегнетоэлектрического ФП ниже температуры магнитного ФП. Тогда величину квадрата намагниченности в области существования только магнитной подсистемы получаем

$$M^E(T, p, x) = \frac{2\pi}{\beta_1 C_w^M(p, x)} [T_M(p, x) - T] = \frac{2\pi}{\beta_1 C_w^M(T, x)} [P_M(T, x) - p] = \frac{2\pi}{\beta_1 C_w^M(T, p)} [X_M(T, p) - x]. \quad (6)$$

Для удобства введем обобщенную переменную U , которая может обозначать либо температуру, либо концентрацию

примеси, либо гидростатическое давление, а постоянную Кюри-Вейсса обозначим через C_w , не записывая переменных, от которых она зависит. Тогда

$$M^2(T, p, x) = \frac{2\pi}{\beta_1 C_w^M} [Y_M - Y]. \quad (7)$$

Учитывая последнее слагаемое в выражении (I), т.е. влияние магнитной подсистемы на электрическую, получаем следующее выражение для температуры, величины концентрации примеси и величины гидростатического давления, при которых происходит ФП сегнетоэлектрической подсистемы

$$T^P(p, x) = \frac{\beta_1 C_w^M(p, x) T_p(p, x) - RC_w^P(p, x) T_M(p, x)}{\beta_1 C_w^M(p, x) - RC_w^P(p, x)}, \quad p^P(T, x) = \frac{\beta_1 C_w^M(T, x) p_p(T, x) - RC_w^P(T, x) p_M(T, x)}{\beta_1 C_w^M(T, x) - RC_w^P(T, x)},$$

$$x^P(T, p) = \frac{\beta_1 C_w^M(T, p) x_p(T, p) - RC_w^P(T, p) x_M(T, p)}{\beta_1 C_w^M(T, p) - RC_w^P(T, p)} \quad (8)$$

или используя обозначения (7) получаем

$$Y^P = \frac{\beta_1 C_w^M Y_p - RC_w^P Y_M}{\beta_1 C_w^M - RC_w^P}. \quad (9)$$

Введем величину $\Delta Y_M^P = Y_M - Y^P$. Тогда

$$\Delta Y_M^P = \frac{\beta_1 C_w^M}{\beta_1 C_w^M - RC_w^P} (Y_M - Y_p). \quad (10)$$

Аналогично $\Delta Y_p^P = Y_p - Y^P$, откуда

$$\Delta Y_p^P = \frac{RC_w^P}{\beta_1 C_w^M - RC_w^P} (Y_M - Y_p). \quad (11)$$

Величина квадрата поляризации в области сосуществования магнитной и электрической подсистем имеет вид

$$P^2(T, p, x) = \frac{2\pi}{R^2 - \beta_1 \beta} \left[\frac{R}{C_w^M} - \frac{\beta_1}{C_w^P} \right] (Y^P - Y). \quad (12)$$

Аналогично для квадрата намагниченности

$$M^2(T, p, x) = \frac{2\pi}{R^2 - \beta_1 \beta} \left[\left(\frac{\beta}{C_w^M} - \frac{R}{C_w^P} \right) (Y - Y_p) - \frac{\beta}{C_w^M} (Y_M - Y_p) \right]. \quad (13)$$

При $Y = Y^P$ выражение (13) совпадает с (7). Однако меняется угол наклона кривой $M^2(T, p, x)$ от значения, равного

$$\operatorname{tg} \varphi_-^M = \frac{2\pi}{R^2 - \beta_1 \beta} \left[\frac{\beta}{C_w^M} - \frac{R}{C_w^P} \right] \quad (14)$$

слева от точки ФП сегнетоэлектрической подсистемы до

$$\operatorname{tg} \varphi_+^M = -\frac{2\pi}{\beta_1 C_w^M} \quad (15)$$

справа от точки ФП, что позволяет количественно определить постоянные Кюри-Вейсса.

Рассмотрим поведение диэлектрической и магнитной проницаемости. В парамагнитной области имеем

$$\varepsilon_I(T, p, x) = \frac{C_w^P}{Y - Y^P}, \quad \mu_I(T, p, x) = \frac{C_w^M}{Y - Y_M} \quad (16)$$

Однако при $Y^P < Y < Y_M$ получаем

$$\mu_{II}(T, p, x) = \frac{C_w^M}{2(Y_M - Y)}, \quad \varepsilon_{II}(T, p, x) = \frac{C_w^P}{Y - Y^P}, \quad (17)$$

где

$$C_w^P = \frac{\beta_1 C_w^M}{\beta_1 C_w^M - R C_w^P} C_w^P \quad (18)$$

является постоянной Кюри-Вейсса с учетом магнитной подсистемы.

Из (16) и (17) очевидно, что в точке ФП магнитной подсистемы кривая $\varepsilon(T, p, x)$ претерпевает излом. Для величины, обратной диэлектрической проницаемости справа от точки ФП магнитной подсистемы получаем

$$\operatorname{tg} \varphi_+^\varepsilon = \frac{1}{C_w^P} \quad (19)$$

Аналогично слева от точки ФП магнитной подсистемы

$$\operatorname{tg} \varphi_-^\varepsilon = \frac{\beta_1 C_w^M - R C_w^P}{\beta_1 C_w^M C_w^P} \quad (20)$$

Вводя величину $\Delta \operatorname{tg} \varphi^\varepsilon = \operatorname{tg} \varphi_+^\varepsilon - \operatorname{tg} \varphi_-^\varepsilon$, получаем

$$\Delta \operatorname{tg} \psi^E = \frac{R}{\beta_1 C_w^M} \quad (21)$$

что позволяет количественно определить величину C_w^M .

В области существования электрической и магнитной подсистем имеем

$$\varepsilon_{\text{III}}(T, p, x) = \frac{C_w^P}{2[T^P - T]}, \quad \mu_{\text{III}}(T, p, x) = \frac{\beta C_w^M C_w^P}{2\{[\beta C_w^P - RC_w^M](T^P - T) + \beta C_w^P(T_M - T^P)\}}, \quad (22)$$

откуда очевидно, что в точке ФП электрической подсистемы кривая магнитной проницаемости претерпевает излом. Аналогично (19), (20) для величины, обратной магнитной проницаемости имеем

$$\operatorname{tg} \psi_-^M = -\frac{2}{\beta C_w^P C_w^M} (\beta C_w^P - RC_w^M) \quad (23)$$

слева от точки ФП электрической подсистемы и

$$\operatorname{tg} \psi_+^M = -\frac{2}{C_w^M}. \quad (24)$$

Тогда обозначая $\Delta \operatorname{tg} \psi^M = \operatorname{tg} \psi_-^M - \operatorname{tg} \psi_+^M$, получаем

$$\Delta \operatorname{tg} \psi^M = 2 \frac{R}{\beta C_w^P}, \quad (25)$$

откуда аналогично (21) можно определить количественно значение C_w^P .

Следует также отметить существование в этой области смешанных магнитно-электрических и электромагнитных постоянных, характеризующих влияние электрического поля на магнитную подсистему и магнитного поля на электрическую подсистему. Эти постоянные равны между собой и имеют вид

$$\chi_M^E = \chi_E^M = \frac{RC_w^P C_w^M}{2\{(\beta C_w^M - RC_w^P)(T - T^P)[(\beta C_w^P - RC_w^M)(T - T^P) - \beta C_w^P(T_M - T^P)]\}}. \quad (26)$$

Далее рассмотрим поведение энтропии и теплоемкости в окрестности точки ФП II. Получаем

$$S(T, p, x) = S_0 + \Delta S^M(T, p, x) + \Delta S^P(T, p, x), \quad (27)$$

где ΔS^M - изменение энтропии, вызванное магнитной подсистемой, а ΔS^P - изменение энтропии, вызванное электрической подсистемой. Имеем

$$\Delta S^P(T, p, x) = \frac{(2\pi)^2}{R^2 - \beta_1 \beta} \frac{1}{C_w^P} \left[\frac{R}{C_w^M} - \frac{\beta_1}{C_w^P} \right] (Y - Y^P), \quad (28)$$

аналогично

$$\Delta S^M(T, p, x) = \frac{(2\pi)^2}{R^2 - \beta_1 \beta} \frac{1}{C_w^M} \left[\left(\frac{\beta}{C_w^M} - \frac{R}{C_w^P} \right) (Y_P - Y) + \frac{\beta}{C_w^M} (Y_M - Y_P) \right] \quad (29)$$

для $Y < Y^P$ и

$$\Delta S^M(T, p, x) = \frac{4\pi^2}{\beta_1 C_w^M C_w^M} (Y - Y_M) \quad (30)$$

для $Y^P < Y < Y_M$. Из приведенных соотношений очевидно, что скачок энтропии в точке ФП магнитной подсистемы обращается в нуль, а в точке ФП электрической подсистемы меняет направление.

Подобно энтропии теплоемкость также можно представить в виде

$$C(T, p, x) = C_0 + C^P(T, p, x) + C^M(T, p, x), \quad (31)$$

где $C^P(T, p, x)$ - теплоемкость электрической подсистемы, $C^M(T, p, x)$ - теплоемкость магнитной подсистемы. В точке ФП электрической подсистемы величина скачка теплоемкости электрической составляющей равна

$$C^P(T, p, x) = Y^P \frac{4\pi^2}{R^2 - \beta_1 \beta} \frac{RC_w^P - \beta_1 C_w^M}{C_w^M C_w^P C_w^P}. \quad (32)$$

Магнитная составляющая теплоемкости претерпевает скачок дважды: в точке ФП электрической подсистемы и в точке ФП магнитной подсистемы. Величина магнитной составляющей теплоемкости со стороны $Y < Y^P$ имеет вид в точке $Y = Y^P$

$$C_-^M(T, p, x) = Y^P \frac{4\pi^2}{R^2 - \beta_1 \beta} \frac{RC_w^M - \beta_1 C_w^P}{C_w^M C_w^P C_w^M}, \quad (33)$$

а со стороны $Y > Y^P$

$$C_+^M(T, p, x) = Y^P \frac{4\pi^2}{\beta_1 C_w^M C_w^P}.$$

откуда скачок теплоемкости магнитной составляющей в точке ФП электрической подсистемы

$$\Delta C_{-}^{M}(T, p, x) = U^P \frac{4\pi^2}{R^2 - \beta_1 \beta} \frac{R}{C_w^M C_w^P}, \quad (35)$$

а в точке ФП магнитной подсистемы

$$\Delta C_{+}^{M}(T, p, x) = \frac{4\pi^2}{C_w^M C_w^P} \frac{U_M}{\beta_1}. \quad (36)$$

При высоких значениях гидростатического давления линейная зависимость между индуцированной давлением поляризацией (намагниченностью) и самим значением гидростатического давления нарушается. Поэтому величину пьезомодуля для электрической (магнитной) составляющей можно ввести как производную от поляризации (намагниченности) по величине гидростатического давления. Тогда для электрической составляющей получаем

$$d_{E}^{+}(T, p, x) = \frac{[\alpha_{01}'(K_3 + K_2 x)(T - T_P^0) + U_3 + U_2 x] \beta_1 - [\alpha_{01}'(K_3' + K_2' x)(T - T_M^0) + U_3' + U_2' x] R}{2 \sqrt{(R^2 - \beta_1 \beta)} 2\pi \left[\frac{R}{C_w^M} - \frac{\beta_1}{C_w^P} \right] (U^P - U)} \quad (37)$$

Аналогично для магнитной составляющей

$$d_{M}^{-}(T, p, x) = \frac{[\alpha_{01}'(K_3' + K_2' x)(T - T_M^0) + U_3' + U_2' x] \beta + [\alpha_{01}'(K_3 + K_2 x)(T - T_P^0) + U_3 + U_2 x] R}{2 \sqrt{(R^2 - \beta_1 \beta)} 2\pi \left[\left(\frac{\beta}{C_w^M} - \frac{R}{C_w^P} \right) (U - U_P) - \frac{\beta}{C_w^M} (U_M - U_P) \right]} \quad (38)$$

в случае $U < U^P$ и

$$d_{M}^{+}(T, p, x) = \frac{\alpha_{01}'(K_3' + K_2' x)(T_M^0 - T) - U_3 - U_2 x}{2 \sqrt{2\pi \beta_1} (U_M - U)} \quad (39)$$

для $U^P < U < U_M$. Из (38) и (39) очевидно, что в точке ФП электрической подсистемы пьезомодуль магнитной составляющей претерпевает скачок.

Проведенное выше исследование для случая ФПИИ может быть обобщено и для ФПИ. Тогда в выражении (I) необходимо учитывать более высокие степени по M и P, а именно

$\frac{1}{3}P^6 + \frac{1}{3}M^6$. Коэффициенты $\alpha(T, p, x)$ и $\alpha_1(T, p, x)$ можно выбрать в виде

$$\alpha(T, p, x) = \alpha_0(1 + l_1x + l_2x^2 + l_3px + l_4p) + \alpha'_0(1 + k_1x + k_2px + k_3p)(T - T_0^2) + u_1x + u_2px + u_3p, \quad (40)$$

где первое слагаемое описывает изменение физических свойств электрической подсистемы в случае ее невзаимодействия с магнитной подсистемой, а второе и третье - изменение температуры ФП. Коэффициент $\alpha_1(T, p, x)$ выражается аналогично (40), откуда очевидно, что температура ФП магнитной подсистемы имеет вид (3). Можно также ввести температуру Кюри-Вейсса

$$\Theta_M(p, x) = T_M(p, x) - \frac{\alpha_{01}(1 + l'_1x + l'_2x^2 + l'_3px + l'_4p)}{\alpha'_{01}(1 + k'_1x + k'_2px + k'_3p)}, \quad (41)$$

которую с учетом (4) можно преобразовать к виду

$$\Theta_M(p, x) = T_M(p, x) - \frac{C_M^M(p, x)}{2\pi} (1 + l'_1x + l'_2x^2 + l'_3px + l'_4p) \alpha_{01}. \quad (42)$$

Следует также отметить, что в точке ФП магнитной подсистемы имеется связь между коэффициентом $\beta_1(p, x)$ и коэффициентом $\alpha_1(T, p, x)$

$$3\beta_1^2(p, x) = 16 \alpha_{01} (1 + l'_1x + l'_2x^2 + l'_3px + l'_4p) \gamma_1. \quad (43)$$

Для дальнейших результатов удобно ввести для магнитной подсистемы расстояние между ее температурой ФП и температурой Кюри-Вейсса. Имеем

$$\Delta_M(p, x) = \frac{C_M^M(p, x)}{2\pi} \alpha_{01} (1 + l'_1x + l'_2x^2 + l'_3px + l'_4p). \quad (44)$$

Температура ФП электрической подсистемы без учета ее взаимодействия с магнитной подсистемой имеет вид (3), а с учетом взаимодействия

$$T^P(p, x) = T_p(p, x) - \frac{C_w^P(p, x)}{2\pi} R_2 M_*^2, \quad (45)$$

где M_*^2 - значение квадрата намагниченности в точке ФП электрической подсистемы, а коэффициент R_2 , характеризующий взаимодействие электрической и магнитной подсистем

можно представить в виде суммы

$$R = R_1 + R_2 \quad (46)$$

где R_1 характеризует влияние магнитной подсистемы на физические свойства кристалла в точке ФП, а R_2 - на сдвиг температуры ФП электрической подсистемы. Температура Кюри-Вейсса электрической подсистемы имеет вид

$$\theta^P(p, x) = T^P(p, x) - \frac{C_\psi^P(p, x)}{2\gamma} [\alpha_0(1 + \ell_1 x + \ell_2 x^2 + \ell_3 p x + \ell_4 p) - \frac{C_\psi^P(p, x)}{2\gamma} R_1 M_*^2] \quad (47)$$

Из (40) видно, что под действием концентрации примеси и гидростатического давления может меняться характер ФП, то есть ФП может перейти в ФПІ.

Подобно случаю ФПІІ для нахождения поляризации и намагниченности используем условия устойчивости $\Phi(T, p, x)$, которые приводят к системе уравнений. Для области температур $T < T^P$ получаем уравнение четвертой степени, которое можно решить лишь численно с использованием ЭВМ. Однако в точке ФП можно определить величину скачка поляризации, если значение квадрата намагниченности в точке ФП со стороны низких температур считать известным. Получаем

$$P_0^2(p, x) = 3 \sqrt{\frac{2\gamma \Delta^P(p, x)}{3\gamma C_\psi^P(p, x)}}, \quad (48)$$

где

$$\Delta^P(p, x) = \frac{C_\psi^P(p, x)}{2\gamma} [\alpha_0(1 + \ell_1 x + \ell_2 x^2 + \ell_3 p x + \ell_4 p) + R_1 M_*^2] \quad (49)$$

описывает расстояние между температурой ФП и температурой Кюри-Вейсса электрической подсистемы. Величина квадрата намагниченности претерпевает скачок дважды. В точке ФП электрической подсистемы и в точке ФП магнитной подсистемы. В последнем случае имеем

$$M_0^2(p, x) = 3 \sqrt{\frac{2\gamma \Delta_M(p, x)}{3\gamma C_\psi^P(p, x)}}, \quad (50)$$

а в интервале от $T^P(p, x)$ до $T_M(p, x)$ величина квадрата намагниченности представляется в виде

$$M^2(T, p, x) = \frac{1}{3} M_0^2(p, x) \left[2 + \sqrt{1 + \frac{3[T_M(p, x) - T]}{\Delta_M(p, x)}} \right], \quad (51)$$

откуда легко получить значение M^R в точке ФП электрической подсистемы со стороны высоких температур, что дает возможность оценить скачок квадрата намагниченности при температуре $T^P(p, x)$.

Рассмотрим далее поведение диэлектрической и магнитной проницаемости. Для парамагнитной области имеем

$$\mu_I(T, p, x) = \frac{C_w^M(p, x)}{T - \theta_M(p, x)}, \quad (52)$$

откуда в точке ФП магнитной подсистемы получаем

$$\mu_I(T_M, p, x) = \frac{C_w^M(p, x)}{\Delta_M(p, x)} = \frac{2\pi}{\alpha_{01}(1 + l_1^1 x + l_2^1 x^2 + l_3^1 p x + l_4^1 p^2)}. \quad (53)$$

Для области температур $T^P < T < T_M$

$$\mu_{II}(T, p, x) = \frac{C_w^M(p, x)}{4\Delta_M(p, x)} \left\{ \frac{2}{3} \left[2 + \sqrt{1 + 3 \frac{T_M(p, x) - T}{\Delta(p, x)}} \right] + \frac{\theta_M(p, x) - T}{\Delta_M(p, x)} \right\}^{-1}, \quad (54)$$

что позволит найти величину магнитной проницаемости в точке ФП магнитной подсистемы со стороны низкой температуры

$$\mu_{II}(T_M, p, x) = \frac{C_w^M(p, x)}{4\Delta_M(p, x)}. \quad (55)$$

Из (53) и (55) легко рассчитать скачок магнитной проницаемости в точке $T_M(p, x)$, что позволяет количественно определить постоянную Кюри-Вейсса. Выражение (54) дает возможность определить величину магнитной проницаемости в точке ФП электрической подсистемы со стороны высоких температур. Величина $\mu(T, p, x)$ при температуре $T = T^P(p, x)$ со стороны низких температур имеет вид

$$\mu_{II}(T^P, p, x) = \frac{\pi \left[\chi M_s^2 - 2 \sqrt{\frac{2\pi\chi}{3C_w^M} \Delta_M(p, x)} \right]}{2\rho_0^2(p, x) \left\{ \left[\rho_0^2(p, x) - 2 \sqrt{\frac{2\pi\chi}{3C_w^M} \Delta^P(p, x)} \right] \left[\chi M_s^2 - 2 \sqrt{\frac{2\pi\chi}{3C_w^M} \Delta_M(p, x)} \right] - \frac{R^2}{4} \right\}}, \quad (56)$$

откуда очевидно, что $\mu(T, p, x)$ в точке ФП электрической подсистемы претерпевает скачок. Аналогично (56) можно представить поведение смешанных проницаемостей

$$\chi_E^M = \chi_M^E = \frac{\chi R}{4\rho_0(p, x) M_s \left\{ \left[\rho_0^2(p, x) - 2 \sqrt{\frac{2\pi\chi}{3C_w^M} \Delta^P(p, x)} \right] \left[\chi M_s^2 - 2 \sqrt{\frac{2\pi\chi}{3C_w^M} \Delta_M(p, x)} \right] - \frac{R^2}{4} \right\}}, \quad (57)$$

при температуре $T = T^P(p, x)$.

Величина диэлектрической проницаемости подобно магнитной проницаемости претерпевает скачок дважды: в точке ФП электрической подсистемы и в точке ФП магнитной подсистемы. Получаем

$$\epsilon_{\text{II}}(T^P, p, x) = \frac{\rho_0^2(p, x) - 2 \left(\frac{2\pi\gamma}{3C_{\text{II}}^P} \Delta^P(p, x) \right)}{\rho_0^2(p, x) - 2 \left(\frac{2\pi\gamma}{3C_{\text{II}}^M} \Delta_M(p, x) \right)} \cdot \frac{\rho_0^2(p, x)}{M^2} \mu_{\text{II}}(T^P, p, x). \quad (58)$$

Для парафазы диэлектрическая проницаемость представляется двумя выражениями. В области $T^P < T < T_M$ имеем

$$\epsilon_{\text{II}}(T, p, x) = \frac{2\pi}{C_{\text{II}}^P(p, x) [T - \theta^P(p, x)] + RM^2(T, p, x)}, \quad (59)$$

откуда с учетом (58) легко определить величину скачка диэлектрической проницаемости при температуре $T^P(p, x)$. Для области температур $T > T_M(p, x)$ имеем

$$\epsilon_{\text{II}}(T, p, x) = \frac{C_{\text{II}}^P(p, x)}{T - \theta^P(p, x)}. \quad (60)$$

Рассмотрим далее поведение энтропии и теплоемкости для сегнетоферромагнитных твердых растворов. Подобно случаю ФПІІ получаем

$$S(T, p, x) = S_0 + \Delta S^P(T, p, x) + \Delta S^M(T, p, x), \quad (61)$$

где S_0 - энтропия парафазы, а

$$\Delta S^P(T, p, x) = - \frac{2\pi}{C_{\text{II}}^P(p, x)} P^2(T, p, x) \quad (62)$$

описывает энтропию электрической подсистемы. Соответственно

$$\Delta S^M(T, p, x) = - \frac{2\pi}{C_{\text{II}}^M(p, x)} M^2(T, p, x) \quad (63)$$

характеризует энтропию магнитной подсистемы. Из (63) очевидно, что в точке ФП электрической подсистемы $\Delta S^P(T, p, x)$ претерпевает скачок. Следовательно, энтропия изменяется скачкообразно дважды: при температуре $T^P(p, x)$ и $T_M(p, x)$,

причем в первом случае это изменение складывается из двух величин $\Delta S^P(T, p, x)$ и $\Delta S^M(T, p, x)$.

Знание поведения энтропии позволяет определить количество теплоты, выделяющееся при ФП:

$$\Delta Q(p, x) = \Delta Q^P(p, x) + \Delta Q^M(p, x), \quad (64)$$

где величины

$$\Delta Q^P(p, x) = -T^P(p, x) \left(\frac{2\gamma}{C_w^P(p, x)} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{3}{\gamma} \Delta(p, x)} - T^P(p, x) M_0^2(p, x) \sqrt{\frac{1}{3} \left[2 + \sqrt{1 + \frac{3(T_M - T^P)}{\Delta_M(p, x)}} \right]}, \quad (65)$$

$$\Delta Q^M(p, x) = -T_M(p, x) \left(\frac{2\gamma}{C_w^M(p, x)} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{3}{\gamma} \Delta_M(p, x)} \quad (66)$$

описывают количество теплоты, выделяющееся в точке ФП электрической и магнитной подсистем соответственно. Величина теплоемкости также претерпевает скачок дважды. Имеем

$$\Delta C^M(p, x) = \left[\frac{2\gamma}{C_w^M(p, x)} \right]^{3/2} \sqrt{\frac{3}{\gamma} \frac{T_M(p, x)}{2}} \frac{1}{\sqrt{\Delta_M(p, x)}} \quad (67)$$

в точке ФП магнитной подсистемы и

$$\Delta C^P(p, x) = \left[\frac{2\gamma}{C_w^P(p, x)} \right]^{3/2} \sqrt{\frac{3}{\gamma} \Delta^P(p, x)} \frac{T^P(p, x)}{2} \quad (68)$$

для электрической подсистемы при температуре $T = T^P(p, x)$.

Проведенный анализ показывает, что термодинамический подход может дать достаточно широкую информацию о физических свойствах сегнетоферромагнитных твердых растворов. Недостаток экспериментального материала лишает возможности количественного сравнения полученных соотношений с экспериментом. Возможно, что влияние доменных эффектов может частично исказить поведение физических величин, однако их учет представляет самостоятельную задачу исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сонин А.С. Сб. Сегнетоэлектрики. Стр.5. Ростов н/Д, 1968.
2. Веневцев Ю.Н., Жданов Г.С., Рогинская Ю.Е., Томашпольский Ю.Я., Любимов В.Н., Шворнева Л.И., Митрофанов К.П., Висков А.С. Сб. Сегнетоэлектрики. Стр.155. Ростов н/Д, 1968.
3. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Недлин Е.М. Сб. Сегнетоэлектрики. Стр.129. Ростов н/Д, 1968.
4. Дробышев Л.А. ЖЭТФ. 55, 2122 (1968).
5. Гуфан Ю.М. Письма ЖЭТФ. 8, 271 (1968).
6. Smolenskii G.A., Bokov V.A., Isupov V.A., Krainik N.N., Neglin G.H. Helv.Phys.acta. 41, 1187 (1968).
7. Материалы семинара. Московский дом научно-технической пропаганды. М., 1969.
8. Шворнева Л.И., Веневцев Ю.Н., Петров В.М., Бутлер А.С. Известия АН СССР. Серия неорганич.матер. 5, 926 (1969).
9. Иванова В.В., Веневцев Ю.Н. Известия АН СССР. Серия физическая. 31, 1803 (1967).
10. Roginskaya Yu.E., Shvorneva L.J., Ly'bimov V.N., Viskov A.S., Ivanova V.V., Petrov V.M., Venevts v Yu.N., Zhdanov G.S. Proc.Internat.Meet.Ferrrpelectricit ; Vol.1. P.250, Prague. 1966.

В.М.Василевский, Б.Н.Ролов

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СПОНТАННОГО
ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В
НЕОДНОРОДНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
КРИСТАЛЛАХ

Изучение спонтанного электрооптического эффекта (СЭОЭ), т.е. изменения оптических свойств в результате возникновения спонтанной поляризации, привлекает в последнее время все большее число исследователей. Для сегнетоэлектриков это имеет особо важное значение, поскольку СЭОЭ позволяет судить о роли электронной поляризации в процессах, связанных с возникновением спонтанной поляризации.

Систематическое исследование СЭОЭ в сегнетоэлектриках [1, 2] при фазовых переходах (ФП) первого и второго рода (ФП I и ФП II) показало, что его температурная зависимость определяется поведением спонтанной поляризации кристалла P_s . В этом отношении особый интерес представляют сегнетоэлектрики типа перовскита с центросимметричной параэлектрической фазой, поскольку, как хорошо известно [3-7], СЭОЭ у таких сегнетоэлектриков по своей природе является квадратичным. К этой группе относятся $BaTiO_3$, триглицинсульфат, $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbMn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (РМН), $PbMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$, $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ и многие другие. Они примечательны не только высокими значениями электрооптических коэффициентов из-за наличия в своих структурах кислородно-октаэдрических групп с большой электронной поляризуемостью, но и тем, что ФП является размытым в некотором температурном интервале.

Электрооптические свойства кристаллов с размытыми фазовыми переходами (РФП) изучены сравнительно слабо, однако некоторые экспериментальные материалы приведены в работах

[8-12]. Трудности теоретического описания СЭОЭ в таких сегнетоэлектриках связаны с общей проблемой размытия ФП, которая до настоящего времени окончательно не решена. Предпринятая попытка на основе модели областей Кенцига обойти эту проблему, детально не интересуясь причинами размытия, позволила качественно правильно описать основные экспериментальные результаты [13]. Тем ни менее, внимательное рассмотрение в ряде случаев позволяет выделить общую причину размытия ФП, а именно, различные микроскопические неоднородности, например, дефекты кристалла, флуктуации состава, внутренние напряжения и т.д. В дальнейшем, согласно [14] предполагаем, что размытие ФП обусловлено неоднородностью физической системы, не интересуясь о конкретной природе этой неоднородности.

Неоднородная система в целом может быть характеризуема температурой T и некоторой макроскопической температурой ФП, обозначенной через \tilde{T}_0 , получающейся соответствующим усреднением по неоднородностям. Ввиду неоднородности состояния отдельные микрообъемы системы могут обладать своей локальной температурой ФП, обозначенной через ϑ , несовпадающей с макроскопической температурой ФП всего кристалла \tilde{T}_0 . Для вполне однородных систем $\vartheta = \tilde{T}_0 = T_0$. Любая неоднородная система характеризуется определенным распределением ϑ . Для удобства вычислений введем величину $\theta = T - \vartheta$, т.е. отсчитываем ϑ от температуры T . Обозначая через $dW(\theta)$ вероятность нахождения микрообъема с температурой ϑ в пределах от ϑ до $\vartheta + d\vartheta$, можно писать

$$dW(\theta) = \psi(\vartheta) d\vartheta,$$

где $\psi(\vartheta)$ - плотность вероятности, нормированная к единице. Зная вероятность распределения $dW(\theta)$, можно вычислить температурную зависимость двулучепреломления и светопропускания неоднородной системы. Обозначим через $\Delta n(t, \vartheta)$ двулучепреломление при температуре $t = T - \tilde{T}_0$ той части системы, в которой ϑ находится в пределах

$\nu + \nu + d\nu$. Тогда при температуре t имеем

$$\Delta n(t) = \int \Delta n(t, \nu) dW(\nu) = \int \Delta n(t, \nu) \varphi(\nu) d\nu. \quad (1)$$

Следовательно, для вычисления $\Delta n(t)$ необходимо знать две величины: 1) функцию распределения $\varphi(\nu)$ и 2) выражение для $\Delta n(t, \nu)$. Первую из этих величин можно найти на основе общих представлений теории флуктуаций или детальным описанием неоднородности, а вторая определяется характером ФП (ФПИ или ФПИИ).

Ф П I I . Согласно Гинзбургу, разложение термодинамического потенциала Φ с учетом внешнего электрического поля ξ имеет вид:

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

где Φ_0 , α и β - некоторые постоянные, зависящие от температуры и давления, а индуцированная полем поляризация считается пренебрежительно малой.

Изменение спонтанной поляризации в сегнетоэлектрической фазе в зависимости от температуры можно представить по нашей шкале как

$$P_s^2(t, \nu) = -\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\alpha_0}{\beta_0} (\nu - t), \quad (t \leq \nu), \quad (3)$$

где α_0 , β_0 - постоянные, независящие от температуры. Согласно [3, 4-7], СЭОЭ в рассматриваемых сегнетоэлектриках является квадратичным, т.е.

$$\Delta n(t, \nu) = m \cdot P_s^2(t, \nu), \quad (4)$$

где m - некоторый коэффициент.

По формуле (1) имеем

$$\Delta n(t) = \frac{\alpha_0 m}{\beta_0} \int_t^{\infty} \varphi(\nu) (\nu - t) d\nu. \quad (5)$$

Имеет место связь между двулучепреломлением $\Delta n(t)$ и светопропусканием $j(t)$ [13, 15]

$$j(t) = \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\pi \Delta n(t) l}{\lambda}, \quad (6)$$

где l - толщина образца, $\Delta n(t)$ - сила двулучепреломления, λ - длина волны проходящего света. Тогда согласно (5) и (6) для $j(t)$ получим

$$j(t) = \frac{1}{2} \sin^2 \left[\frac{\alpha_0 \pi l m}{\beta_0 \lambda} \int_t^{\infty} \varphi(\vartheta)(\vartheta - t) d\vartheta \right]. \quad (7)$$

В случае малых флуктуаций характеристик неоднородности можно воспользоваться гауссовским распределением

$$dw(\vartheta) = \frac{1}{\sqrt{v\pi}} \exp\left(-\frac{\vartheta^2}{v}\right) d\vartheta, \quad (8)$$

где параметр v характеризует данное распределение. Считая v постоянной величиной, из (5) и (8) получим

$$\Delta n_-(t) = \frac{\alpha_0 m v}{2\beta_0 \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{t^2}{v}\right) - \frac{t \alpha_0 m}{2\beta_0} \left[1 + \Phi\left(\frac{\sqrt{v}}{v} |t|\right) \right] \quad (t < 0), \quad (9)$$

$$\Delta n_+(t) = \frac{\alpha_0 m v}{2\beta_0 \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{t^2}{v}\right) - \frac{t \alpha_0 m}{2\beta_0} \left[1 - \Phi\left(\frac{\sqrt{v}}{v} |t|\right) \right] \quad (t > 0), \quad (10)$$

где

$$\Phi(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^x \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) dx$$

интеграл вероятности. Случай $v = 0$ соответствует отсутствию неоднородностей и, как следовало ожидать, дает параболическую зависимость $\Delta n(t)$ от температуры со-

гласно [13].

Используя (?), получим размытие светопропускания

$$j_{-}(t) = \frac{1}{2} \sin^2 \left\{ \frac{\sqrt{\pi} (\alpha_0 m v)}{2 \lambda \beta_0} \exp\left(-\frac{t^2}{v^2}\right) - \frac{\pi (t \alpha_0 m)}{2 \beta_0 \lambda} \cdot \left[1 + \Phi\left(\frac{\sqrt{2}}{v} |t|\right) \right] \right\} \quad (t < 0), \quad (11)$$

$$j_{+}(t) = \frac{1}{2} \sin^2 \left\{ \frac{\sqrt{\pi} (\alpha_0 m v)}{2 \beta_0 \lambda} \exp\left(-\frac{t^2}{v^2}\right) - \frac{\pi (t \alpha_0 m)}{2 \beta_0 \lambda} \cdot \left[1 - \Phi\left(\frac{\sqrt{2}}{v} |t|\right) \right] \right\} \quad (t > 0), \quad (12)$$

где обозначения те же, что и в (9)-(10).

Ф П I. Основные положения теории Ландау-Гинзбурга позволяют рассматривать сегнетоэлектрический ФП I как ФП II, происходящий вблизи критической точки Кюри T_0 (критической λ -точки). Дополняя разложение (2) членом шестого порядка $\frac{\gamma}{6} \varphi^6$, где $\gamma(T) = \gamma(T_{0K}) = \gamma_0 \gamma$, из минимума Φ в этом случае получаем

$$\begin{aligned} \varphi_s^2(t, \vartheta) &= \frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 - 2\alpha\gamma_0}}{\gamma_0} = \\ &= A + B\sqrt{\vartheta - t}, \end{aligned} \quad (13)$$

где

$$A = -\frac{\beta}{\gamma_0}; \quad B = \frac{1}{\gamma_0} \sqrt{2(\gamma_0 \frac{\partial \alpha}{\partial T})_{T=T_{0K}}}$$

Тогда

$$\Delta n(t, \vartheta) = m \varphi_s^2(t, \vartheta) = m (A + B\sqrt{\vartheta - t}). \quad (14)$$

Из (I), (8) и (I4) получим

$$\Delta n(t) = \frac{m}{\sqrt{v\pi}} \int_t^{\infty} (A + B\sqrt{v-t'}) \exp\left(-\frac{v'^2}{v}\right) dv' =$$

$$= \frac{mA}{2} \left[1 - \Phi\left(\frac{\sqrt{2}t}{v}\right) \right] + \frac{mB}{\sqrt{v\pi}} \int_t^{\infty} \sqrt{v-t'} \exp\left(-\frac{v'^2}{v}\right) dv'. \quad (15)$$

Величины А и В в большинстве случаев примерно одного порядка, поэтому предполагая, что $A \approx B$, получаем упрощенное выражение

$$\frac{\Delta n(t)}{A} = \frac{m}{2} \left[1 - \Phi\left(\frac{\sqrt{2}t}{v}\right) \right] + \frac{m}{\sqrt{v\pi}} \int_t^{\infty} \sqrt{v-t'} \exp\left(-\frac{v'^2}{v}\right) dv'. \quad (16)$$

Как видно, в этом случае $\frac{\Delta n(t)}{A}$ является универсальной функцией для всех систем, независимо от их конкретной природы. При $v \neq 0$ в точке ФП I ($t = 0$) выражение (16) упрощается

$$\frac{\Delta n(0)}{A} = \frac{m}{2} + m\sqrt{\frac{v}{\pi}} \Gamma\left(\frac{3}{4}\right) = \frac{m}{2} + 0,62m\sqrt{\frac{v}{\pi}}, \quad (17)$$

где $\Gamma(n)$ - гамма-функция.

Для светопропускания согласно (6) и (16) получаем

$$j(t) = \frac{1}{2} \sin^2 \left\{ \frac{\pi \ell A m}{\lambda} \left[\frac{1}{2} \left(1 - \Phi\left(\frac{\sqrt{2}t}{v}\right) \right) + \frac{1}{\sqrt{v\pi}} \int_t^{\infty} \sqrt{v-t'} \exp\left(-\frac{v'^2}{v}\right) dv' \right] \right\}. \quad (18)$$

В точке ФП I по (17) имеем

$$j(0) = \frac{1}{2} \sin^2 \left[\frac{\pi \ell m}{\lambda} \left(\frac{1}{2} + 0,62 \sqrt{\frac{v}{\pi}} \right) \right]. \quad (19)$$

В случае ФП возможен и другой метод анализа размытия. Согласно теории Ландау-Гинзбурга,

$$\varphi_s^2 = -\frac{3\beta}{2\gamma}, \quad (20)$$

$$a \quad \alpha = \alpha(\tilde{T}_0) + \alpha_0(\tilde{T} - \tilde{T}_0) = \alpha(\tilde{T}_0) + \alpha_0(\vartheta - t).$$

Тогда после преобразований вместо (13) имеем:

$$\begin{aligned} \varphi_s^2(t, \vartheta) &= \frac{1}{\gamma_0} \left(-\beta + \sqrt{\left(\frac{\beta}{2}\right)^2 - 2\alpha_0\gamma_0(\vartheta - t)} \right) = \\ &= A_0 + \sqrt{\left(\frac{A_0}{2}\right)^2 - B_0(t - \vartheta)}, \end{aligned} \quad (21)$$

где

$$A_0 = -\frac{\beta}{\gamma_0}, \quad B_0 = \frac{2\alpha_0}{\gamma_0}.$$

Тогда из (I) и (2I) получим

$$\Delta n(t) = \frac{m}{\sqrt{V\pi}} \left\{ \int_t^{\infty} \left[A_0 + \sqrt{\left(\frac{A_0}{2}\right)^2 - B_0(t - \vartheta)} \right] e^{-\frac{\vartheta^2}{V^2}} d\vartheta \right\}. \quad (22)$$

Первая часть интеграла равна

$$\begin{aligned} y_1(t) &= \frac{A_0}{\sqrt{V\pi}} \int_t^{\infty} e^{-\frac{\vartheta^2}{V^2}} d\vartheta = \\ &= \frac{A_0}{\sqrt{V\pi}} \left[\int_0^{\infty} e^{-\frac{\vartheta^2}{V^2}} d\vartheta - \operatorname{sign} t \operatorname{mod} \int_0^t e^{-\frac{\vartheta^2}{V^2}} d\vartheta \right] = \\ &= \frac{A_0}{\sqrt{V\pi}} \left[\frac{\sqrt{\pi}}{2} V - \frac{V}{\sqrt{2}} \operatorname{sign} t \int_0^u e^{-\frac{x^2}{2}} dx \right] = \end{aligned}$$

$$= \frac{A_0}{2} \left[1 - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \operatorname{sign} t \int_0^u e^{-\frac{x^2}{2}} dx \right],$$

где $u = \left| \frac{t}{v} \right|$. Следовательно, в окончательном виде

$$y_1(t) = \frac{A_0}{\sqrt{v\pi}} \int_t^\infty e^{-\frac{v^2}{2}} dv = \frac{A_0}{2} [1 - \varphi(u)]. \quad (23)$$

Гораздо труднее определить вторую часть интеграла. Результат зависит от знака t . Рассмотрим наиболее важный случай, когда $t > 0$, т.е. $T_0 > \bar{T}_0$, что собственно и характеризует размытие. В этом случае можно показать, что

$$\begin{aligned} y_2(t) &= \frac{1}{\sqrt{v\pi}} \int_t^\infty \sqrt{\left(\frac{A_0}{2}\right)^2 - B_0(t-v)} e^{-\frac{v^2}{2}} dv = \\ &= \frac{e^{-\frac{t^2}{2}}}{2\sqrt{v\pi}} \left\{ C_1 \frac{v}{t} + C_2 \frac{v^2}{t^2} + C_3 \frac{v^3}{t^3} + C_4 \frac{v^5}{t^3} + \right. \\ &\quad \left. + C_5 \frac{v^5}{t^4} + C_6 \left(\frac{v}{t}\right)^5 + C_7 \frac{v^7}{t^5} + C_8 \frac{v^7}{t^4} \right\} + \dots \end{aligned} \quad (24)$$

где

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{A_0}{2}; \quad C_2 = \frac{B_0}{2A_0}; \quad C_3 = -\frac{A_0}{4}; \quad C_4 = -\frac{2B_0^2}{4A_0^3}; \\ C_5 &= -\frac{3B_0}{4A_0}; \quad C_6 = \frac{3A_0}{8}; \quad C_7 = \frac{12B_0^2}{8A_0^3}; \quad C_8 = \frac{12B_0^3}{8A_0^5}. \end{aligned}$$

Полное размытие $\Delta n(t)$ в случае $t > 0$ определяется выражением

$$\Delta n(t) = m [y_1(t) + y_2(t)] \quad (25)$$

с учетом (23) и (24).

Во втором случае ($t < 0$), интеграл $y_2(t)$ может быть выражен в виде [14]:

$$y_2(t) = \sqrt{\left(\frac{A_0}{2}\right)^2 - \beta_0 t} - \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\beta_0}{2\sqrt{2}}\right)^{2n} \frac{(4n-3)!! (2n-1)!!}{\left(\sqrt{\left(\frac{A_0}{2}\right)^2 - \beta_0 t}\right)^{4n-1}} \quad (26)$$

и полное размытие определяется (23), (25) и (26).

Для светопропускания размытие может быть получено с учетом (6) автоматически.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анистратов А.Т., Александров К.С. Известия АН СССР. Сер. физ. 31, 7, 1129 (1967).
2. Сонин А.С., Перфилова В.Э., Василевская А.С. Известия АН СССР, Сер. физ. 31, 7, 1125 (1967).
3. Сонин А.С., Ломова Л.Г. Известия АН СССР. Сер. физ. 29, 965 (1965).
4. Смоленский Г.А., Крайник Н.Н., Бережной А.А., Мыльникова И.Е. ФТТ. 10, 2, 465 (1968).
5. Meyerhofer D. Phys. Rev. 112, 413 (1958).
6. Merz W.J. Phys. Rev. 91, 513 (1953).
7. Kay H., Voudsen P. Phil. Mag. 40, 1019 (1949).
8. Смоленский Г.А., Крайник Н.Н., Бережной А.А., Мыльникова И.Е. ФТТ. 10, 9, 2675 (1968).
9. Borrelli N.F., Herzog A., Maurer R.D. Appl. Phys. Lett. 7, 117 (1965).
10. Смоленский Г.А., Крайник Н.Н., Мыльникова И.Е. Известия АН СССР. Сер. физ. 33, 282 (1969).
11. Kurtz S.K., Robinson F.N.H. Appl. Phys. Lett. 10, 62 (1967).
12. Сонин А.С., Василевская А.С. Электрооптические кристаллы. М. Атомиздат. 1971.
13. Василевский В.М., Ролов Б.Н. Сб. Размытые фазовые переходы. Вып. 4. ЛГУ им. П. Стучки. Рига. 1972.
14. Ролов Б.Н., Буркевич В.Э. Теория фазовых переходов Ландау и её применения. ЛГУ им. П. Стучки. Рига. 1972.
15. Burfoot C., Sanvorderker V. Proceeding of the International Meeting on Ferroelectricity. Vol. I, P. 424. Prague. 1966.

В.Н.Кузовков, Б.Н.Ролов

ВЛИЯНИЕ ФЛУКТУАЦИЙ НА ПОВЕДЕНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ
ВЕЛИЧИН СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ
ВТОРОГО РОДА

Для теоретического исследования закономерностей фазового перехода второго рода (ФП II) в сегнетоэлектриках наибольшее применение находит феноменологическая теория Ландау-Гинзбурга [1-4]. Однако согласно этой теории в поведении таких физических величин как теплоемкость и упругие постоянные при ФП II могут наблюдаться лишь скачки, тогда как в эксперименте можно обнаружить и присутствие аномальных пиков. Отсюда естественно возникает вопрос о применимости теории Ландау-Гинзбурга к сегнетоэлектрикам.

В данной работе считается, что основные предположения теории Ландау-Гинзбурга сохраняются, но вблизи точки ФП II следует более тщательно проанализировать взаимодействие упругих и температурных волн с аномально возрастающими пространственно-неоднородными флуктуациями поляризации. Как будет показано, при этом возникают аномальные добавки к соответствующим физическим величинам. Рассматривается случай сегнетоэлектрика, не обладающего пьезоэффектом в парафазе при ФП II.

Рассмотрим термодинамический потенциал одноосного сегнетоэлектрика в парафазе при прохождении звуковой волны, пренебрегая членами со степенями поляризации выше второй,

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \alpha (T - T_0) + \frac{1}{2} \delta (\nabla P)^2 - \frac{1}{2} S \sigma^2 - \gamma \sigma P^2, \quad (1)$$

где Φ_0 и α - коэффициенты разложения Ландау-Гинзбурга, δ - коэффициент, характеризующий вклад корреляционной

энергии, связанной с неоднородностями в распределении поляризации [5], S и γ - упругая постоянная и постоянная электрострикции соответственно, P - отклонение поляризации от равновесного нулевого значения, σ - напряжение, T_c - температура Кюри. В разложении (1) для общности индексы опущены. Величины P и σ являются функциями координат. Представляя их в виде ряда Фурье, для плотности полного термодинамического потенциала Ψ неоднородной среды имеем

$$\Psi = \frac{1}{V} \int (\Phi - \Phi_0) dV = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} A_{\vec{k}} |P_{\vec{k}}|^2 - S \sum_{\vec{q}} \sigma_{\vec{q}} - \gamma \sum_{\vec{k}} [P_{\vec{k}} P_{-\vec{k}-\vec{q}} \sigma_{\vec{q}} + P_{\vec{k}} P_{-\vec{k}+\vec{q}} \sigma_{-\vec{q}}], \quad (2)$$

где V - объем кристалла и

$$A_{\vec{k}} = \alpha (T - T_c) + \delta k^2, \quad (3)$$

В отсутствии напряжений

$$\Delta \Phi = \Psi V = \frac{1}{2} V \sum_{\vec{k}} A_{\vec{k}} |P_{\vec{k}}|^2 \quad (4)$$

и условию минимума, как и должно быть, удовлетворяют $P_{\vec{k}} = 0$.

Для решения задачи о диссипации энергии звуковой волны используем формализм термодинамики необратимых процессов [6]. Предположим, что в параэлектрической фазе имеет место то же релаксационное уравнение с прежним кинетическим коэффициентом L , не имеющим температурной особенности вблизи точки T_c . Для Фурье-компонент поляризации имеем

$$\dot{P}_{\vec{k}} = -L \frac{\partial \Psi}{\partial P_{\vec{k}}} = -L A_{\vec{k}} P_{\vec{k}} + 2L \gamma [P_{-\vec{k}-\vec{q}} \sigma_{\vec{q}} + P_{-\vec{k}+\vec{q}} \sigma_{-\vec{q}}]. \quad (5)$$

Формально уравнение (5) имеет тождественное решение $P_{\vec{k}} = 0$, так как не обнаруживается линейная связь между $\sigma_{\vec{q}}$ и $P_{\vec{k}}$ и члены, стоящие в правой части, должны быть отброшены как малые второго порядка. Однако можно продолжить исследование уравнения (5), если учесть, что помимо поляриза-

ции, индуцированной напряжением, вблизи T_0 всегда существует флуктуационный фон ΔP , не зависящий в общем от амплитуды и частоты изменения напряжений. Поэтому произведение типа $\Delta P_{k-\bar{q}} \sigma_{\bar{q}}$ будет величиной первого порядка малости и учитываемой в уравнении. Распределение вероятностей для флуктуации $\Delta P_{\bar{k}}$ можно найти обычным способом из (4). В случае гармонического изменения $\sigma_{\bar{q}}$ и $P_{\bar{k}}$ с учетом вышесказанного из (5) получим

$$P_{\bar{k}} = 2\gamma L \frac{\sigma_{\bar{k}}}{1 - i\omega \tau_{\bar{k}}} (\Delta P_{\bar{k}-\bar{q}} \sigma_{\bar{q}} + \Delta P_{\bar{k}+\bar{q}} \sigma_{-\bar{q}}), \quad (6)$$

где

$$\tau_{\bar{k}}^{-1} = LAZ$$

Найдя из (2) Фурье-компоненту деформации

$$u_{\bar{q}} = -\frac{\partial y}{\partial \sigma_{\bar{q}}} = s \sigma_{\bar{q}} + \gamma \sum_{\bar{k}} P_{\bar{k}} P_{\bar{k}+\bar{q}},$$

для упругой постоянной в звуковой волне с учетом (6) получим

$$\tilde{s} = \frac{\partial u_{\bar{q}}}{\partial \sigma_{\bar{q}}} = s + 2\gamma^2 L \sum_{\bar{k}} \left[\frac{P_{\bar{k}-\bar{q}} \Delta P_{\bar{k}-\bar{q}} \sigma_{\bar{k}}}{1 - i\omega \tau_{\bar{k}}} + \frac{P_{\bar{k}} \Delta P_{\bar{k}} \sigma_{\bar{k}+\bar{q}}}{1 - i\omega \tau_{\bar{k}+\bar{q}}} \right]. \quad (7)$$

Меняя индексы суммирования и учитывая, что зависимость

$\Delta P_{\bar{k}+\bar{q}}$ от \bar{q} можно пренебречь, а также вместо $P_{\bar{k}+\bar{q}}$ аналогично предыдущему, оставляя только флуктуационную часть, для (7) имеем

$$\tilde{s} = s + 4\gamma^2 L \sum_{\bar{k}} \frac{|P_{\bar{k}}|^2 \sigma_{\bar{k}}}{1 - i\omega \tau_{\bar{k}}}. \quad (8)$$

Далее, проводя усреднение по флуктуационному фону $\Delta P_{\bar{k}}$ с потенциалом (4) и переходя от суммирования к интегрированию, получим

$$\Delta \tilde{s} = \tilde{s} - s = \frac{2L^2 k_0 T \gamma^2}{\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{k^2 dk \sigma_{\bar{k}}^2}{1 - i\omega \tau_{\bar{k}}} = \frac{2\gamma^2 k_0 T}{\pi^2 s^2} J, \quad (9)$$

где k_0 - постоянная Больцмана, а J - соответствующий интеграл, вычисление которого дает

$$\operatorname{Re} J = \frac{\pi}{2^{1/2}} \left(\frac{L \delta}{\omega} \right)^{1/2} \left(\sqrt{x^2 + L} + x \right)^{-1/2}. \quad (10)$$

$$\text{Im } \tilde{J} = \frac{\pi}{2\sqrt{2}} \left(\frac{L\delta}{\omega} \right)^{1/2} \left[(\sqrt{x^2+1} + x)^{1/2} - \sqrt{2x} \right], \quad (11)$$

где

$$x = \frac{aL}{\omega}, \quad a = \alpha(T-T_0)$$

На основе (9), (10) и (11) для действительной и мнимой части упругой постоянной, определяющей в первом приближении скорость звуковой волны v_φ и ее коэффициент поглощения α ,

$$v_\varphi = \frac{1}{\sqrt{\rho \text{Re } \tilde{S}}}, \quad \alpha = \text{Im } \tilde{S} \cdot \frac{\rho \omega}{2} v_\varphi, \quad (12)$$

где ρ - плотность, получим

$$\text{Re } \Delta \tilde{S} = \frac{\gamma^2 k_0 T}{\pi} \sqrt{\frac{L}{2\delta^3 \omega}} \cdot (\sqrt{x^2+1} + x)^{-1/2}, \quad (13)$$

$$\text{Im } \Delta \tilde{S} = \frac{\gamma^2 k_0 T}{\pi} \sqrt{\frac{L}{2\delta^3 \omega}} \left[(\sqrt{x^2+1} + x)^{1/2} - \sqrt{2x} \right]. \quad (14)$$

Полученные выражения (13) и (14) определяют аномальные добавки к соответствующим физическим величинам с учетом (12). В точке ФПІ $\text{Re } \Delta \tilde{S} \sim \omega^{-1/2}$, $\text{Im } \Delta \tilde{S} \sim \omega^{-1/2}$ и поэтому на основе (12) $\alpha \sim \omega^{1/2}$ и

$$\lim_{T \rightarrow T_0} v_\varphi = v_0 \left(1 - \frac{\gamma^2 k_0 T}{2\pi \delta} \sqrt{\frac{L}{2\delta^3 \omega}} \right). \quad (15)$$

Если обозначить $\tau^L = aL$, где τ - время релаксации системы, то условию $\omega\tau \ll 1$ соответствует

$$\text{Im } \Delta \tilde{S} \sim \omega(T-T_0)^{-3/2}, \quad \text{Re } \Delta \tilde{S} \sim (T-T_0)^{-1/2}.$$

Однако можно показать, что области существенного изменения коэффициента поглощения, где особенно проявляется частотная дисперсия и температурная зависимость, соответствуют условию $x = (\omega\tau)^{-1} \ll 1$. Так, например, при $x = 1$ коэффициент поглощения α составляет лишь 0,14 от максимального значения.

Статическое значение \tilde{S} получим, подставляя в

(9) $\omega = 0$, что дает

$$\tilde{S}_{\text{стат}} = S + \frac{\gamma^2 k_0 T}{2\pi \sqrt{\delta^3} \alpha (T - T_0)} \quad (16)$$

Следовательно, взаимодействие упругих волн с пространственно-неоднородными флуктуациями среды приводит к появлению особенности у упругих постоянных, что действительно наблюдается экспериментально [7].

Рассмотрим теперь влияние учета диполь-дипольного взаимодействия поляризационных волн. Следуя [8, 9] введем внутреннее поле, индуцированное волной поляризации. Фурье-компонента этого поля равна

$$E_{\vec{k}} = -4\pi P_{\vec{k}} \cos^2 \theta,$$

где θ - угол между вектором \vec{k} и осью поляризации. Учет этого внутреннего поля для среднего квадрата флуктуации поляризации дает

$$\overline{|\Delta P_{\vec{k}}|^2} = \frac{k_0 T}{V(a + 4\pi \cos^2 \theta + \delta k^2)} \quad (17)$$

вместо

$$\overline{|\Delta P_{\vec{k}}|^2} = \frac{k_0 T}{V(a + \delta k^2)}$$

без учета диполь-дипольного взаимодействия. Следовательно, сущность учета диполь-дипольного взаимодействия состоит в том, что аномально возрастать могут лишь флуктуации с $\cos \theta \sim 0$.

Для получения $\tilde{S}_{\text{стат}}$ в случае диполь-дипольного взаимодействия необходимо проинтегрировать (16) по углам с учетом нормировочного множителя, предварительно заменив a на $a + 4\pi p^2$, где $p = \cos \theta$

$$\Delta \tilde{S}_{\text{стат}} = \frac{\gamma^2 k_0 T}{2\pi \sqrt{\delta^3}} \int_0^1 \frac{dp}{\sqrt{a + 4\pi p^2}} = \frac{\gamma^2 k_0 T}{4(\pi \delta^3)^{1/2}} \ln \left| \frac{\sqrt{4\pi} + \sqrt{4\pi + a}}{\sqrt{a}} \right|.$$

Так как в окрестности T_0 $a \ll 1$, то

$$\Delta \tilde{S}_{\text{стат}} = -\frac{\gamma^2 k_0 T}{8(\pi \delta^3)^{1/2}} \ln |\alpha (T - T_0)|, \quad (18)$$

т.е. возникает особенность логарифмического типа.

Поглощение звуковых волн при учете диполь-дипольного взаимодействия определяется выражением

$$\int_m \Delta \tilde{S} = \frac{\gamma^2 k_0 T}{\pi} \sqrt{\frac{L}{2\delta^3 \omega}} \int_0^L F_1(x + 4\pi \frac{L}{\omega} p^2) dp, \quad (19)$$

где

$$F_1(x) = (\sqrt{x^2+1} + x)^{1/2} - \sqrt{2x}.$$

Входящий в (19) интеграл путем замены переменной интегрирования и учета условия $L \gg \omega$, можно свести к

$$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\omega}{4\pi L}} \int_0^\infty \frac{dp}{\sqrt{p}} F_1(x+p) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\omega}{4\pi L}} F_2(x),$$

где

$$F_2(x) = \int_0^\infty \frac{dp}{\sqrt{p}} F_1(x+p).$$

Следовательно, вместо (19) получим

$$\int_m \Delta \tilde{S} = \frac{\gamma^2 k_0 T}{4\sqrt{2\pi}\delta^3} F_2(x). \quad (20)$$

Характерной особенностью (20) является линейная зависимость максимума коэффициента поглощения \mathcal{K} от частоты, что определяет сильную дисперсию пика поглощения.

Для случая $x \gg 1$ формула для \mathcal{K} была получена в работе [10], исходя из других предположений. Однако, как и ранее, можно показать, что условию $x \gg 1$ не соответствует область максимального поглощения. При $x \gg 1$

$$F_2(x) \sim \frac{1}{\Gamma - \Gamma_0}. \quad (21)$$

В общем случае приближенное вычисление $F_2(x)$ дает кривую, хорошо аппроксимируемую зависимостью

$$F_2(x) = \frac{1}{2^{3/2}} (x + 0.3)^{-1}$$

Для \mathcal{K} тогда получим

$$\mathcal{K} = \frac{\gamma^2 k_0 T}{2^5} \sqrt{\frac{p}{\delta \pi^3 \delta^3}} \frac{\omega}{(\frac{\omega L}{\delta T} + 0.3)}. \quad (22)$$

В случае присутствия внешнего электрического поля E в параэлектрической фазе возникает индуцированная поляризация, которая приводит к возникновению электромеханической связи $-2\int P_{\text{инд}} P_0$. Следовательно, нормальное релаксационное поглощение возникает и выше T_0 . Кроме того электрическое поле влияет на время релаксации звуковых волн, меняя поглощение как флуктуационного, так и релаксационного механизмов. Учет внешнего поля показывает, что величина $A_{\vec{k}}$ заменяется на

$$A_{\vec{k}}' = A_{\vec{k}} + 3(\beta E^2)^{1/3}$$

и

$$f_m \Delta S = \frac{\gamma^2 k_B T}{\pi} \sqrt{\frac{L}{2\delta^3 \omega}} \cdot F_E(x) \quad (23)$$

где

$$F_E(x) = F_{1,2}(x + 3\frac{L}{\omega} (\beta E^2)^{1/3}) \quad (24)$$

определяет температурную и полевую зависимость пика флуктуационного поглощения. Для значений $L(\beta E^2)^{1/3} \gg \omega$ в пренебрежении диполь-дипольным взаимодействием $F_E \sim E^{-1}$, а при учете этого взаимодействия максимум спадает как $E^{-2/3}$.

Приведенную методику можно использовать также для анализа поглощения в сегнетоэлектрической фазе. В этом случае невозмущенное состояние кристалла можно описать значением спонтанной поляризации P_0 согласно теории Ландау-Гинзбурга [1, 3]. С точностью до членов $(P^I)^2$, где $P^I = P - P_0$, имеем

$$\Phi = \Phi(P_0) + \alpha(T_0 - T)P'^2 + \frac{\delta}{2}(\nabla P)^2 - \frac{1}{2}\delta_0 P_0'^2 - 2\gamma P_0 P_0'$$

Аналогично предыдущему случаю можно найти χ , который теперь складывается из обычного релаксационного поглощения (см., например, [11, 12]) и флуктуационного поглощения. Последнее по-прежнему определяется (14), где теперь $x = 2\omega^4 L \alpha (T_0 - T)$, т.е. пик флуктуационного поглощения в сегнетоэлектрической фазе сжат по шкале температур.

Наконец, выпишем еще результаты для коэффициента внутреннего трения

$$Q^{-1} = \frac{f_m \tilde{S}}{\beta_e \tilde{S}}$$

В области сильной частотной дисперсии при пренебрежении диполь-дипольным взаимодействием

$$Q^{-1} = \frac{\gamma^2 k_0 T}{\pi S} \left(\frac{L}{2\sigma^3 \omega} \right)^{1/2} \tilde{F}_1(x), \quad (25)$$

где $\tilde{F}_1(x)$ определяется формулой (19) и

$$x = \begin{cases} \frac{aL}{\omega}, & \Delta T > 0 \\ -\frac{2aL}{\omega}, & \Delta T < 0 \end{cases}$$

При учете диполь-дипольного взаимодействия

$$Q^{-1} = \frac{\gamma^2 k_0 T}{4S \sqrt{2\pi} \sigma^3} \tilde{F}_2(x), \quad (26)$$

Из (25) следует, что при больших частотах максимум

$Q^{-1} \sim \omega^{-1/2}$, а согласно (26) Q_{max}^{-1} от ω вообще не зависит.

Найденный Q^{-1} , связанный с флуктуационным механизмом, имеет максимум при T_0 и полуширина пика растет с увеличением частоты. В реальных условиях кроме этого пика будет наблюдаться фон нормального внутреннего трения, не связанный с фазовым переходом, а также добавка в сегнетоэлектрической фазе, обусловленная релаксационным механизмом. Определенную роль в сегнетоэлектрической фазе также должна играть доменная структура.

Полученные результаты показывают, что основные экспериментально наблюдаемые закономерности поглощения звука сегнетоэлектрических кристаллов с ФПТ могут быть объяснены на базе теории Ландау-Гинзбурга, если учитывать флуктуационный фон. Часть результатов были получены ранее [13, 14], исходя из совершенно других предположений. Так, например, в [13] полученные аномалии считаются результатом особенности в потенциале.

В предполагаемой работе были использованы общие принципы термодинамики необратимых процессов, позволяющие не-

посредственно получить необходимые соотношения. Полученные уравнения наглядно раскрывают физический смысл механизма поглощения: упругая волна индуцирует поляризацию, причем в образовании электромеханической связи существенную роль играют пространственно-неоднородные флуктуации поляризации. Таким образом, даже в отсутствии пьезоэффекта между поляризацией и напряжением существует линейная связь, где роль посредника между ними играет флуктуационный фон. Легко убедиться, что этот механизм существует лишь вблизи точки Кюри.

В заключение следует отметить, что рассмотренную в данной работе методику можно в принципе успешно применить и при анализе других сред, обладающих ФПИ, вводя другие, соответствующие характеру системы, параметры упорядочения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М. Изд-во "Наука". 1964.
2. Ландау Л.Д. Собрание трудов. Т.1. М. Изд-во "Наука". 1969.
3. Гинзбург В.Л. ЖЭТФ. 15, 739 (1945); 19, 36 (1949).
4. Гинзбург В.Л. УФН. 38, 490 (1949).
5. Гинзбург В.Л. ФТТ. 2, 2031 (1960).
6. Мандельштам Л.И., Леонтович М.А. ЖЭТФ. 7, 430 (1937).
7. Минаева К.А., Леванюк А.П., Струков Б.А., Копчик Б.А. ФТТ. 9, 1220 (1967).
8. Кривоглаз М.А. ФТТ. 5, 3439 (1967).
9. Гегузина С.Я., Кривоглаз М.А. ФТТ. 9, 3095 (1967).
10. Минаева К.А., Леванюк А.П. Известия АН СССР. Сер. физ. 29, 978 (1965).
11. Яковлев И.А., Величкина Т.С. УФН. 63, 411 (1957).
12. Минаева К.А., Струков Б.А. ФТТ. 8, 32 (1966).
13. Леванюк А.П. Известия АН СССР. Сер. физ. 29, 879 (1965).
14. Леванюк А.П. ЖЭТФ. 49, 1304 (1965).

В.Н.Кузовков, Б.Н.Ролов

ПРИМЕНЕНИЕ ЛОКАЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ УЧЕТА ВЛИЯНИЯ
ФЛУКТУАЦИЙ НА ПОВЕДЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН
СЕРНЕТОЭЛЕКТРИКОВ С ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ ВТОРОГО РОДА

В работе [1] было показано, что основные экспериментально наблюдаемые закономерности поглощения звука, а также поведение упругих и термических характеристик сегнетоэлектрических кристаллов с фазовым переходом второго рода могут быть объяснены на базе теории Ландау-Гинзбурга, если рассматривать взаимодействие упругих и температурных волн с пространственно-неоднородными флуктуациями поляризации. В предлагаемой работе показано, что введение флуктуационных членов в уравнения, связывающие различные физические величины в [1], можно описать более общим методом, применяя понятие локального потенциала [2]. Кроме того такой подход позволяет дать более глубокую интерпретацию результатам, полученным ранее.

Локальный потенциал Ψ содержит два сорта величин: обозначенные индексом нуль величины при варьировании считаются постоянными, а необозначенные - неизвестными функциями, обеспечивающие стационарность функционала. В конце варьирования в полученных уравнениях индекс нолик снимается. Подобные локальные потенциалы рассматриваются в вариационном исчислении для получения уравнений, не содержащих производных выше первой, что и требуется в релаксационной теории. Такой локальный потенциал, учитывающий флуктуации (нормальные эффекты здесь исключены) состоит из следующих частей

$$\Psi = \sum_{\vec{k}} \left[\frac{1}{L} \dot{P}_{\vec{k}}^{(0)} P_{\vec{k}} + \frac{1}{2} A_{\vec{k}} |P_{\vec{k}}|^2 + U_{\vec{k}} (\sigma_{\vec{k}}^{(0)} \delta T_{\vec{k}}) \alpha_{\vec{k}} + \right. \\ \left. + S_{\vec{k}} (\sigma_{\vec{k}}^{(0)} \delta T_{\vec{k}}) \delta T_{\vec{k}} + P_{\vec{k}} \int_{\vec{q}} \Delta P_{\vec{k}-\vec{q}} \gamma (\alpha \delta T_{\vec{q}} - 2 \gamma \sigma_{\vec{q}}) \right], \quad (1)$$

где $P_{\vec{k}}$, $U_{\vec{k}}$, $\sigma_{\vec{k}}$, $\delta T_{\vec{k}}$ - Фурье компоненты поляризации, деформации, напряжений и температурных волн соответственно,

$S_{\vec{k}}$ - флуктуационная энтропия, L - кинетический коэффициент, α - коэффициент разложения Ландау-Гинзбурга, γ - постоянная электрострикции, $A_{\vec{k}} = \alpha(T - T_c) + \delta_c R^2$, T_c - температура Кюри, δ_c - коэффициент, характеризующий корреляционную энергию [3], \vec{k} - волновой вектор. Первые два члена (1) описывают релаксацию компонент Фурье $P_{\vec{k}}$, последний - электромеханическое и электротермическое взаимодействия. Члены взаимодействия в потенциале (1) получаются непосредственно из полного потенциала, данного в [1], если в нем представить отклонение Фурье-компоненты поляризации от равновесного в виде $\Delta P_{\vec{k}} + P_{\vec{k}}$. Считается, что $\Delta P_{\vec{k}}$ является функцией, не подверженной варьированию, т.е. предполагается отсутствие корреляции между $\Delta P_{\vec{k}}$ и $\sigma_{\vec{q}}$, $\delta T_{\vec{q}}$. Это приводит к тому, что $\Delta P_{\vec{k}}$ нельзя считать произвольно малой величиной и в этом случае играют роль спонтанной поляризации. Так как величины $P_{\vec{k}}$, $\sigma_{\vec{k}}$ и $\delta T_{\vec{k}}$ величины одного порядка малости, то в потенциале (1) они могут учитываться лишь в билинейной форме.

Уравнения локального потенциала есть

$$\frac{\partial}{\partial P_{\vec{k}}} \Psi = 0, \quad \frac{\partial}{\partial \sigma_{\vec{k}}} \Psi = 0, \quad \frac{\partial}{\partial \delta T_{\vec{k}}} \Psi = 0, \quad (2)$$

при условии $P_{\vec{k}}^{(0)} = P_{\vec{k}}$, $\sigma_{\vec{k}}^{(0)} = \sigma_{\vec{k}}$, $\delta T_{\vec{k}}^{(0)} = \delta T_{\vec{k}}$. Варьирование Ψ по $\sigma_{\vec{k}}$ и $\delta T_{\vec{k}}$ есть по существу условия минимизации локального потенциала, определяющие $U_{\vec{q}}$ и $S_{\vec{q}}$ как функции от $\sigma_{\vec{k}}$ и $\delta T_{\vec{k}}$. Из (1) и (2) в развернутом виде получим

$$\frac{1}{L} \dot{P}_{\vec{k}} + A_{\vec{k}} P_{\vec{k}} + \sum_{\vec{q}} P_{\vec{k}-\vec{q}} (\alpha \delta T_{\vec{q}} - 2 \gamma \sigma_{\vec{q}}) = 0, \quad (3)$$

$$U_{\vec{k}}(\sigma, \delta T) = 2\gamma \sum_{\vec{k}} \Delta P_{\vec{k}+\vec{q}} P_{\vec{k}} \quad , \quad (4)$$

$$S_{\vec{q}}(\sigma, \delta T) = -\alpha \sum_{\vec{k}} \Delta P_{\vec{k}+\vec{q}} P_{\vec{k}} \quad . \quad (5)$$

Полученные уравнения (3), (4) и (5) по существу совпадают с результатами, полученными в [1]. Таким образом показано, что метод локального потенциала может быть использован для анализа влияния флуктуаций.

Далее выясним более подробно поведение и влияние временной зависимости $\Delta P_{\vec{k}}(t)$, определяющей флуктуационный фон, на характер физических величин. В [1] результаты были получены в пренебрежении этой зависимостью. Для выяснения роли зависимости $\Delta P_{\vec{k}}(t)$ следует точно решать полученные уравнения (3), (4) и (5).

Зависимость $\Delta P_{\vec{k}}(t)$ в общем носит случайный характер и поэтому определим корреляцию $G_{\vec{k}}(t'-t)$ во времени для компонент Фурье флуктуационной поляризации следующим образом

$$G_{\vec{k}}(t'-t) = \overline{\Delta P_{\vec{k}}(t') \cdot \Delta P_{\vec{k}}(t)} \quad . \quad (6)$$

Статистическое усреднение эквивалентно усреднению по времени [4] и поэтому (6) есть функция лишь разности $\Delta t = t' - t$. Представляя $\Delta P_{\vec{k}}(t)$ интегралом Фурье

$$\Delta P_{\vec{k}}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \Delta P_{\vec{k}}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad ,$$

имеем

$$G_{\vec{k}}(t'-t) = \iint_{-\infty}^{\infty} \overline{\Delta P_{\vec{k}}(\omega) \Delta P_{\vec{k}}(\omega')} e^{-i(\omega t + \omega' t')} d\omega d\omega' \quad . \quad (7)$$

Корреляция между компонентами Фурье поляризации с различными векторами \vec{k} равна нулю, что следует из их статистической независимости. Чтобы правая часть (7) была функцией Δt , необходимо, чтобы

$$\overline{\Delta P_{\vec{k}}(\omega) \Delta P_{\vec{k}}(\omega')} = \overline{|\Delta P_{\vec{k}}(\omega)|^2} \delta(\omega + \omega') \quad . \quad (8)$$

Очевидно также соотношение

$$G_{\bar{k}}(\omega) = \overline{|\Delta P_{\bar{k}}|^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{|\Delta P_{\bar{k}}|_{\omega'}^2} d\omega' \quad (9)$$

Далее совершим преобразование Фурье над уравнениями (3), (4) и (5). Совершая преобразования (3) получим

$$P_{\bar{k}}(\omega) \left(-\frac{i\omega}{L} + A_{\bar{k}}\right) = \sum_{\bar{q}} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\omega - \omega' - \omega'') \Delta P_{\bar{k}-\bar{q}}(\omega') \times \\ \times [2\gamma G_{\bar{q}}(\omega'') - \alpha \delta T_{\bar{q}}(\omega'')] d\omega' d\omega'' \quad (10)$$

Умножая обе части (10) на $\Delta P_{\bar{k}+\bar{e}}(\omega')$ и производя усреднение полученного выражения с учетом независимости различных компонент $\Delta P_{\bar{k}}$, получим

$$\overline{P_{\bar{k}}(\omega) \Delta P_{\bar{k}+\bar{e}}(\omega')} = \frac{1}{A_{\bar{k}} - \frac{i\omega}{L}} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{|\Delta P_{\bar{k}-\bar{e}}|_{\omega'}^2} \delta(\omega + \omega') \times \\ \times \delta(\omega - \omega' - \omega'') [2\gamma G_{\bar{e}}(\omega'') - \alpha \delta T_{\bar{e}}(\omega'')] d\omega' d\omega'' = \\ = \frac{\overline{|\Delta P_{\bar{k}-\bar{e}}|_{\omega'}^2}}{A_{\bar{k}} - \frac{i\omega}{L}} [2\gamma G_{\bar{e}}(\omega + \omega) - \alpha \delta T_{\bar{e}}(\omega + \omega)] \quad (11)$$

Так как уравнения (4) и (5) однотипны, то для примера проводя преобразование (4), получим

$$U_{\bar{q}}(\omega) = 2\gamma \sum_{\bar{k}} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\omega - \omega' - \omega'') \overline{P_{\bar{k}}(\omega') \Delta P_{\bar{k}+\bar{q}}(\omega'')} d\omega' d\omega'' = \\ = 2\gamma [2\gamma G_{\bar{q}}(\omega) - \alpha \delta T_{\bar{q}}(\omega)] \sum_{\bar{k}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\overline{|\Delta P_{\bar{k}+\bar{q}}|_{\omega'}^2} d\omega'}{(A_{\bar{k}} - \frac{i\omega}{L}) - \frac{i\omega'}{L}} \quad (12)$$

Подобным образом можно преобразовать (5).

Для получения функции временной корреляции флуктуаций предположим, что характер флуктуационного фона определяется уравнением

$$\Delta \dot{P}_{\vec{k}} = -\lambda_{\vec{k}} \Delta P_{\vec{k}} + Y_{\vec{k}}(t) \quad , \quad (13)$$

где $Y_{\vec{k}}(t)$ играет роль "случайной силы", вызывающей появление фона флуктуаций. Предположим для простоты, что $Y_{\vec{k}}(t)$ не скоррелированы во времени, т.е.

$$\overline{Y_{\vec{k}}(t) Y_{\vec{k}}(t+\tau)} \sim \delta(\tau) \quad .$$

Этому соответствует независимость от частоты выражения

$$\overline{|Y_{\vec{k}}|_{\omega}^2}, \text{ так как} \quad \overline{Y_{\vec{k}}(t) Y_{\vec{k}}(t+\tau)} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega\tau} \overline{|Y_{\vec{k}}|_{\omega}^2} d\omega \quad . \quad (14)$$

Из (13) можно получить, что

$$\Delta P_{\vec{k}}(\omega) = \frac{Y_{\vec{k}}(\omega)}{\lambda_{\vec{k}} - i\omega} \quad , \quad \overline{|\Delta P_{\vec{k}}|_{\omega}^2} = \frac{|Y_{\vec{k}}|_{\omega}^2}{\lambda_{\vec{k}}^2 + \omega^2} \quad . \quad (15)$$

Используя (9), получим

$$\overline{|\Delta P_{\vec{k}}|_{\omega}^2} = \frac{\pi}{\lambda_{\vec{k}}} |Y_{\vec{k}}|_{\omega}^2 \quad (16)$$

и тогда

$$\overline{|\Delta P_{\vec{k}}|_{\omega}^2} = \frac{\lambda_{\vec{k}}}{\pi} \frac{\overline{|\Delta P_{\vec{k}}|_{\omega}^2}}{\lambda_{\vec{k}}^2 + \omega^2} \quad . \quad (17)$$

Следовательно, окончательно

$$G_{\vec{k}}(\Delta t) = \overline{|\Delta P_{\vec{k}}|_{\omega}^2} e^{-\lambda_{\vec{k}} |\Delta t|} \quad . \quad (18)$$

Такая интерпретация механизма образования флуктуационного фона приводит к экспоненциальной зависимости функции корреляции

$$\lim_{|\Delta t| \rightarrow \infty} G_{\vec{k}}(\Delta t) = \overline{\Delta P_{\vec{k}}(t)} \cdot \overline{\Delta P_{\vec{k}}(t')} = 0 \quad , \quad (19)$$

что и следовало ожидать.

Подставляя (17) в (12), получим

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\overline{|\Delta P_{\vec{k}}|_{\omega'}^2} d\omega'}{A_{\vec{k}} - \frac{i\omega}{L} - \frac{i\omega'}{L}} = \frac{\overline{|\Delta P_{\vec{k}}|_{\omega}^2}}{A_{\vec{k}} + \frac{\lambda_{\vec{k}}}{L} - \frac{i\omega}{L}} \quad . \quad (20)$$

Следовательно, аномалии соответствующих физических величин (упругие постоянные, коэффициент поглощения звука, теплоемкость и т.д.) будут определяться величиной

$$\sum_{\mathcal{E}} \frac{|\Delta P_{\mathcal{E}}|^2}{A_{\mathcal{E}} + \frac{\lambda_{\mathcal{E}}}{L} - \frac{i\omega}{L}} = \frac{k_0 T \cdot d^3 k^2}{(2\pi)^3 \cdot A_{\mathcal{E}} (A_{\mathcal{E}} + \frac{\lambda_{\mathcal{E}}}{L} - \frac{i\omega}{L})} \quad (21)$$

Полученное выражение (21) переходит в соответствующую формулу работы [1] при $\lambda_{\mathcal{E}} = 0$. Однако последнее предположение означает, что временная корреляция не является функцией времени, что, строго говоря, мало правдоподобно. Параметр λ играет роль времени релаксации корреляции и поэтому вблизи точки фазового перехода следует ожидать еще довольно большие значения λ . Для дальнейшего обсуждения этого вопроса вычислим мнимую часть комплексной упругой постоянной $\Delta \tilde{S}$, которая определяет коэффициент поглощения звука. На основе (21) получим

$$\text{Im} \Delta \tilde{S} \sim \frac{[(z^2 + 1)^{1/2} + z]^{-2} \sqrt{2x} - y[(z^2 + 1)^{1/2} - z]^{-2}}{y^2 + 1}, \quad (22)$$

где

$$x = \alpha \frac{\lambda}{\omega} (T - T_0), \quad y = \frac{\lambda}{\omega}; \quad z = x + y$$

Сравнение (22) с соответствующей формулой [1] показывает, что результаты [1] справедливы при $\lambda_{\mathcal{E}} \ll \omega$, т.е. при частотах больших некоторой характерной величины λ . Основные формулы [1] применимы вплоть до интервала температур $\Delta T = T - T_0$, при котором $\lambda \ll \alpha \lambda \Delta T$. Для статических значений упругих постоянных и других величин можно получить, что характер температурной зависимости сохраняется, только вместо величины $\alpha (T - T_0)$ следует поставить $\alpha \Delta T + \frac{\lambda}{L}$, что обеспечивает конечность аномальных пиков в точке фазового перехода.

Хорошее качественное согласие для поведения коэффициента поглощения по данным [5] для триглицинсульфата дает, что $\lambda \ll 10^7 \text{ сек}^{-1}$.

Таким образом, общий результат проведенных исследова-

ний показывают, что формулы [I] верны для больших частот, т.е. в области ультразвука, что практически является наиболее интересным и важным случаем. Если считать, что вблизи критической точки можно ожидать не только медленного убывания пространственных корреляций [4], но временных, то пределы применимости ранее полученных формул работы [I] существенно возрастут.

При малых частотах поглощение будет пропорционально квадрату ω . Формулы для поглощения в этой области слишком громоздки и неудобны для практического применения. Поэтому они здесь не приводятся, хотя в принципе могут быть получены на основе ранее разработанной методики [I].

Предположению о медленном убывании корреляции может отвечать случай, когда время релаксации флуктуаций связано с временем релаксации индуцированной поляризации. Это предположение по существу содержится в [6], однако из-за решения в координатном пространстве выкладки получаются излишне сложными. Легко получить, что приведенным предположениям соответствует уравнение

$$\dot{P}_{\vec{k}} = -L \frac{\partial \Psi}{\partial P_{\vec{k}}} + Y_{\vec{k}} \quad , \quad (23)$$

где Ψ - термодинамический потенциал единицы объема. В (23) уже не следует разделять поляризацию на флуктуацию и индуцированную и уравнение можно решать методом последовательных приближений. Полагая

$$P_{\vec{k}} = P_{\vec{k}}^{(0)} + P_{\vec{k}}^{(1)} + \dots \quad ,$$

в нулевом приближении получим

$$\dot{P}_{\vec{k}}^{(0)} = -L A_{\vec{k}} P_{\vec{k}}^{(0)} + Y_{\vec{k}}$$

откуда находим, что $P_{\vec{k}}^{(0)}$ соответствуют пространственно-неоднородным флуктуациям поляризации с корреляционной функцией (18), где $A_{\vec{k}} = L A_{\vec{k}}$. В первом приближении получим

$$\dot{P}_{\vec{k}}^{(1)} = -L \left[A_{\vec{k}} P_{\vec{k}}^{(1)} + \sum_{\vec{q}} P_{\vec{k}-\vec{q}}^{(0)} (x \delta T_{\vec{q}} - 2 \delta G_{\vec{q}}) \right] \quad ,$$

что совпадает с (3), откуда можно вычислить величину

$$P_k^{(1)}(\omega) P_k^{(2)}(\omega')$$

Аналогичным образом можно получить уравнения для деформаций и коэффициента термического расширения, а также для теплоемкости, где $\Delta P_k = P_k^{(2)}$ (см., например, уравнения (12) и (20)).

Сумма (21) с учетом соотношения $L_k = L A_k$ преобразуется в сумму

$$\frac{1}{2} \sum_k \frac{|\Delta P_k|^2}{A_k - \frac{i\omega}{2L}}$$

т.е. отличие от результатов, полученных в [1], состоит в том, что должен учитываться добавочный множитель 1/2 и в соответствующих формулах следует заменить ω на $\omega/2$. Следовательно, в этом случае частотная дисперсия будет наблюдаться в любом частотном диапазоне аналогично результатам [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Влияние флуктуаций на поведение акустических величин сегнетоэлектриков при фазовых переходах второго рода. В настоящем сборнике.
2. Шехтер Р. Вариационный метод в инженерных расчетах. М. Изд-во "Мир". 1971.
3. Гинзбург В.Л. ФТТ. 2, 2031 (1960).
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М. Изд-во "Наука". 1964.
5. Минаева К.А., Струков Б.А., Варнстофф К. ФТТ. 10, 2125 (1968).
6. Леванюк А.П. ЖЭТФ. 49, 1304 (1965).

Б.Э.Юркевич, Б.Н.Ролов, В.В.Мартыщенко

УСРЕДНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ С УЧЕТОМ ФЛУКТУАЦИЙ
СОСТАВА

При исследовании поликристаллов и твердых растворов в ряде случаев отмечается достаточно сильное размытие физических свойств вблизи фазового перехода в кристалле $[1+3]$, которое может быть описано как термодинамическим, так и статистическим образом. В первом случае $[4,5]$ согласно $[6]$ исследование затруднено отсутствием взаимно однозначного соответствия между поляризацией и состоянием поликристалла, поэтому большинство работ посвящено статистическому описанию $[7,9]$ размытых фазовых переходов (ФП). Предлагаемая работа посвящена проблеме размытых ФП в твердых растворах (сегнетоэлектрических, сегнетополупроводниковых, сегнетоферромагнитных). Рассмотрение проводится на примере бинарного раствора.

Предполагается статистическое распределение ионов разного сорта в одинаковых кристаллографических положениях, что позволяет сделать допущение о наличии флуктуаций состава, приводящих к размытию сегнетоэлектрического ФП. Учитывая $[8,10+12]$, функцию распределения можно представить в виде

$$dw(\bar{v}) = \text{Const} e^{-\frac{\pi \bar{v}^2}{2x(1-x)}} d\bar{v}, \quad (I)$$

где x - средняя концентрация примеси по всему кристаллу, \bar{v} - локальная концентрация, отсчитываемая от средней концентрации примеси кристалла, π - число "молекул" в области Кенцига (наименование дано в $[8]$). Величина локальной концентрации примеси может изменяться под влиянием флуктуации состава от нуля до единицы или в нашей системе отсчета от $-X_{90}(1-x)$. Учитывая явный вид (I),

границы изменения концентрации примеси можно заменить от $-X$ до X в случае $X \leq \frac{1}{2}$. Для случая $X > \frac{1}{2}$ необходимо X заменить на $(1-X)$. Тогда из условия нормировки получим

$$\text{Const} = \frac{1}{2\sqrt{\frac{x(1-x)}{n}} \Phi\left(\sqrt{\frac{x}{1-x}n}\right)}, \quad \Phi(z) = \int_0^z e^{-\frac{t^2}{2}} dt, \quad (2)$$

где $\Phi(z)$ - интеграл ошибок. Рассмотрим отдельно случаи ФП первого (ФПИ) и второго рода (ФПИІ).

Начнем с более простого случая ФПИІ. Тогда для квадрата поляризации с учетом [13] имеем

$$\overline{p^2(\tau)} = -\frac{\text{Const}}{\beta} \int_{\frac{\tau}{\alpha}}^x \alpha'_0 (\tau - \alpha \vartheta) e^{-\frac{n\vartheta^2}{2x(1-x)}} d\vartheta, \quad (3)$$

где τ - температура, отсчитываемая от средней температуры ФП кристалла, α - скорость изменения температуры ФП под влиянием концентрации примеси. Предполагается, что $|\tau| \leq \alpha x$, т.е. температура кристалла находится в интервале флуктуации температуры ФП. Тогда из (3) имеем

$$\overline{p^2(\tau)} = \frac{\alpha'_0}{2\beta\Phi\left(\sqrt{\frac{x}{1-x}n}\right)} \left\{ \alpha \sqrt{\frac{x(1-x)}{n}} \left[e^{-\frac{\tau^2 n}{2\alpha^2 x(1-x)}} - e^{-\frac{xn}{2(1-x)}} \right] - \tau \left[\Phi\left(\sqrt{\frac{xn}{1-x}}\right) - \text{Sign}\tau \Phi\left(\frac{\tau}{\alpha\sqrt{x(1-x)}}\right) \right] \right\} \quad (4)$$

Вводя условную температуру $t = \frac{\tau}{\alpha}$, выражение (4) можно представить в приведенном виде

$$\overline{p^2(t)} = \frac{\alpha'_0 \alpha}{2\beta\Phi\left(\sqrt{\frac{x}{1-x}n}\right)} \left\{ \sqrt{\frac{x(1-x)}{n}} \left[e^{-\frac{t^2 n}{2x(1-x)}} - e^{-\frac{xn}{2(1-x)}} \right] - t \left[\Phi\left(\sqrt{\frac{xn}{1-x}}\right) - \text{Sign}t \Phi\left(\frac{t}{\sqrt{x(1-x)}}\right) \right] \right\} \quad (5)$$

В случае выхода на чистое вещество ($x \rightarrow 0$, или $x \rightarrow 1$), из (5) получаем

$$\overline{p^2(t)} = -\frac{\alpha'_0}{\beta} \alpha t, \quad (6)$$

т.е. размытие отсутствует. В точке ФПИІ величина квадрата поляризации значительно упрощается и имеет вид

$$\overline{p^2(v)} = \frac{\alpha'_0 \alpha}{2\beta\Phi\left(\sqrt{\frac{x}{1-x}n}\right)} \sqrt{\frac{x(1-x)}{n}} \left[1 - e^{-\frac{x}{2(1-x)}n} \right]. \quad (7)$$

Выражение (5) позволяет ввести размытие как интервал температур, в котором квадрат поляризации меняется

от значения, принимаемого в точке ФПД до нуля. Тогда $\Delta t = x$, и в общем случае ограничиваясь точностью δ , имеем

$$\Delta t(x) = \sqrt{-\ln[\delta + e^{-\frac{x}{2(1-x)^n}}]} 2x(1-x)\frac{1}{n}, \quad (8)$$

которое включает рассмотренные ранее случаи $\delta \rightarrow 0$ и $x \rightarrow 0$.

Согласно экспериментальным данным [14, 15] величина n колеблется в достаточно широких пределах. Тогда в случае, если $n \geq 20 \frac{1-x}{x}$ [16], выражение (5) можно значительно упростить:

$$P^2(t) = \frac{\omega_0 a}{\beta \sqrt{2\pi}} \left\{ \frac{x(1-x)}{n} e^{-\frac{t^2 n}{2x(1-x)}} - t \left[\frac{\sqrt{\pi}}{2} - \text{Sign} t \Phi \left(\frac{t}{\sqrt{\frac{x(1-x)}{n}}} \right) \right] \right\} \quad (9)$$

и, вводя новую переменную $T = \sqrt{n} t$, преобразовать к виду

$$\overline{P^2(T)} = \frac{\omega_0 a}{\beta \sqrt{2\pi n}} \left\{ \frac{x(1-x)}{n} e^{-\frac{T^2}{2x(1-x)}} - T \left[\frac{\sqrt{\pi}}{2} - \text{Sign} T \Phi \left(\frac{T}{\sqrt{\frac{x(1-x)}{n}}} \right) \right] \right\}. \quad (10)$$

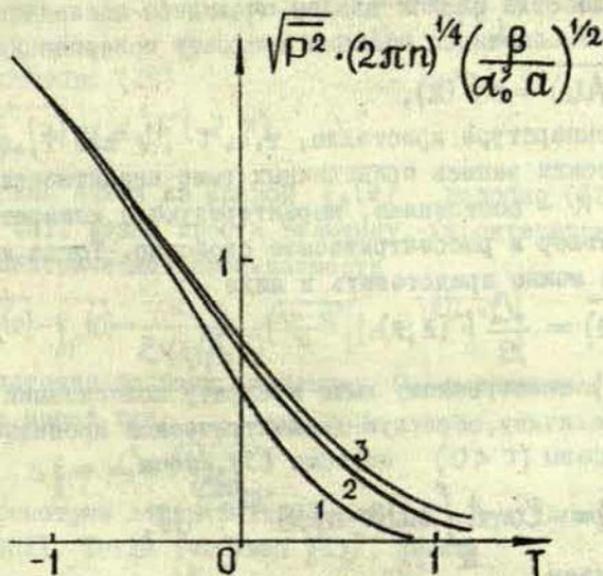


Рис. I. Поведение величины поляризации согласно (10) в зависимости от концентрации примеси: 1-10%, 2-30%. 3 - 50%.

Следовательно, при достаточно больших n величина квадрата поляризации может быть записана в приведенном виде не только относительно величины α , но и относительно числа n . Тогда конкретность твердого раствора проявляется лишь во множителе перед фигурными скобками. В точке ФПІІ получим

$$\overline{p^2(0)} = \frac{\alpha_0' \alpha}{\beta} \sqrt{\frac{x(1-x)}{2\pi n}}. \quad (11)$$

В случае, если кристалл находится при температуре, которая выходит за границы флуктуации температуры ФП, то для квадрата поляризации получим соотношение (6), что позволяет в совокупности с выражением (11) определить

$$n = \left[\frac{\overline{p^2(t)}}{\overline{p^2(0)}} \right]^2 \frac{x(1-x)}{2\pi t^2}, \quad (12)$$

где $|t| \gg x$. Следовательно, из кривой квадрата поляризации можно определить объем области Кенцига.

Для удобства записи введем очевидное обозначение для величин, изменяющихся подобно квадрату поляризации

$$\overline{A(z)} = K F(z),$$

где z - температура кристалла, т.е. τ , t или T , а $F(z, x)$ - символическая запись приведенных выше аналитических соотношений, K - постоянная, характеризующая конкретный твердый раствор и рассматриваемое свойство. Тогда квадрат поляризации можно представить в виде

$$\overline{p^2(z)} = \frac{\alpha_0'}{\beta} F(z, x). \quad (13)$$

Аналогично рассмотренному выше квадрату поляризации можно усреднить величину, обратную диэлектрической проницаемости. Для сегнетофазы ($\tau < 0$) подобно (3) имеем

$$\overline{\xi_s(\tau)} = -\text{Const} \int_{\frac{x}{2}}^x 2\alpha_0'(\tau - \alpha v) e^{-\frac{nv^2}{2x(1-x)}} dv, \quad (14)$$

откуда получаем

$$\overline{\xi_s(\tau)} = 2\alpha_0' F(z, x). \quad (15)$$

Следовательно, для диэлектрической проницаемости в случае сегнетофазы применимы аналитические соотношения, полученные выше. Подобно (12) из данных кривой диэлектрической проницаемости можно определить величину объема областей Кенцига

$$n = \left[\frac{\overline{\xi_s(t)}}{\xi_s(0)} \right]^2 \frac{x(1-x)}{2\pi t^2}. \quad (16)$$

Из (15) очевидно, что при температурах, лежащих ниже границы флуктуации температуры ФП, диэлектрическая проницаемость подчиняется соотношениям классической термодинамики. Необходимо также отметить, что величина обратная диэлектрической проницаемости для сегнетоэлектрических твердых растворов в случае ФП II с учетом флуктуации концентрации примеси не обращается в нуль в точке ФП, а принимает конечное значение.

Для парафазы ($\tau > 0$) аналогично (14) имеем

$$\overline{\xi_p(\tau)} = \text{Const} \int_{-x}^{\tau/a} \alpha'_0 (\tau - a\nu) e^{-\frac{n\nu^2 x}{2x(1-x)}} d\nu, \quad (17)$$

откуда подобно (15)

$$\overline{\xi_p(z)} = \alpha'_0 F'(-z, x). \quad (18)$$

Число n можно найти из кривой $\overline{\xi_p(z)}$ подобно (12) и (16). В точке ФП II можно ввести величину, характеризующую скачок диэлектрической проницаемости

$$\Delta \xi = \overline{\xi_s(0)} - \overline{\xi_p(0)} = \frac{\alpha'_0 a}{2\Phi\left(\sqrt{\frac{x}{1-x}}\right)} \sqrt{\frac{x(1-x)}{n}} \left[1 - e^{-\frac{x}{2(1-x)n}} \right]. \quad (19)$$

При достаточно больших значениях n выражение (19) упрощается и имеет вид

$$\Delta \xi = \alpha'_0 a \sqrt{\frac{x(1-x)}{2\pi n}}. \quad (20)$$

Рассмотрим далее поведение энтропии и теплоемкости в случае ФП II. Тогда учитывая [13], имеем

$$\overline{S(\tau)} = \overline{S}_0 + \text{Const} \frac{\alpha'_0}{\beta} \int_{\tau/a}^x (\tau - a\nu) e^{-\frac{n\nu^2 x}{2x(1-x)}} d\nu, \quad (21)$$

где \overline{S}_0 - энтропия в парафазе. Выражение (21) легко привести к виду

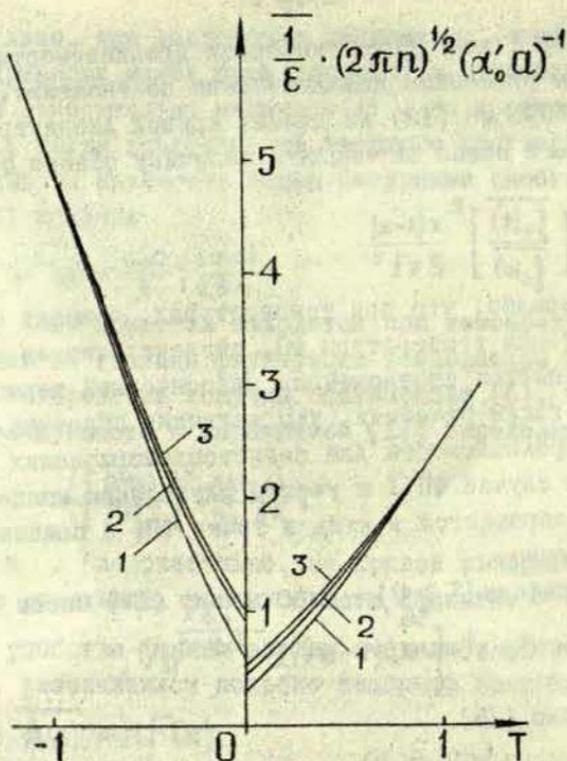


Рис. 2. Поведение величины диэлектрической проницаемости согласно (15) и (18) в зависимости от концентрации примеси: 1 - 10%; 2 - 30%; 3 - 50%.

$$\overline{S(z)} = \overline{S_0} - \frac{d_0^2}{\beta} F(z, x), \quad (22)$$

что дает возможность применить к энтропии все аналитические соотношения полученные ранее для квадрата поляризации. Аналогично (21) для теплоемкости имеем

$$\overline{C_p(\tau)} = \overline{C_{p0}} + \frac{d_0^2}{\beta} \text{Const} (\tau + \theta_0) \int_{\tau_0}^{\tau} e^{-\frac{n\nu^2}{2x(\tau-x)}} d\nu, \quad (23)$$

где θ_0 - средняя температура ФП кристалла, а $\overline{C_{p0}}$ - теплоемкость парафазы. Изменение теплоемкости при переходе кристалла в сегнетофазу имеет вид

$$\overline{\Delta C_p(t)} = \frac{\alpha_0^2 a}{2\beta \Phi(\sqrt{\frac{x}{1-x}n})} (t+\theta) \left[\Phi(\sqrt{\frac{x}{1-x}n}) - \text{Sign}t \Phi\left(\frac{t}{\sqrt{x(1-x)}}\right) \right], \quad (24)$$

откуда в точке ФП получаем

$$\overline{\Delta C_p(0)} = \alpha_0^2 \frac{\theta}{2\beta}.$$

Вводя функцию

$$\Psi_0(t, x) = \frac{1}{2\Phi(\sqrt{\frac{x}{1-x}n})} \left[\Phi(\sqrt{\frac{x}{1-x}n}) - \text{Sign}t \Phi\left(\frac{t}{\sqrt{x(1-x)}}\right) \right] \quad (25)$$

соотношение (24) записывается в виде

$$\overline{\Delta C_p(t)} = \frac{\alpha_0^2 a}{\beta} (t+\theta) \Psi_0(t, x).$$

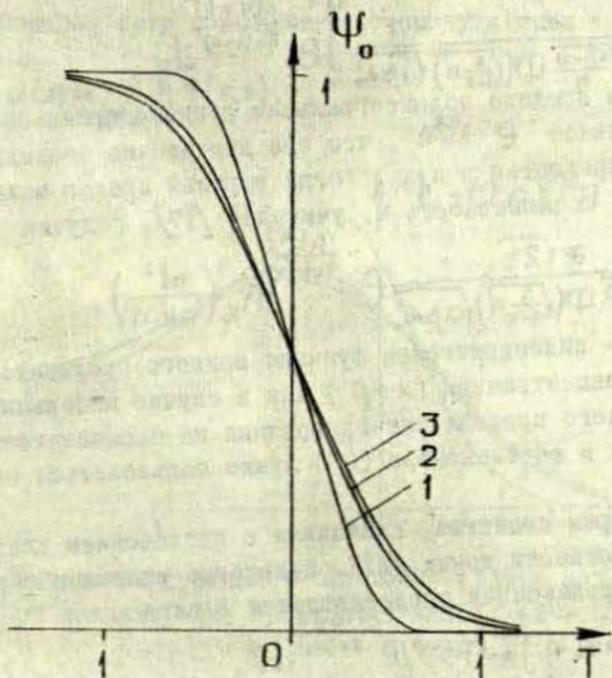


Рис.3. Поведение функции Ψ_0 согласно (25) в зависимости от концентрации примеси: 1 - 10%; 2 - 30%; 3 - 50%.

Величина θ - приведенная средняя температура ФП кристалла $\theta = \frac{\theta_0}{\alpha}$. При достаточно больших n выражение (24) можно преобразовать к виду

$$\overline{\Delta C_p(t)} = \frac{\alpha d_0^2}{\beta} \frac{t + \theta}{\sqrt{2\pi}} \left[\sqrt{\frac{x}{2}} - \text{Sigt} \Phi \left(\sqrt{\frac{t}{x(1-x)}} \right) \right]. \quad (26)$$

В случае выхода на чистое вещество ($x \rightarrow 0$) для теплоемкости получим обычное термодинамическое выражение.

Поведение пьезомодуля можно представить в виде

$$\overline{d(\tau)} = \text{Const} \frac{\alpha}{2\sqrt{\alpha_0\beta}} \int_{\frac{\tau}{\alpha}}^x (\alpha \nu - \tau) e^{-\frac{n\nu^2}{2x(1-x)}} d\nu, \quad (27)$$

где α - коэффициент, характеризующий влияние механического напряжения на термодинамический потенциал. Зводя новую переменную, получим

$$\overline{d(t)} = \frac{\alpha}{2\sqrt{\frac{x(1-x)}{n}} \Phi\left(\sqrt{\frac{x}{1-x}n}\right) \sqrt{\alpha\beta d_0^2}} \frac{1}{\sqrt{x-t}} \int_0^{\sqrt{x-t}} e^{-\frac{n(y^2+t)^2}{2x(1-x)}} dy. \quad (28)$$

При верхнем пределе подинтегральная функция принимает значение равно $e^{-\frac{nt}{2x(1-x)}}$, что при достаточно больших n заведомо обращается в нуль. Тогда верхний предел можно заменить на бесконечность и, учитывая [17], получим

$$\overline{d(t)} = \frac{\alpha \sqrt{2t}}{4\sqrt{\frac{x(1-x)}{n}} \Phi\left(\sqrt{\frac{x}{1-x}n}\right) \sqrt{\alpha\beta d_0^2}} e^{-\frac{nt^2}{4x(1-x)}} K_{\frac{1}{4}}\left(\frac{nt^2}{4x(1-x)}\right), \quad (29)$$

где $K_{\frac{1}{4}}(z)$ - цилиндрическая функция мнимого аргумента. При малых концентрациях ($x \rightarrow 0$) или в случае небольших замена верхнего предела интегрирования на бесконечность неправомерна и соотношением (29) нужно пользоваться осторожно.

Рассмотрим свойства, связанные с поглощением ультразвука в окрестности точки ФП. Поведение величины обратной времени релаксации представляется в виде

$$\overline{j(\tau)} = \text{Const} 4L \int_{\frac{\tau}{\alpha}}^x d_0' (\tau - \alpha \nu) e^{-\frac{n\nu^2}{2x(1-x)}} d\nu, \quad (30)$$

где L - кинетический коэффициент, не имеющий особенностей в окрестности точки ФП. Выражение (30) можно преобразовать к виду

$$\overline{j(z)} = 4L d_0 F(z, x), \quad (31)$$

т.е. поведение величины, обратной времени релаксации аналогично поведению квадрата поляризации и к (31) применимы аналитические соотношения, полученные для (3).

Под влиянием звуковой волны возникает дополнительная поляризация. Учитывая [13] имеем

$$\overline{P}_l(\tau) = -\text{Const} \frac{\alpha \sigma}{2\sqrt{\alpha_0 \beta}} \int_{\tau/\alpha}^x (\alpha \nu - \tau)^{-1/2} e^{-\frac{n \nu^2}{2x(\nu-x)}} d\nu, \quad (32)$$

где σ - механическое напряжение, вызываемое звуковой волной. Из сравнения (32) и (27) очевидно, что поведение индуцированной поляризации аналогично поведению пьезомодуля. Поэтому если поведение пьезомодуля представить в виде

$$\overline{d(z)} = \frac{\alpha}{2\sqrt{\alpha_0 \beta}} \Psi(z, x), \quad (33)$$

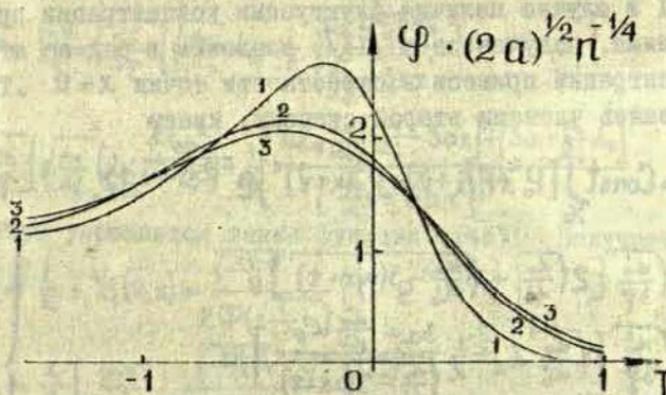


Рис. 4. Поведение функции Ψ согласно (33) в зависимости от концентрации примеси: 1 - 10%; 2 - 30%; 3 - 50%.

то выражение (32) символически записывается как

$$\overline{P}_l(z) = -\frac{\alpha \sigma}{2\sqrt{\alpha_0 \beta}} \Psi(z, x), \quad (34)$$

т.е. применимы аналитические соотношения, полученные для (27).

Подобно случаю ФПІ рассмотрим поведение физических свойств сегнетоэлектрических твердых растворов в окрестности ФПІ, учитывая флуктуации концентрации примеси. С учетом [13] температура Кюри-Вейсса θ (величина θ отсчитывается от средней температуры ФП кристалла) может быть представлена в виде

$$\overline{\theta(x)} = -\frac{d_0}{d_0'} \int_{-x}^x [1 + d_6(\sqrt{x} + \sqrt{v}) + d_7(\sqrt{x} + \sqrt{v})^2] e^{-\frac{n\sqrt{x}^2}{2x(1-x)}} \text{Const } d\sqrt{v}, \quad (35)$$

откуда получаем

$$\overline{\theta(x)} = -\frac{d_0}{d_0'} [1 + d_6 x + d_7 x^2 + d_7 \frac{\sqrt{x}}{1-x} n] \left\{ -x e^{-\frac{nx}{2(1-x)}} + \sqrt{\frac{xn}{1-x}} \Phi\left(\sqrt{\frac{xn}{1-x}}\right) \right\}. \quad (36)$$

При достаточно больших значениях величины n выражение (36) можно упростить

$$\overline{\theta(x)} = -\frac{d_0}{d_0'} [1 + d_6 x + d_7 x(x + \frac{n}{1-x})]. \quad (37)$$

Для определения квадрата поляризации в окрестности точки ФПІ в случае наличия флуктуации концентрации примеси выражение, полученное в [13], разложим в ряд по степеням концентрации примеси в окрестности точки $x=0$. Тогда, ограничиваясь членами второй степени, имеем

$$P^2(x) = \text{Const} \int_{\frac{\tau}{2}}^x [P_0^2 + P_1^2(x + \sqrt{v}) + P_2^2(x + \sqrt{v})^2] e^{-\frac{n\sqrt{x}^2}{2x(1-x)}} d\sqrt{v}, \quad (38)$$

где

$$\left. \begin{aligned} P_0^2 &= \sqrt{\frac{d_0'}{3\gamma}} \left[2\sqrt{\frac{d_0'}{d_0}} + \sqrt{\frac{d_0'}{d_0} - 3(\alpha x + \tau)} \right], \\ P_1^2 &= \sqrt{\frac{d_0'}{3\gamma}} \left[\sqrt{\frac{d_0'}{d_0}} d_6 + \frac{1}{2} \frac{3\alpha + \frac{d_0'}{d_0} d_6}{\sqrt{\frac{d_0'}{d_0} - 3(\alpha x + \tau)}} \right], \\ P_2^2 &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{d_0'}{3\gamma}} \left\{ \sqrt{\frac{d_0'}{d_0}} \left(2d_7 - \frac{d_6^2}{2} \right) + \frac{1}{4} \frac{\frac{d_0'}{d_0} 4d_7 \left[\frac{d_0'}{d_0} - 3(\alpha x + \tau) \right] - \left[3\alpha + \frac{d_0'}{d_0} d_6 \right]^2}{\left[\frac{d_0'}{d_0} - 3(\alpha x + \tau) \right]^{3/2}} \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

Величины (39) значительно упрощаются в точке $\tau = -\alpha x$.

В общем случае соотношение (38) можно представить в виде

$$P^2(x) = \alpha \text{Const} \int_{\frac{\tau}{2}}^x (D_0 + D_1 \sqrt{v} + D_2 v^2) e^{-\frac{n\sqrt{x}^2}{2x(1-x)}} d\sqrt{v}, \quad (40)$$

где

$$D_0 = P_0^2 + P_1^2 x + P_2^2 x^2, D_1 = P_1^2 + 2P_2^2 x, D_2 = P_2^2. \quad (41)$$

Проводя интегрирование соотношения (40), получаем

$$P^2(x) = D_0 \Psi_0(t, x) + D_1 \Psi_1(t, x) + D_2 \Psi_2(t, x), \quad (42)$$

где выражение для $\Psi_0(t, x)$ дано в (25), а

$$\Psi_1(t, x) = \frac{\sqrt{\frac{x(1-x)}{\pi}}}{2\Phi(\sqrt{\frac{x}{1-x}n})} \left[e^{-\frac{nt}{2x(1-x)}} - e^{-\frac{xn}{2(1-x)}} \right], \quad (43)$$

$$\Psi_2(t, x) = \frac{x(1-x)}{n} \Psi_0(t, x) + \frac{\sqrt{\frac{x(1-x)}{\pi}}}{2\Phi(\sqrt{\frac{x}{1-x}n})} \left[t e^{-\frac{nt^2}{2x(1-x)}} - x e^{-\frac{nx}{2(1-x)}} \right].$$

В случае выхода на чистое вещество ($x \rightarrow 0$) из (42) получаем обычное термодинамическое выражение для квадрата поляризации, так как $\Psi_0(t, x \rightarrow 0) \rightarrow 1$, а $\Psi_1(t, 0) = \Psi_2(t, 0) = 0$. Из (42) можно найти величину квадрата поляризации в точке ФП ($\tau = 0$). В этом случае коэффициенты (39) преобразуются к виду

$$P_0^2 = \sqrt{\frac{3\alpha_0}{\gamma}}, P_1^2 = \sqrt{\frac{\alpha_0}{3\gamma}} \left[\sqrt{\frac{\alpha_0}{\alpha_0'}} \alpha_0 + \frac{1}{2} \frac{3\alpha + \frac{\alpha_0}{\alpha_0'} \alpha_0}{\sqrt{\frac{\alpha_0}{\alpha_0'} - 3\alpha x}} \right], \quad (44)$$

$$P_2^2 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\alpha_0}{3\gamma}} \left\{ \sqrt{\frac{\alpha_0}{\alpha_0'}} \left(2\alpha_0' - \frac{\alpha_0^2}{2} \right) + \frac{1}{4} \frac{4\alpha_0' \frac{\alpha_0}{\alpha_0'} \left[\frac{\alpha_0}{\alpha_0'} - 3\alpha x \right] - \left[3\alpha + \frac{\alpha_0}{\alpha_0'} \alpha_0 \right]^2}{\left[\frac{\alpha_0}{\alpha_0'} - 3\alpha x \right]^{3/2}} \right\}.$$

Значительно упрощаются также функции (43). Получаем

$$\Psi_0(0, x) = \frac{1}{2}, \Psi_1(0, x) = \frac{\sqrt{\frac{x(1-x)}{\pi}}}{2\Phi(\sqrt{\frac{x}{1-x}n})} \left[1 - e^{-\frac{xn}{2(1-x)}} \right],$$

$$\Psi_2(0, x) = \frac{x}{2} \left[\frac{1-x}{n} - \frac{\sqrt{\frac{x(1-x)}{\pi}}}{\Phi(\sqrt{\frac{x}{1-x}n})} e^{-\frac{x}{2(1-x)n}} \right]. \quad (45)$$

В случае, если величина n принимает достаточно большое значение, функции (43) можно упростить и привести к виду

$$\Psi_0(t, x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[\sqrt{\frac{n}{2}} - \text{Sign}t \Phi \left(t \sqrt{\frac{n}{x(1-x)}} \right) \right], \Psi_1(t, x) = \sqrt{\frac{x(1-x)}{2\pi n}} e^{-\frac{nt^2}{2x(1-x)}},$$

$$\Psi_2 = \frac{x(1-x)}{n} \Psi_0(t, x) + \sqrt{\frac{x(1-x)}{2\pi n}} t e^{-\frac{nt^2}{2x(1-x)}}, \quad (46)$$

откуда в точке ФП получаем

$$\Psi_0(0, x) = \frac{1}{2}, \quad \Psi_1(0, x) = \sqrt{\frac{x(1-x)}{2\pi n}}, \quad \Psi_2(0, x) = \frac{x(1-x)}{n}. \quad (47)$$

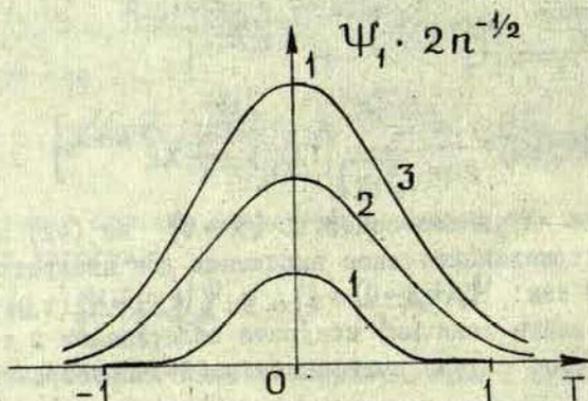


Рис.5. Поведение функции Ψ_1 согласно (46) в зависимости от концентрации примеси:

1 - 10%; 2 - 30%; 3 - 50%.

Следует отметить, что проведенное упрощение (46) пригодно в случае $n \geq 20 \frac{1-x}{x}$, поэтому при достаточно малых x вместо выражений (46) следует использовать (43) независимо от величины n .

Рассмотренные выше соотношения получены в предположении, что температура, при которой находится твердый раствор, лежит в интервале флуктуации температуры под влиянием флуктуации концентрации примеси. Если кристалл находится достаточно далеко от точки ФП, то пределы интегрирования в (38) меняются от $-X$ до X . Тогда функции (43) имеют вид

$$\Psi_0(t, x) = 1, \quad \Psi_1(t, x) = 0, \quad \Psi_2(t, x) = \frac{x(1-x)}{n} - \frac{\sqrt{\frac{x(1-x)}{n}}}{\Phi(\sqrt{\frac{x}{1-x}n})} x e^{-\frac{nx}{2(1-x)}}, \quad (48)$$

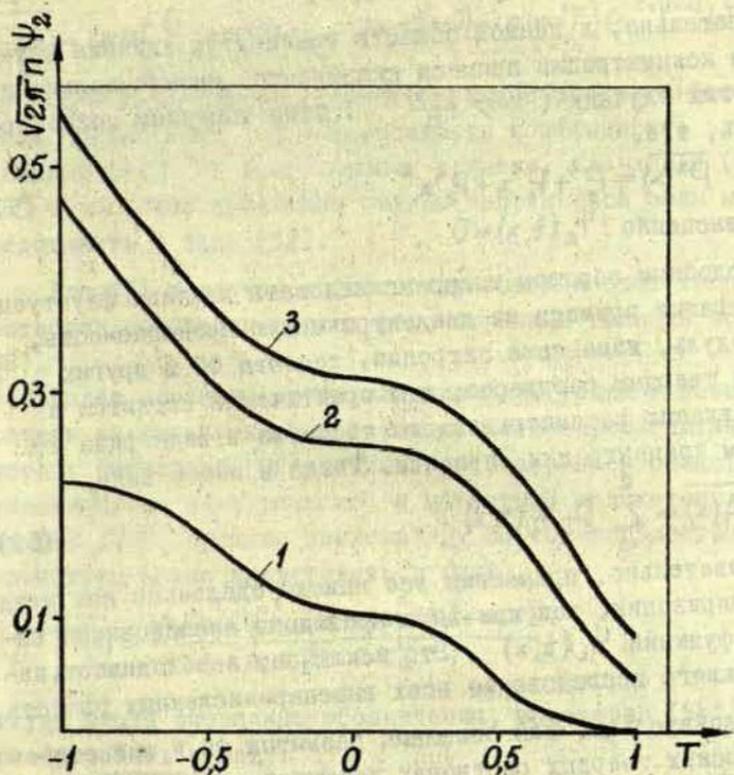


Рис. 6. Поведение функции Ψ_2 согласно (46) в зависимости от концентрации примеси:
 1 - 10%; 2 - 30%; 3 - 50%.

причем при достаточно больших n

$$\Psi_2(t, x) = \frac{x(1-x)}{n}. \quad (49)$$

Тогда квадрат поляризации в этом случае можно представить в виде

$$\overline{P^2(x)} = P_0^2 + P_1^2 x + P_2^2 \left(x^2 + \frac{x(1-x)}{n} \right). \quad (50)$$

Следовательно, в данной области температур влияние флуктуации концентрации примеси сказывается незначительно и во многих случаях ($x \gg \frac{1-x}{n}$) этим влиянием можно пренебречь, т.е.

$$\overline{P^2(x)} = P_0^2 + P_1^2 x + P_2^2 x^2, \quad (51)$$

что равноценно $\Psi_2(t, x) = 0$.

Подобным образом можно исследовать влияние флуктуации концентрации примеси на диэлектрическую проницаемость, пьезомодуль, изменение энтропии, теплоты ФП и других свойств твердых растворов, что практически сводится к представлению рассматриваемого свойства в виде ряда по степеням концентрации примеси. Тогда в общем виде

$$\overline{A(x)} = \sum_{i=0}^2 D_i \Psi_i(t, x) \quad (52)$$

и, следовательно, применимы все выводы, сделанные для квадрата поляризации, так как выше проведены исследования поведения функций $\Psi_i(t, x)$. Это исключает необходимость индивидуального исследования всех вышеперечисленных свойств.

Следовательно, для описания размытых ФП в сегнетоэлектрических твердых растворах необходимо два параметра α и η , которые позволяют получить плавное изменение свойств кристалла в окрестности ФП.

Естественно предположить, что флуктуации концентрации имеют место в любом твердом растворе. Тогда вышеизложенная методика может быть применена также для сегнетополупроводниковых твердых растворов, причем оказывается, что все соотношения, полученные для ФПИ (квадрат поляризации, диэлектрическая проницаемость, пьезомодуль и др.), могут быть непосредственно перенесены для случая сегнетополупроводников. Влияние неравновесных носителей, обуславливающих фотопроводимость, сводится к изменению параметров

α и n . Остановимся более подробно на изменении ширины запрещенной зоны в окрестности точки ФПІ. Учитывая [18], имеем

$$\overline{\Delta E_g(x)} = \text{const} \int_0^x \{ (\alpha x + \tau) \alpha_0 + [\alpha_0 \alpha - (\alpha x + \tau)] (x+y) + \alpha_1 \alpha (x+y)^2 \} e^{-\frac{n y^2}{2x(1-x)}} dy, \quad (53)$$

где α_0 - коэффициент, характеризующий электрон-фононную связь, а величина α_1 - зависимость коэффициента электрон-фононной связи от концентрации примеси. Сравнивая (53) с (38) видно, что изменение ширины запрещенной зоны можно представить в виде (52).

Для ФПІ в случае сегнетополупроводниковых твердых растворов необходим подход, рассмотренный выше на примере (38).

Далее проанализируем влияние флуктуации концентрации примеси на физические свойства сегнетоферромагнитных твердых растворов. Ограничимся рассмотрением области сосуществования электрической и магнитной подсистем. Учитывая (8) [19], среднюю температуру ФП сегнетоэлектрической подсистемы можно представить в виде

$$\overline{T^P(x)} = \frac{\beta_M C_W^M (T_M^0 + \alpha_M x) - R C_W^P (T_P^0 + \alpha_P x)}{\beta_M C_W^M - R C_W^P}, \quad (54)$$

откуда вводя очевидные обозначения, выражение (54) можно преобразовать к виду

$$\overline{T^P(x)} = T_0^P + \alpha x \quad (55)$$

В (54) использованы символы, введенные в [19]. Соотношение (55) с учетом (12) [19] дает возможность представить квадрат поляризации подобно (13). Имеем

$$\overline{P^2(z)} = \frac{2\pi}{R^2 - \beta_M \beta_P} \left[\frac{R}{C_W^M} - \frac{\beta_M}{C_W^P} \right] f(z, x), \quad (56)$$

где обобщенная температура кристалла отсчитывается от средней температуры ФП сегнетоэлектрической подсистемы. Аналогично для квадрата намагниченности

$$\overline{M^2(z)} = \frac{2\pi}{R^2 - \beta_M \beta_P} \left\{ \left(\frac{R}{C_w^P} - \frac{\beta_P}{C_M^M} \right) F(z, x) + \left[\frac{RC_w^P}{RC_w^P - \beta_M C_M^M} \left(\frac{\beta_P}{C_M^M} - \frac{R}{C_w^P} \right) - \frac{\beta_P}{C_M^M} \right] \cdot \left[(\Delta T_M^P + \Delta \alpha_M^P) \Psi_0(z, x) + \Delta \alpha_M^P \Psi_3(z, x) \right] \right\}, \quad (57)$$

где ΔT_M^P - разница между температурой ФП магнитной подсистемы и электрической в случае отсутствия их взаимодействия, $\Delta \alpha_M^P$ - разница между коэффициентами, характеризующими зависимость температуры ФП магнитной и электрической подсистем в случае их невзаимодействия, а функция $\Psi_3(z, x)$ имеет вид

$$\Psi_3(z, x) = \frac{\sqrt{\frac{x(1-x)}{h}}}{2\alpha(\sqrt{\frac{xh}{1-x}})} \left[e^{-\frac{Tz}{2x(1-x)}} - e^{-\frac{\pi x}{2(1-x)}} \right]. \quad (58)$$

Обобщенная температура в этом случае отсчитывается от точки ФП ферромагнитной подсистемы.

Подобным же образом можно рассматривать поведение диэлектрической и магнитной проницаемости. Для величины, обратной диэлектрической проницаемости получаем (15), а для магнитной, с учетом (22) [19] имеем

$$\overline{\xi_M(z)} = \frac{2}{\beta_P C_w^M C_w^P} \left\{ (\beta_P C_w^P - RC_w^M) F(z, x) + \left[\frac{RC_w^P}{\beta_M C_w^M - RC_w^P} (\beta_P C_w^P - RC_w^M) + \beta_P C_w^P \right] \cdot \left[(\Delta T_M^P + \Delta \alpha_M^P) \Psi_0(z, x) + \Delta \alpha_M^P \Psi_3(z, x) \right] \right\}. \quad (59)$$

Изменение энтропии, вызванное электрической подсистемой в окрестности точки ФП можно представить в виде

$$\Delta S^P(z) = \frac{4\pi^2}{R^2 - \beta_P \beta_M} \frac{1}{C_w^P} \left[\frac{\beta_P}{C_w^P} - \frac{R}{C_M^M} \right] F(z, x). \quad (60)$$

Аналогично для магнитной подсистемы

$$\Delta S^M(z) = \frac{4\pi^2}{R^2 - \beta_P \beta_M} \frac{1}{C_w^M} \left\{ \left(\frac{\beta_P}{C_w^M} - \frac{R}{C_w^P} \right) F(z, x) + \left[\frac{RC_w^P}{\beta_M C_w^M - RC_w^P} \left(\frac{\beta_P}{C_w^M} - \frac{R}{C_w^P} \right) + \frac{\beta_P}{C_w^M} \right] \cdot \left[(\Delta T_M^P + \Delta \alpha_M^P) \Psi_0(z, x) + \Delta \alpha_M^P \Psi_3(z, x) \right] \right\}. \quad (61)$$

Изменение теплоемкости сегнетоферромагнитных твердых растворов можно представить в виде

$$\overline{\Delta C^P(\tau)} = \frac{4\pi^2}{R^2 - \beta_M \beta_P} \frac{RC_w^P - \beta_M C_w^M}{C_w^P C_w^M C_w^P} (\tau + T^P) \Psi_0(\tau, x) \quad (62)$$

для сегнетоэлектрической подсистемы. Для ферромагнитной подсистемы соотношение имеет аналогичный вид.

Поведение пьезомодуля для сегнетоэлектрической подсистемы представляется аналогично (29), а для ферромагнитной, выражение (38) [19] можно разложить в ряд по степеням концентрации примеси, что дает возможность конечный результат представить через функции Ψ_i ($i = 1, 2, 3$). Для случая ФП учесть влияние флуктуации концентрации на физические свойства кристалла не представляется возможным приведенной выше методикой, т.к. во все соотношения входит величина квадрата намагниченности в точке ФП сегнетоэлектрической подсистемы, которая сама зависит от концентрации примеси.

Следует также отметить, что полученные выше соотношения для физических свойств в окрестности ФП применимы для области сосуществования магнитной и электрической подсистем. Для области существования ферромагнитной подсистемы, а также для парамагнитной области применимы выражения, полученные ранее для сегнетоэлектрических твердых растворов.

Приведенные в работе графические зависимости позволяют судить о поведении физических свойств твердых растворов. Соотношения приведены для трех концентраций примеси: $x = 0,1$, $x = 0,3$, $x = 0,5$.

В заключение авторы считают приятным долгом поблагодарить коллектив проблемной лаборатории по сегнетоэлектричеству физико-математического факультета ЛГУ им. П. Стучки, возглавляемый Фрицбергом В.Я., за полезное обсуждение результатов данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смоленский Г.А., Исупов В.А. Доклады АН СССР. 9, 653 (1954).
2. Фрицберг В.Я. Известия АН Латв.ССР. №5, 166 (1961).
3. Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И. ФТТ. I, 992 (1959).
4. Baerwald H.G. Phys. Rev. 105, 480 (1957).
5. Mason W.P. Phys. Rev. 74, 1134 (1948).
6. Сб. Поляризация пьезокерамики. Ростовский университет, 1968.
7. Molyneux J.E. J. Mathematical Physics. 11, 1172 (1970).
8. Исупов В.А. ЖТФ. 26, 1912 (1956).
9. Иона Ф., Шираде Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М. Изд-во "Мир". 1965.
10. Ролов Б.Н. ФТТ. 6, 2128 (1964).
11. Белов К.П. Магнитные превращения. М. Гос.изд.мат. лит. (1959).
12. Фрицберг В.Я. Тезисы докл. УП научн.конф. по сегнетоэлектричеству. Стр.10. Воронеж, 1970.
13. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Сб. Размытые фазовые переходы. Вып.5. Стр.18. ЛГУ им.П.Стучки.Рига.1972.
14. Ролов Б.Н. ФТТ. 10, 3441 (1968).
15. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур Н.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л. Изд-во "Наука". 1971.
16. Большев Л.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики. М. Изд-во "Наука". 1965.
17. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов сумм, родов и произведений. М. Гос.изд.мат.лит. 1963.
18. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Сб. Размытые фазовые переходы. Вып.5. Стр.3. ЛГУ им.П.Стучки. Рига. 1972.

В.Э. Юркевич

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ ФАЗОВЫХ ФЛУКТУАЦИЙ
К СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТВЕРДЫМ
РАСТВОРАМ

В течение ряда последних лет сегнетоэлектрические твердые растворы являются предметом интенсивного исследования [1], так как постепенное изменение соотношения компонент дает возможность выявить связь между индивидуальными свойствами отдельных структурных элементов и свойствами всего кристалла в целом. В данной работе на основе модели фазовых флуктуаций [2+6] рассмотрено влияние концентрации примеси (x) и величины гидростатического давления (p) на физические свойства кристалла в окрестности точки фазового перехода (ФП).

В рамках термодинамического формализма размытый ФП описывается функцией включения [7]

$$\frac{n}{N} = \frac{1}{1 + e^y}, \quad y = \frac{v_k}{k} \cdot \frac{q(T_k - T)}{T_k T}, \quad (1)$$

n - число деполяризованных ОК (областей Кенцига), N - полное число ОК в единице объема, T_k - температура ФП кристалла, v_k - объем ОК, k - постоянная Больцмана, q - энергия деполяризации единицы объема. Для нахождения величины q рассмотрим изменение термодинамического потенциала единицы объема с учетом гидростатического давления и концентрации примеси. Согласно [8], величину изменения термодинамического потенциала можно представить как

$$\Delta\Phi = \alpha(T, p, x) p^2 + \frac{\beta(p, x)}{2} p^4 + \frac{\gamma}{3} p^6$$

Учитывая уравнение термодинамического равновесия и раскладывая $\Delta\Phi$ в окрестности точки ФП величину энергии деполя-

ризации можно представить как

$$q(p, x) = q_0 q_1(p, x), \quad (2)$$

где q_0 - энергия деполяризации единицы объема при нулевой концентрации примеси и нулевом значении величины гидростатического давления, $q_1(p, x)$ описывает зависимость энергии деполяризации от p и x . Величина q_0 имеет вид

$$q_0 = \sqrt{\frac{3\Delta_0}{\gamma}} \left(\frac{2\pi}{C_w^0} \right)^{3/2} T_0, \quad (3)$$

где T_0 - температура ФП при $p=x=0$, C_w^0 - постоянная Кюри-Вейсса, а Δ_0 - расстояние между температурой ФП и критической температурой при нулевом значении величины гидростатического давления и концентрации примеси. Подобно (2) с учетом [8] величины $\Delta(p, x)$, $C_w(p, x)$ можно представить в виде

$$\Delta(p, x) = \Delta_0 \Delta_1(p, x), \quad C_w(p, x) = C_w^0 C_w^1(p, x), \quad (4)$$

что дает возможность получить величину $q_1(p, x)$ в виде

$$q_1(p, x) = \frac{\sqrt{\Delta_1}}{(C_w^1)^{1/2}} \left(1 + \frac{\Delta T}{T} \right), \quad (5)$$

где ΔT - сдвиг температуры ФП под влиянием p и x .

Одной из наиболее удобных характеристик для анализа размытых ФП является теплоемкость. Согласно [10, 9], имеем

$$C_a(p, x, T) = q(p, x) \frac{d}{dT} \left[\frac{n}{N}(p, x, T) \right],$$

откуда с учетом вышеприведенных соотношений получаем

$$C_a^{\max}(p, x, T_k) = C_{a0}^{\max} C_{a1}^{\max}(p, x), \quad (6)$$

где

$$C_{a0}^{\max} = \frac{3\Delta_0}{4\kappa} \left(\frac{2\pi}{C_w^0} \right)^3 v_k^0, \quad C_{a1}^{\max}(p, x) = \frac{\Delta_1}{C_w^1} v_k^1. \quad (7)$$

Представляется удобным ввести приведенное значение аномальной части теплоемкости в точке ФП. Обозначая

$$C_{\max}^* = \frac{C_a^{\max}}{C_{a0}^{\max}}, \quad \text{получаем}$$

$$C_{\max}^* = \frac{\Delta^*}{C_w^{*3}} \nu_K^* \quad (8)$$

где Δ^* , C_w^* , ν_K^* - приведенное расстояние между температурой ФП и температурой Кюри, приведенная величина постоянной Кюри-Вейсса, приведенное значение объема ОК. Аналогично (8), соотношение (2) можно преобразовать к виду

$$q^* = \sqrt{\frac{\Delta^*}{C_w^{*3}}} \left(1 + \frac{\Delta T}{T_0}\right). \quad (9)$$

Вводим полуширину кривой теплоемкости, т.е. интервал температуры τ , в котором аномальная часть теплоемкости уменьшается вдвое по сравнению с максимальным значением. Согласно [10] с учетом [8] имеем

$$\tau^* = \frac{1}{\nu_K^*} \sqrt{\frac{C_w^{*3}}{\Delta^*}} \left(1 + \frac{\Delta T}{T_0}\right). \quad (10)$$

Соотношения (8) и (10) позволяют на основе экспериментальных данных о поведении теплоемкости в зависимости от концентрации примеси и величины гидростатического давления рассчитать изменение ОК

$$\nu_K^* = \frac{\left(1 + \frac{\Delta T}{T_0}\right)^2}{C_{\max}^* \tau^{*2}}. \quad (11)$$

Аналогично, учитывая (9), (10) и (8), (9) получаем соответственно

$$\nu_K^* = \frac{\left(1 + \frac{\Delta T}{T_0}\right)^2}{q^* \tau^{*2}} = \frac{\left(1 + \frac{\Delta T}{T_0}\right)^2}{q^{*2}} C_{\max}^* \quad (12)$$

Экспериментальные данные по теплоемкости позволяют также рассчитать величину

$$\frac{\Delta^*}{C_w^{*3}} = \left(\frac{C_{\max}^* \tau^*}{1 + \frac{\Delta T}{T_0}}\right)^2 = \frac{q^* \tau^* C_{\max}^*}{\left(1 + \frac{\Delta T}{T_0}\right)^2} = \left(\frac{q^*}{1 + \frac{\Delta T}{T_0}}\right)^2. \quad (13)$$

Кроме того, соотношения (8), (9), (10) позволяют получить полезную связь между вышеприведенными величинами

$$q^* = \tau^* C_{\max}^*. \quad (14)$$

Как известно, в области сегнетоэлектрического ФП наблюдается аномальное поведение коэффициента теплового расширения. Согласно [12, 11], имеем

$$\alpha_a(p, x, T) = \frac{\Delta v_k}{v_k} \frac{d}{dT} \left[\frac{n}{N}(p, x, T) \right], \quad (15)$$

откуда с учетом (1) получаем в точке ФП следующее выражение

$$\alpha_{a \max}^* = \frac{\Delta v_k^*}{1 + \frac{\Delta T}{T_0}} \sqrt{\frac{\Delta^*}{C_{\psi}^{*3}}}, \quad (16)$$

что позволяет в сочетании с (9), (10) рассмотреть зависимость скачка объема ОК под влиянием величины гидростатического давления и концентрации примеси. Получаем

$$\Delta v_k^* = \frac{\alpha_{a \max}^*}{q^*} \left(1 + \frac{\Delta T}{T_0} \right)^2 = \frac{\alpha_{a \max}^*}{\tau^* C_{\max}^*} \left(1 + \frac{\Delta T}{T_0} \right)^2, \quad (17)$$

откуда следует полезное соотношение

$$\frac{\Delta v_k^*}{v_k^*} = \alpha_{a \max}^* \tau^*. \quad (18)$$

Учитывая (8) и (16), получаем

$$\frac{\alpha_{a \max}^{*2}}{C_{\max}^*} = \frac{\Delta v_k^{*2}}{v_k^{*2}} \left[1 + \frac{\Delta T}{T_0} \right]^{-2}. \quad (19)$$

Среди различных методов изучения сегнетоэлектриков важное место занимает исследование температурной зависимости теплопроводности вблизи точки ФП. Используя результаты [13, 8], аномальное значение теплопроводности в точке ФП можно представить аналогично (8) и (16)

$$\alpha_{La}^* = \frac{\Delta^*}{C_{\psi}^{*3}} (v_k^*)^{4/3}. \quad (20)$$

Соотношение (20) получено в предположении, что средняя скорость фононов не зависит от концентрации примеси и величины гидростатического давления. Кроме того из (20) и (8) следует

$$\frac{\alpha_{La}^*}{C_{\max}^*} = \sqrt[3]{v_k^*}. \quad (21)$$

Из (21) следует, что изменение величины $\alpha_{L\alpha}^*$ от концентрации примеси и гидростатического давления аналогично поведению C_{\max}^* , так как правая часть выражения (21) практически постоянная.

Полученные соотношения позволяют в определенной степени проследить изменение структуры кристалла под влиянием внешних воздействий. На рис.1 приведено изменение величины $\frac{\Delta v_k^*}{v_k^*}$ на основе результатов работы [14] под действием величины концентрации примеси, откуда очевидно, что перестройка структуры становится все менее выраженной при

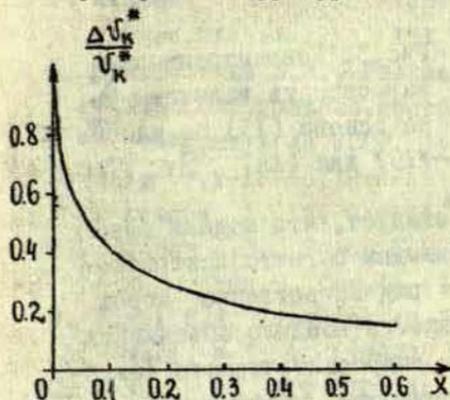


Рис.1. Концентрационная зависимость $\frac{\Delta v_k^*}{v_k^*}$ на основе (18) по данным [14] для $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$.

увеличении концентрации примеси. Следовательно, отличие структуры до и после ФП постепенно уменьшается с ростом x . К этому же выводу можно прийти на основании [15], используя соотношение (11). Учитывая результаты на рис.1

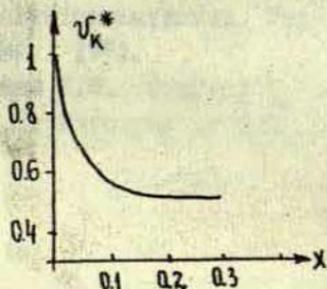


Рис.2. Концентрационная зависимость величины v_k^* на основе (11) по данным [15] для $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$.

и рис.2, можно определить зависимость $\Delta \mathcal{V}_k^*$ от концентрации примеси. Кроме того, используя результаты теплоемкости [15], представляется возможным на основе выражения (13) рассчитать поведение величины $\frac{\Delta^*}{C^*}$, которая входит практически во все представленные выше соотношения. Результаты расчета для твердого раствора $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ приведены на рис.3.

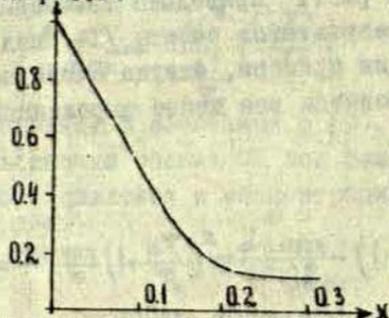


Рис.3. Концентрационная зависимость величины $\frac{\Delta^*}{C^*}$ на основе (13) по данным [15] для $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Sr}_x)\text{TiO}_3$.

Из полученных результатов следует, что модель фазовых флуктуаций в применении к твердым сегнетоэлектрическим растворам позволяет получить ряд качественно новых соотношений, которые дают возможность воедино объединить изменение под действием величины гидростатического давления и концентрации примеси теплоемкости, коэффициента линейного расширения, теплопроводности и теплоты деполяризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smolensky G.A. J.Physical Society of Japan.
28, suppl., 26 (1969).
2. Фрицберг В.Я., Ролов Б.Н. Известия АН СССР. Сер.физ.
29, 1019 (1965).
3. Фрицберг В.Я., Ролов Б.Н. Известия АН СССР. Сер.физ.
28, 649 (1964).
4. Seeger A. Z.Metallkunde, 44, 247 (1953).
5. Mamzhelii B.G., Tolkachev A.M., Voitovich E.I.
Phys.Stat.Sol., 13, 351 (1966).
6. Сухаревский Б.Я., Гавриш А.М., Зоз Е.И., Соловьева
А.Е. Физ.конденс.состояния. Физ.техн.ин-т низких
температур АН УССР. 14, 67 (1971).
7. Rolov B.N. Proc.Internat.Meet.Ferroelectricity.
Prague. 1, 154 (1966).
8. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Сб. Размытые фазовые пере-
ходы. Вып.5. Стр.18 (1973).
9. Ролов Б.Н. Известия АН Латв.ССР. Сер.физ. и техн.
наук. № 1. 40 (1969).
10. Ролов Б.Н. ФТТ. 10, 3441 (1968).
11. Ролов Б.Н. Известия АН Латв.ССР. Сер.физ. и техн.
наук. № 6, 57 (1968).
12. Ролов Б.Н. ФТТ. 11, 1056 (1969).
13. Ролов Б.Н., Думбрайс О.В. Известия АН СССР. Сер.физ.
31, 1051 (1967).
14. Борман К.Я., Фрицберг В.Я., Сб. Фазовые переходы в
сегнетоэлектриках. Изд-во "Зинатне". Стр.83.
Рига. 1971.
15. Борман К.Я., Струков Б.А., Тараскин С.А., Фрицберг
В.Я. Известия АН СССР. Сер.физ. 33, 1162 (1969).

Б.Н.Ролов, В.Э.Юркевич

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ
И КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСИ НА ГРАНИЦЫ
ПРИМЕНИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ В
ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Описание фазовых переходов (ФП) на основе представлений о равновесных термодинамических функциях не может быть оправдано в непосредственной близости от точки ФП, так как в этом случае существенно возрастают флуктуации параметров, характеризующих равновесное состояние термодинамической системы, как, например, поляризации [1+4]. За последние годы, в связи с увеличением интереса к ФП в конденсированных системах неоднократно обсуждался вопрос об области применимости термодинамических теорий ФП [5+8]. Представляется интересным определить влияние гидростатического давления (p) и концентрации примеси (x) в сегнетоэлектрических, сегнетоферромагнитных и сегнетополупроводниковых твердых растворах на область применимости термодинамической теории, основанной на разложении термодинамического потенциала по степеням поляризации. Предположение о флуктуациях поляризации требует отказа от рассмотрения пространственно однородного случая и учета в выражении для термодинамического потенциала пространственного распределения $P(\vec{r})$, т.е. учета члена $\delta_i (\text{grad } P^2)^2$, который в [1] носит название корреляционной энергии. Оценка величины δ_i выходит за рамки термодинамики и согласно [9] представляется в виде

$$\delta_i \approx \alpha_0' T_0(p, x) d^2 \quad (1)$$

с учетом [10]. Величина $T_0(p, x)$ - температура ФП раствора

с учетом влияния r и x , d - радиус межмолекулярного взаимодействия и согласно [9] $d \sim (10^{-8} + 10^{-7})$ см, а коэффициент α'_0 зависит от r и x и связан согласно

[10] с постоянной Кюри-Вейсса $\alpha'_0 = \frac{2\pi}{C_w(r,x)}$. Тогда

с учетом [9, 10] в случае сегнетоэлектрических твердых растворов для критического значения $\tau_c = \frac{T_0(r,x) - T}{T_0(r,x)}$,

определяющего область применимости термодинамической теории с учетом r и x , получаем следующее выражение

$$\tau_c = \frac{1}{2} \left(\frac{k\beta}{16\pi^3 e} \right)^2 \frac{C_w^4(r,x)}{d^6 T_0^2(r,x)} = \tau_c^0 \cdot \left[\frac{C_w^2(r,x)}{1 + \frac{\Delta T(r,x)}{T_0(r,x)}} \right]^2, \quad (2)$$

где k - постоянная Больцмана, β - коэффициент разложения термодинамического потенциала, τ_c^0 - значение τ_c при $x=0$, $r=0$, C_w^0 - функция, описывающая зависимость C_w от r и x , ΔT - сдвиг $T_0(r,x)$ под действием r и x . Для чистого BaTiO_3 $\tau_c = \tau_c^0$ и согласно [1] величина постоянной Кюри-Вейсса меняется незначительно [11] и во многих работах, например, [12] эта зависимость не обнаружена. Следовательно, в случае твердых растворов величина τ_c в сильной степени зависит от температуры ФП. По данным [11] для $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ величина $C_w(x)$ уменьшается в 1.5 раза, а температура ФП также уменьшается, но приблизительно в 9 раз для чистого SrTiO_3 по сравнению с чистым BaTiO_3 , откуда τ_c для SrTiO_3 увеличивается на порядок. Для небольших значений концентрации примеси в случае $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ изменение $C_w(x)$ в (2) компенсируется изменением $T_0(x)$, так как изменение T_0 от x происходит линейно для всех x , а C_w для небольших концентраций изменяется достаточно быстро, а затем стремится к постоянному значению. Причиной небольшого значения τ_c , вероятно, является то, что спонтанная поляризация мала по сравнению с максимально возможной поляризацией, когда ионные подрешетки смещены на решеточную постоянную, а влияние r и x сводится лишь к незначительному изменению

P_5 . Соотношение (2) применимо также для сегнетополупроводниковых твердых растворов и влияние параметров p и x аналогично их воздействию на сегнетоэлектрические твердые растворы.

Несколько иначе дело обстоит с сегнетоферромагнитными твердыми растворами. Для чистых ферромагнетиков $\tau_k \sim 10^{-2}$ [9] в отличие от сегнетоэлектриков. Если не учитывать взаимосвязь между сегнетоэлектрической и магнитной подсистемами, то существуют два значения параметра τ_k : τ_k^M и τ_k^P , причем $\tau_k^M \gg \tau_k^P$. Тогда оба значения τ_k описываются соотношением (2), каждое со своими коэффициентами. При учете взаимодействия между подсистемами также будем иметь два τ_k , однако τ_k^P будет зависеть от параметров магнитной подсистемы (предполагается, что температура ФП сегнетоэлектрической подсистемы ниже температуры ФП магнитной подсистемы). Учитывая [9, 13], получаем следующие границы применимости термодинамической теории в области сосуществования магнитной и электрической подсистем в зависимости от p и x

$$\tau_k^P = \frac{1}{2} \left(\frac{\kappa \beta}{4\pi e d^3} \right)^2 \left(\frac{R^2 - \beta_1 \beta}{2\pi \beta} \right)^4 \left[\frac{R}{C_W^M(p,x)} - \frac{\beta_1}{C_W^P(p,x)} \right]^4 \frac{1}{T_0^2(p,x)}, \quad (3)$$

где C_W^P и C_W^M - постоянные Кюри-Вейсса для электрической и магнитной подсистем соответственно, R - величина, характеризующая взаимодействием подсистем. Из (3) очевидно, что влияние p и x на границы применимости термодинамики к сегнетоферромагнитным твердым растворам в области сосуществования подсистем аналогично рассмотренным выше сегнеопроводниковым и сегнетоэлектрическим твердым растворам и зависит в основном от изменения температуры ФП под влиянием возмущения. Причем границы применимости расширяются при увеличении температуры ФП и уменьшаются при падении величины $T_0(p, x)$.

Следовательно, влияние p и x на границы применимости термодинамической теории сводится лишь к незначительному изменению параметра τ_k и подтверждает правильность термодинамического подхода к исследованию твердых растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург В.Л. ФТТ. 2, 2031 (1960).
2. Гинзбург В.Л., Леванюк А.П. В кн.: Сборник памяти Ландеберга Г.С.. Стр.104. М. Изд. АН СССР. 1959.
3. Kadonoff L.P. et al. Rev.Mod.Phys. 39, 395 (1967).
4. Blinc R. Ferroelectricity (in lectures on condensed matter). Trieste. 1968.
5. Гинзбург В.Л. УФН. 77, 621 (1969).
6. Вакс В., Ларкин А., Пикин С. ЖЭТФ. 51, 361 (1966).
7. Леванюк А.П. ФТТ. 5, 1776 (1963).
8. Леванюк А.П. Известия АН СССР. Сер.физ. 29, 879 (1965).
9. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Стр.32. Л. Изд-во "Наука". 1971.
10. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Сб. Размытые фазовые переходы. Стр.18. Рига. Вып.5. 1973.
11. Брок А.Я., Вециле Э.А. Сб. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Стр.109. Рига. Изд-во "Зинатне". 1971.
12. Смоленский Г.А., Розгачев К.И. ЖТФ. 24, 1751 (1954).
13. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Сб. Размытые фазовые переходы. Стр.35. Рига. Вып.5. 1973.

В.Э.Юркевич

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ В СЕГНЕТОПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ С УЧЕТОМ ФАЗОВЫХ ФЛУКТУАЦИЙ

Предлагаемая работа является дальнейшим развитием предложенной ранее авторами /1/ термодинамической теории сегнетополупроводниковых твердых растворов, т.к. на практике наиболее часто встречаются размытые фазовые переходы (ФП), которые происходят не при одной определенной температуре, а растянуты в некотором интервале температур. Такие переходы не находят своего объяснения в рамках обычной термодинамической теории ФП, но могут быть объяснены на основе модели фазовых флуктуаций.

Согласно /1/ термодинамический потенциал для сегнетополупроводниковых твердых растворов с учетом величины гидростатического давления и концентрации примеси можно представить в виде

$$\Phi = \Phi_0 + A(T, p, x)P^2 + \frac{\beta(p, x)}{2}P^4 + \frac{\gamma}{3}P^6, \quad (1)$$

где сохранены обозначения, введенные в /1/. Учитывая условие термодинамического равновесия системы, величину изменения термодинамического потенциала при ФП системы получаем в виде

$$\Delta\Phi = \frac{2}{3}A(T, p, x)P^2 + \frac{1}{6}\beta(p, x)P^4. \quad (2)$$

Раскладывая величину $\Delta\Phi$ в окрестности температуры ФП и учитывая связь между коэффициентами термодинамического разложения, получаем энергию деполяризации

$$q = \sqrt{\frac{3\Delta(p,x)}{\gamma}} \left[\frac{2\pi}{C_w(p,x)} \right]^{\frac{1}{2}} T_K(p,x), \quad (3)$$

где $\Delta(p,x)$ - расстояние между температурой ФП кристалла и температурой Кюри. Величина $C_w(p,x)$ - постоянная Кюри-Вейсса, а $T_K(p,x)$ - температура ФП. Каждая из перечисленных выше величин может быть представлена согласно /1/ следующим образом

$$\Delta = \Delta_0 \Delta_1 \Delta_2, \quad T_K = T_0 T_1 T_2, \quad C_w = C_0^w C_1^w C_2^w, \quad (4)$$

где величина с индексом "нуль" описывает чистый сегнетоэлектрик в случае отсутствия электронной подсистемы и нулевого значения концентрации примеси и величины гидростатического давления. Множитель с индексом "единица" представляет собой поправку, вносимую в рассматриваемую систему за счет влияния электронной подсистемы, а множитель с индексом "два" описывает влияние концентрации примеси и величины гидростатического давления. Как видно из (4) в рассматриваемом приближении постоянная Кюри-Вейсса считается независимой от электронной подсистемы. Соотношение (4) позволяет представить энергию деполяризации в виде

$$q = q_0 q_1 q_2, \quad (5)$$

где

$$q_0 = \sqrt{\frac{3\Delta_0}{\gamma}} \left(\frac{2\pi}{C_0^w} \right)^{\frac{1}{2}} T_0, \quad q_1 = \sqrt{\Delta_1} T_1, \quad q_2 = \sqrt{\frac{\Delta_2}{(C_2^w)^3}} T_2. \quad (6)$$

Подобно проведенному в /2/ рассмотрению теплоемкости для сегнетоэлектрических твердых растворов рассмотрим значение теплоемкости в точке ФП для сегнетополупроводниковых твердых растворов

$$C^{\max} = C_0^{\max} C_1^{\max} C_2^{\max},$$

где

$$C_0^{\max} = \frac{3\Delta_0}{\gamma} \left(\frac{2\pi}{C_0^w} \right)^3 \nu_0, \quad C_1^{\max} = \Delta_1 \nu_1, \quad C_2^{\max} = \frac{\Delta_2}{(C_2^w)^3} \nu_2, \quad (7)$$

где k - постоянная Больцмана, ν - объем области Кенцига. Очевидно, что подобно вышеприведенным величинам объем Кенцига также может быть представлен в виде произведения трех сомножителей, т.к. перестройка кристаллической структуры под влиянием электронной подсистемы, концентрации примеси и величины гидростатического давления не может не оказать влияния на объемный "квант" перехода, т.е. на величину объема области Кенцига.

Аналогичные (5) можно получить соотношения для величины полуширины кривой теплоемкости. Имеем

$$\tau = \tau_0 \tau_1 \tau_2$$

где

$$\tau_0 = 4.76 \frac{k T_0}{\nu_0 \sqrt{\frac{3\Delta_0}{\gamma}} \left(\frac{2\pi}{C_0^w} \right)^{3/2}}, \quad \tau_1 = \frac{T_1}{\nu_1 \sqrt{\Delta_1}}, \quad \tau_2 = \frac{T_2 (C_2^w)^{3/2}}{\nu_2 \sqrt{\Delta_2}}. \quad (8)$$

Выражения (6), (7) и (8) позволяют получить ряд полезных соотношений

$$q_{V_1} = C_1^{\max} \tau_1, \quad q_{V_2} = C_2^{\max} \tau_2, \quad C_1^{\max} \tau_1 = T_1 \sqrt{\Delta_1}, \quad C_2^{\max} \tau_2 = T_2 \sqrt{\frac{\Delta_2}{(C_2^w)^3}}, \quad (9)$$

которые связывают воедино поправочные функции, описывающие влияние электронной подсистемы, а также концентрации примеси и величины гидростатического давления.

Подобным же образом можно рассмотреть аномальную часть коэффициента теплового расширения. Учитывая /2/ получаем в точке ФП

$$\alpha^{\max} = \alpha_0^{\max} \cdot \alpha_1^{\max} \cdot \alpha_2^{\max}, \quad (10)$$

где

$$\alpha_0^{\max} = \frac{\Delta \nu_0}{4k T_0} \sqrt{\frac{3\Delta_0}{\gamma}} \left(\frac{2\pi}{C_0^w} \right)^{3/2}, \quad \alpha_1^{\max} = \frac{\Delta \nu_1}{T_1} \sqrt{\Delta_1}, \quad \alpha_2^{\max} = \frac{\Delta \nu_2}{T_2} \sqrt{\frac{\Delta_2}{(C_2^w)^3}}. \quad (11)$$

Величина ΔV описывает изменение объема области Кенцига при ФП. Из (II) и (8) получаем

$$\alpha_1^{\max} \tau_1 = \frac{\Delta v_1}{v_1}, \quad \alpha_2^{\max} \tau_2 = \frac{\Delta v_2}{v_2}. \quad (12)$$

Аналогично учитывая (II), (7) и (6) получаем соответственно

$$\alpha_1^{\max} q_{v_1} = \Delta v_1 \Delta_1, \quad \alpha_2^{\max} q_{v_2} = \Delta v_2 \frac{\Delta_2}{(C_2^w)^3}, \quad C_1^{\max} = \frac{\Delta v_1}{v_1 \tau_1 \Delta_1}, \quad C_2^{\max} = \frac{\Delta v_2}{v_2} \sqrt{\frac{(C_2^w)^3}{\Delta_2}}.$$

Далее рассмотрим поведение теплопроводности. Получаем

$$\kappa^{\max} = \kappa_0^{\max} \kappa_1^{\max} \kappa_2^{\max}, \quad (13)$$

где

$$\kappa_0^{\max} = \text{const} + C_0^{\max} \sqrt{v_0}, \quad \kappa_1^{\max} = C_1^{\max} \sqrt{v_1}, \quad \kappa_2^{\max} = C_2^{\max} \sqrt{v_2}.$$

Соотношение (13) получено в предположении, что средняя скорость фононов не зависит от электронной подсистемы, а также концентрации примеси и величины гидростатического давления.

Оценить влияние концентрации примеси и величины гидростатического давления можно аналогично /2/. Поэтому остановимся более подробно на поправочных функциях с индексом "I". Согласно /3/ постоянная Кюри-Вейсса $C_0^w = 3.8 \cdot 10^5$ 0К, скачок ширины запрещенной зоны в точке ФП /4/ $\Delta E_{P_5} = 0,02$ эв, а величина поляризации в точке ФП /5/ $P_5 = 10$ кул/см². Это дает возможность определить величину электрон-фононной связи $\alpha = 2 \cdot 10^{-23}$ эрг ед. СГСЕ. Концентрация носителей на уровнях прилипания $N = 3 \cdot 10^{17}$ см⁻³ /6/, кроме того увеличение N до 10^{18} см⁻³ увеличивает температуру ФП на один градус /6/. Это позволяет в обозначениях /I/ найти величины $\alpha \cdot n$ и $\alpha' \cdot n'$. Получаем $\alpha \cdot n = 6,9 \cdot 10^6$ ед. СГСЕ, $\alpha' \cdot n' = -0,9 \cdot 10^6$ ед. СГСЕ, что позволяет определить температуру ФП, которая бы имела место в случае отсутствия электронной подсистемы. Ока-

зывается, что эта температура отличается от наблюдаемой лишь на 0,4 градуса. Если температуру измерять по шкале Цельсия, то величина T_1 в соотношении (4) численно равна 0,98. Согласно /3/ величина, обратная диэлектрической проницаемости в точке ФП, равна $2\pi/\epsilon = 1,48 \cdot 10^{-4}$, что позволяет численно определить величину α_0 . Получаем $\alpha_0 = 1,49 \cdot 10^{-4}$ ед. CGSE, откуда $\Delta_1 = 0,99$. Проведенные численные расчеты для SbS₃ могут рассматриваться лишь как иллюстративные, т.к. использовались результаты экспериментальных исследований различных авторов, а, следовательно, результаты, полученные на разных образцах. Однако даже вышеприведенные результаты позволяют получить наглядное представление о влиянии электронной подсистемы на физические свойства кристалла в точке ФП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Сб. Размытые фазовые переходы. Вып.5. Стр.3. ЛГУ им.П.Стучки. Рига. 1973.
2. Юркевич В.Э. Сб. Размытые фазовые переходы. Вып.5. Стр.93. ЛГУ им.П.Стучки. Рига. 1973.
3. Пикка Т.А., Фридкин В.М. ФТТ. 10, 3378 (1968).
4. Верховская К.А., Фридкин В.М. Известия АН СССР. Сер. физ. 31, 1156 (1967).
5. Герзанич Е.И. Известия АН СССР. Неорг.матер. 6, 1589 (1970).
6. Грошик И.И., Ионов П.В., Фридкин В.М. Физика и техн. полупроводников. 2, 1630 (1968).

В.Э.Юркович

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РОЛИ ДЕФЕКТОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Физические свойства кристаллов существенным образом зависят от различных дефектов кристаллической решетки. Всестороннее изучение этого вопроса представляет собой не только научный, но и практический интерес, так как подобные исследования позволяют учитывать влияние полей различной природы (механических, температурных и т.д.) на физические свойства синтезируемых сегнетоэлектрических материалов.

Согласно [1,2] число дефектов в кристалле пропорционально $\exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right)$, где ϵ - энергия возникновения дефекта, k - постоянная Больцмана, T - температура кристалла. Учитывая, что энергия активации имеет для сегнетоэлектриков типа перовскита достаточно большое значение [3,4] и рассматривая кристалл в достаточно узком интервале температур, например, вблизи температуры фазового перехода (ФП), число дефектов в кристалле можно считать постоянной величиной, не зависящей от температуры. Эту величину можно связать со степенью упорядоченности кристалла ξ , которая может меняться от нуля (идеальный кристалл, число дефектов равно нулю) до единицы (в кристалле полный беспорядок). Величина упорядоченности может быть введена как отношение числа дефектов к общему числу атомов кристалла.

Следовательно, величина концентрации дефектов есть степень упорядоченности кристалла, описывающая отклонение реального кристалла от идеального, и дефекты могут рассматриваться как дополнительная компонента, характеризующая данный кристалл. Тогда реальный кристалл может быть пред-

ставлен как твердый раствор, где роль основной компоненты играет идеальный кристалл, а дефекты - соответствуют примеси кристалла. Это дает возможность применить для описания дефектов кристалла методику, используемую авторами при анализе твердых растворов в зависимости от концентрации примеси /5+7/. В данном случае роль примеси играют дефекты, т.е. коэффициенты разложения термодинамического потенциала будут зависеть от величины упорядоченности кристалла ξ . В предложенной методике /5+7/ рассмотрение проведено с точностью до квадратных членов по концентрации примеси, что вполне применимо для рассмотрения влияния дефектов, так как $\xi \ll 1$ /8/. Такой подход позволяет учесть влияние дефектов кристалла на величину поляризации, диэлектрической проницаемости, пьезомодулей и других свойств как для случая ФП первого рода, так и для случая ФП второго рода.

Представляется интересным также рассмотрение вопроса о влиянии дефектов на физические свойства в твердых растворах. В этом случае также применима изложенная выше методика, но в качестве основной компоненты будет рассматриваться твердый раствор без дефектов, а в качестве примеси - дефекты. Следовательно, коэффициенты разложения термодинамического потенциала зависят от двух концентраций: во-первых, от концентрации примеси, например, $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$, а во-вторых, от концентрации дефектов кристалла. Это аналогично рассмотренному ранее авторами вопросу о влиянии величины гидростатического давления на физические свойства кристалла в окрестности точки ФП для твердых растворов /9/, когда учитывались два параметра: концентрация примеси и гидростатическое давление. Следовательно, в данном случае применимы все результаты /9/, но необходимо гидростатическое давление заменить на концентрацию дефектов.

Предложенная методика может быть применена подобно /5+7/ для сегнетоэлектрических, сегнетополупроводниковых и сегнетоферромагнитных твердых растворов.

Наконец, анализ влияния дефектов на свойства кристаллов может быть проведен на основе модели фазовых

флуктуаций, рассмотренный автором в /Ю, II/. Очевидно, что энергия деполяризации кристалла будет существенным образом зависеть от степени упорядоченности кристалла. Учитывая, что коэффициенты термодинамического разложения зависят от концентрации дефектов, энергия деполяризации кристалла может быть представлена в виде произведения двух сомножителей, где первый из них описывает энергию деполяризации идеального кристалла, а второй - влияние дефектов. Это позволяет связать между собой в точке ФП величину энергии деполяризации, теплоемкость, теплопроводность, объем области Кенцига, вызванные влиянием дефектов. Все аналитические соотношения, полученные в /II/ непосредственно применимы для описания дефектов.

Следовательно, проблема влияния дефектов кристалла на его физические свойства в окрестности точки ФП может быть в некотором смысле решена на основе предложенной методики. Отсутствие комплексных исследований экспериментального порядка лишает возможности полного сравнения с экспериментом. Качественное совпадение очевидно /I2/. Необходимо отметить, что все приведенные выше рассуждения корректны в предположении, что число дефектов в кристалле есть величина постоянная и не зависящая от температуры, а само рассмотрение проводится в узком температурном интервале в окрестности точки фазового перехода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах, М. Изд-во "Металлургия". 1969.
2. Сирота Н.Н. Физико-химическая природа фаз переменного состава. Минск, Изд-во "Наука и техника", 1970.
3. Бессонова Э.Н. Автореферат канд.дисс. Воронеж, 1972.
4. Лидьяод А. Ионная проводимость кристаллов, М. ИЛ, 1962.
5. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Сб. Размытые фазовые переходы. Вып.4. Стр.88. ЛГУ им.П.Стучки. Рига. 1972.
6. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Сб. Размытые фазовые переходы. Вып.4. Стр.94. ЛГУ им.П.Стучки. Рига. 1972.
7. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Сб. Размытые фазовые переходы. Вып.4. Стр.141. ЛГУ им.П.Стучки. Рига. 1972.
8. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. Л. Изд-во "Техн.-теоретическая литература". 1950.
9. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Сб. Размытые фазовые переходы. Вып.5. Стр. 3. ЛГУ им.П.Стучки. Рига. 1973.
10. Юркевич В.Э. Сб. Размытые фазовые переходы. Вып. 5, Стр.93. ЛГУ им.П.Стучки. Рига. 1973.
11. Юркевич В.Э. Сб. Размытые фазовые переходы. Вып. 5, Стр.104. ЛГУ им.П.Стучки. Рига. 1973.
12. Кузьмин И.И., Соловьев С.П., Закуркин В.В. Известия АН СССР. Сер.физ. 33, 354 (1969).

В.Н.Кузовков, Б.Н.Ролов

ВЛИЯНИЕ НЕУПОРЯДОЧЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК
НА ХАРАКТЕР СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

(I)

Среди сегнетоэлектриков типа смещения особое место занимает группа перовскитов, испытывающая фазовый переход первого рода (ФП_I), близкий к критической точке. Скачок поляризации и выделение скрытой теплоты перехода дополняются здесь резким изменением диэлектрической проницаемости, что считается присущим лишь фазовым переходам второго рода (ФП_{II}). Кроме того, существует большая группа сегнетоэлектриков (ТЭС и др.), обладающая острым максимумом в теплоемкости, не объясняемым феноменологической теорией.

По современным теоретическим представлениям ФП_I в кристаллах связан с существованием нескольких кристаллических модификаций, различающихся температурными границами устойчивости. Вопрос же о причине аномалии диэлектрической восприимчивости остается открытым.

Целью данной работы является доказательство того, что реальный ФП_I между кристаллическими модификациями сегнетоэлектрика сопровождается появлением неупорядоченных решеток, учет которых при вычислении статистической суммы приводит к появлению особенности в теплоемкости и диэлектрической восприимчивости, температурная зависимость которых при этом постулируется, а выводится. Температурный интервал существования особенностей, а также асимметрия их обуславливается параметрами, характеризующими структурное различие этих модификаций. Результаты работы могут быть сопоставлены упомянутым группам сегнетоэлектриков.

§1. Статистическая сумма кристалла в области фазового перехода

При вычислении статистической суммы кристалла Z сумма по всем возможным квантовым состояниям может быть выражена через неполные статистические суммы Z_{δ} :

$$Z = \sum_{\delta} Z_{\delta} \quad (1)$$

Здесь Z_{δ} - статистическая сумма для состояний с определенной локализацией ионов, т.е. с фиксированным расположением узлов решетки, обозначенным индексом δ . Распределение узлов δ при этом не обязательно является правильным и в общем соответствует состояниям аморфного тела. Переход к динамической теории кристаллической решетки можно совершить, заменяя в (1) сумму максимальным членом, отвечающим наблюдаемым упорядоченным структурам, и аппроксимируя потенциальную энергию гармоническим приближением. Этот переход, однако, незаконен в случае ФП, когда при некоторой температуре T' в (1) одинаковый максимальный вклад могут давать различные структуры δ' и δ'' . В окрестности T' необходимо учитывать и вклад неупорядоченных структур. В данном случае пренебрежение им привело бы к заведомо неверным результатам. Действительно, если

$$F_{\delta} = -\theta \ln Z_{\delta}$$

есть свободная энергия структуры δ и $F_{\delta'} \sim F_{\delta''}$, то неупорядоченной структуре, связанной с одновременным существованием в объеме областей с симметрией δ' и δ'' будет отвечать свободная энергия, отличающаяся от $F_{\delta'}$ лишь на энергию неоднородности, но число возможных неупорядоченных конфигураций будет велико. Учет их не может быть проведен в рамках динамической теории кристаллических решеток; в данном случае динамика атомов более сложна и включает в себя как колебания в узлах решетки, так и изменение расположения узлов. Эти принципиальные трудности оправдывают

применяемое в дальнейшем модельное представление неупорядоченных решеток. Вблизи точки ФП в (I) достаточно учитывать вклад решеток, представляющих собой результат "сосуществования" структур δ' и δ'' .

Различия структур δ' и δ'' может быть сопоставлена характерная длина l_0 , определяющая толщину области перехода от структуры δ' к δ'' , причем вне этой области структуры можно считать практически неискаженными. Предположим для определенности, что структуры δ' и δ'' есть соответственно непирозлектрическая и пирозлектрическая (с некоторой кратностью вырождения, определяющей число осей спонтанной поляризации) кристаллические модификации.^{х)} В этом случае l_0 порядка толщины доменной стенки. В случае сегнетоэлектриков различие структур δ' и δ'' , как правило, незначительно, благодаря чему пирозлектрическую модификацию можно представить, как результат смещения подрешеток ионов. По этой же причине изменение направления спонтанной поляризации требует лишь малой перестройки решетки и может относительно легко произойти. "Энергетические барьеры", а также энергия неоднородности при подобной перестройке могут быть сравнительно невелики, в связи с чем вблизи точки ФП возрастает вероятность флуктуационного искажения решеток.

Модельное описание неупорядоченных решеток состоит в следующем. Разобьем кристалл на области объема $V = l_0^3$. Каждую из областей будем считать полностью упорядоченной, одной из структур δ' или δ'' . Реальные искажения периодичности можно тогда учесть заданием энергии неоднородности в форме энергии взаимодействия с ближайшими соседями. Свободную энергию F_S при этом можно выразить через свободные энергии областей и энергию взаимодействия:

$$F_S = \sum_i \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i,i'} \omega(i,i') , \quad i = 1, 2, \dots \quad (2)$$

х) В принципе возможно обобщение на случаи ФП между различными пирозлектрическими модификациями.

Здесь \mathcal{E}_ℓ — свободная энергия ℓ -ой области, $\omega(\ell, \ell')$ — энергия взаимодействия. Величины \mathcal{E}_ℓ , а также в общем $\omega(\ell, \ell')$ являются функциями температуры. В записи (2) проявляется тенденция к выделению упорядоченных решеток, поэтому роль $\omega(\ell, \ell')$ аналогична роли корреляционной энергии в феноменологической теории. Определим $\omega(\ell, \ell')$ следующим образом:

- 1) $\omega(\ell, \ell') = 0$, если области ℓ и ℓ' однотипны;
- 2) $\omega(\ell, \ell') = \omega$, если области ℓ и ℓ' относятся к разным модификациям;
- 3) $\omega(\ell, \ell') = +\infty$ для областей пьроэлектрической модификации с различной ориентацией дипольного момента.

Последнее выражение и связывает характерную длину ℓ_0 с толщиной доменной стенки, которая считается бездипольной. Можно ожидать, что при подобном определении (2) учитываются основные черты ФП. Наименьшей погрешности при вычислении \mathcal{F}_ξ следует ожидать для длинноволновых функциях упорядоченности, которые в силу определения $\omega(\ell, \ell')$ и дают максимальный вклад в (1).

Существование неупорядоченных решеток не противоречит строго определенной, наблюдаемой симметрии для каждой из реальных фаз, поскольку образование их относится к динамике процесса. Усредненные положения узлов отвечают симметрии одной из идеальных решеток δ' или δ'' .

Благодаря модельному представлению неупорядоченных решеток задача свелась к вычислению статистической суммы регулярного ансамбля /1/. В отличие от обычных решеточных систем температурные особенности (1) определяются в основном зависимостями $\mathcal{E}_\ell(\theta)$. Точное вычисление (1) с учетом (2) невозможно, однако для регулярных ансамблей существует весьма эффективный метод — приближение Бете-Пайерлса-Гуггенгейма /2-5/, в дальнейшем кратко названный приближением Бете.

§2. Применение приближения Бете
для неупорядоченных кристаллических
решеток

При вычислении (I) в данном приближении рассматривается ансамбль, состоящий из центрального места плюс ν ближайших соседей. Остальные структурные единицы рассматриваются как внешние по отношению к ансамблю и взаимодействия с ними учитываются введением активностей каждого сорта структурных единиц, которые находятся затем из условия самосогласования. Это позволяет учитывать не только дальний, но и частично ближний порядок.

Пусть индексы α, β пробегает значения, отвечающие числу эквивалентных полярных осей пьезоэлектрической модификации. Параметр $\sigma = \pm 1$ задает различные ориентации дипольного момента вдоль какой-либо полярной оси. Значению $\sigma = 0$ отвечает неполярная область. Определим ϵ_0 как свободную энергию области с $\sigma = 0$, остальным областям соответствуют энергии $\epsilon_{\sigma}^{\alpha}$. В общем случае (при наложении электрического поля) $\epsilon_{+i}^{\alpha} \neq \epsilon_{-i}^{\alpha}$. Удобно изменить начало отсчета энергий и ввести $\Delta \epsilon_{\sigma}^{\alpha} = \epsilon_{\sigma}^{\alpha} - \epsilon_0$. Определим величины

$$\psi_{\sigma}^{\alpha} = \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon_{\sigma}^{\alpha}}{\theta}\right), \quad \xi = \exp\left(-\frac{\omega}{\theta}\right). \quad (3)$$

Вероятность найти произвольную конфигурацию ансамбля пропорциональна экспоненте (показатель содержит сумму собственных энергий и энергий взаимодействия в ансамбле, деленную на $-\theta$), умноженной на произведение активностей $\bar{\lambda}_{\sigma}^{\alpha}$ каждой из соседних структурных единиц, кроме центральной. Поскольку активности определены с точностью до произвольного множителя, принято, что $\bar{\lambda}_{\sigma=0} = 1$. Вероятности $\eta^{\alpha}(\sigma)$ найти в центре ансамбля область с данными α и σ находится путем суммирования по возможным состояниям ансамбля при фиксированном состоянии центрального места. Получаем

$$\eta^{\alpha}(\sigma) = \frac{\psi_{\sigma}^{\alpha}}{\psi}, \quad \eta(0) = \frac{\psi_0}{\psi} \quad (4)$$

$$\psi = \sum_{\alpha, \sigma = \pm 1} \psi_{\sigma}^{\alpha} + \psi_0 \quad (5)$$

Если ввести новые активности $\Lambda_{\sigma}^{\alpha} = \overline{\Lambda}_{\sigma}^{\alpha} \cdot \psi_{\sigma}^{\alpha}$, то с учетом (3) и определения $\omega(e, e')$, находим

$$\psi_{\sigma}^{\alpha} = (\xi + \Lambda_{\sigma}^{\alpha})^{\delta}, \quad (6)$$

$$\psi_0 = (1 + \xi \Lambda)^{\delta}, \quad \Lambda = \sum_{\alpha, \sigma = \pm 1} \Lambda_{\sigma}^{\alpha} \quad (7)$$

Активности $\Lambda_{\sigma}^{\alpha}$ находятся из условия самосогласования вероятностей. Вероятность найти в центре ансамбля область с данными α и σ должна равняться вероятности найти подобную область на нецентральных местах. Как легко показать [3], это сводится к решению уравнений

$$\psi_{\sigma}^{\alpha} = \frac{1}{\delta} \frac{\partial \ln \psi}{\partial \ln \Lambda_{\sigma}^{\alpha}} \quad (8)$$

После преобразований находим

$$\psi_{\sigma}^{\alpha} = \Lambda_{\sigma}^{\alpha} \left(\frac{1 + \xi \Lambda}{\xi + \Lambda_{\sigma}^{\alpha}} \right)^{\delta-1} \quad (9)$$

Система (9) определяет $\Lambda_{\sigma}^{\alpha}$ как функции от ψ_{σ}^{α} и ξ . При этом

$$\eta^{\alpha}(\sigma) = \frac{\Lambda_{\sigma}^{\alpha} (\Lambda_{\sigma}^{\alpha} + \xi)}{\psi'}, \quad \eta(0) = \frac{1 + \xi \Lambda}{\psi'} \quad (10)$$

$$\psi' = \sum_{\alpha, \sigma = \pm 1} \Lambda_{\sigma}^{\alpha} (\Lambda_{\sigma}^{\alpha} + \xi) + 1 + \xi \Lambda$$

Эффективность приближения Бете падает с увеличением числа степеней свободы, т.е. числа осей спонтанной поляризации. Поэтому лучшего совпадения с наблюдаемыми характеристиками следует ожидать для одноосного случая, для остальных случаев расчеты будут носить скорее качественный характер.

§3. Решение уравнений

Рассмотрим случай отсутствия внешнего поля. Оси спонтанной поляризации считаем эквивалентными. Тогда $\varphi_{\sigma}^{\alpha} = \varphi$. С учетом этого из (9) можно найти связь между возможными корнями системы:

$$(\lambda_{\sigma}^{\alpha})^{-1} (\lambda_{\sigma}^{\alpha} + \xi)^{k-1} = (\lambda_{\sigma'}^{\beta})^{-1} (\lambda_{\sigma'}^{\beta} + \xi)^{k-1}, \quad (II)$$

где σ, σ' и α, β пробегает свои значения. Решение $\lambda_{\sigma}^{\alpha} = \nu$ удовлетворяет (9) при условии, что ν есть корень уравнения

$$\varphi = \nu \left(\frac{1 + 2\rho \xi \nu}{\xi + \nu} \right)^{k-1}, \quad (I2)$$

где ρ - число эквивалентных осей спонтанной поляризации. Решение (I2) отвечает реальной параэлектрической фазе и отсутствию спонтанной поляризации.

График $y = x^{-1} (x + \xi)^{k-1}$ имеет характерную форму "ямы", поэтому различные корни $\lambda_{\sigma}^{\alpha}$ соответствуют абсциссам точек обеих ветвей "ямы", с одинаковыми ординатами. Обозначим для определенности $\nu = \max \{ \lambda_{\sigma}^{\alpha} \}$, $\mu = \min \{ \lambda_{\sigma}^{\alpha} \}$. Подставляя ν и μ в (II), можно найти $\mu(\nu)$. Из того же графика следует, что различные корни $\nu > \mu$ достигаются лишь при $\nu > \nu_0$, где $\nu_0 = \xi(\xi - 2)^{-1}$. Областям с дипольным моментом, направленным вдоль оси спонтанной поляризации, отвечает активность ν , остальные активности равны μ . Получаем

$$\varphi = \nu \left(\frac{1 + \xi \nu + (2\rho - 1)\xi \mu}{\nu + \xi} \right)^{k-1}, \quad \nu > \nu_0. \quad (I3)$$

Дальнейшей задачей является нахождение зависимостей $\nu = \nu(\varphi)$. Более удобно однако для вычислений находить обратную зависимость $\varphi = \varphi(\nu)$ из (I2) и (I3). Введем безразмерный параметр

$$t = - \epsilon n \frac{\varphi}{\varphi_0}, \quad (I4)$$

где $\varphi_0 = \varphi(v_0)$. Проведем анализ зависимости $t(v)$.

1. Параллельная ветвь .
Из (12) и (14) следует, что t монотонно уменьшается до нуля при возрастании v от нуля до v_0 .

2. Сегнетоэлектрическая ветвь .
Из асимптотики при $v \rightarrow \infty$ ($\mu(v) \rightarrow 0$) следует

$$t \approx - \ln v + \text{const} . \quad (15)$$

Поведение при $v \sim v_0$ зависит от ξ и ρ .

а) $\rho = 2, 3$. Путем разложения в ряд из (II) можно найти при $\Delta v/v_0 = \frac{v-v_0}{v_0} \ll 1$

$$\mu = v_0 - \Delta v + \frac{1}{3} \left(\frac{2\xi-1}{\xi-1} \right) \frac{(\Delta v)^2}{v_0} + O(\Delta v^3) \quad (16)$$

Тогда

$$\left. \frac{dt}{dv} \right|_{v_0} > 0 . \quad (17)$$

Соотношения (17) и (15) в совокупности доказывают неоднозначность зависимости $v(t)$. Переход активностей на сегнетоэлектрическую ветвь не может быть осуществлен непрерывно и ФП остается ФП.

б) $\rho = 1$. Из (13), (14) и (16) находим

$$t = a(\xi) \cdot (\Delta v)^2$$

с точностью до $(\Delta v)^2$. Здесь $a(\xi)$ - функция ξ со следующими свойствами

$$a(\xi) < 0 , \quad \xi > \xi_0 . \quad (18a)$$

$$a(\xi) = 0 , \quad \xi = \xi_0 . \quad (18б)$$

$$a(\xi) > 0 , \quad \xi < \xi_0 . \quad (18в)$$

Расчеты дают $\xi_0 = 0,71$ ($\gamma = 6$) . При выполнении (18a) v является однозначной функцией t , следовательно, переход активностей на сегнетоэлектрическую ветвь осуществляется непрерывно и ФП обладает свойствами ФП.

При выполнении (18в) ФП остается ФП1, но, как будет показано, приобретает черты ФП2. (18б) отвечает критическая точка.

В случае ФП1 точка ФП определяется из условия равенства свободных энергий параэлектрической и сегнетоэлектрической ветвей. ФП2 происходит при $t = 0$. Как будет показано, во всех случаях $t = 0$ отвечает особенность диэлектрической восприимчивости.

§4. Внутренняя и свободная энергия

Параметр t простым образом связан с температурой. Разложим $\Delta \varepsilon(\theta)$ в ряд вблизи $\theta = \theta_0$, отвечающей $\nu = \nu_0$, как функцию, не имеющую особенностей

$$\Delta \varepsilon(\theta) = \Delta \varepsilon(\theta_0) + \frac{Q_0 \nu}{\theta_0} (\theta - \theta_0) \quad (19)$$

Здесь Q_0 - теплота переполаризации единицы объема структур. δ' и δ'' - выступает, как затравочный параметр. Формула (19) достаточно точно передает поведение $\Delta \varepsilon$ в большом интервале температур. Из (14) и (19) находим

$$t = \frac{Q_0 \nu}{\theta_0} (\theta - \theta_0) \quad (20)$$

Как было отмечено, температурные особенности (I) при ФП в основном определяются поведением (19). Поскольку интервал $\Delta \theta$, где наблюдаются особенности, обычно невелик

$$\frac{\Delta \theta}{\theta_0} \ll 1 \quad (21)$$

то в (20) θ в знаменателе можно заменить на θ_0 . Аналогичным образом положим

$$\xi = f(\theta_0)$$

При этом задание ν и ξ определяет как род ФП, так и асимметрию особенностей и интервал $\Delta \theta$.

Знание зависимости $\nu(t)$, а, следовательно, и верс

ятностей $n^q(\tau)$ при данном ξ , позволяет вычислить внутреннюю энергию кристалла U на одну область, которая выражается через внутренние энергии областей и энергию взаимодействия. Если U_0 - внутренняя энергия неполярной области, U_1 - полярной, тогда

$$U_1 - U_0 = -Q_0 v, \quad (22)$$

$$U = U_0 - Q_0 v h + U_{03}(\xi), \quad (23)$$

$$h = 1 - n(0), \quad (24)$$

где $n(0)$ - вероятность найти среди областей неполярную. Для получения свободной энергии используем термодинамическое соотношение

$$U = -\theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\mathcal{E}}{\theta} \right), \quad (25)$$

где \mathcal{E} - свободная энергия на одну область. Введем функцию $g(t) = \frac{1}{\theta}(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0)$. Самопересечение $g(t)$ при $t = t_k$ определяет точку ФП. С достаточной степенью точности (25) преобразуем к следующему виду

$$\frac{d}{dt} g(t) = h - \frac{1}{Q_0 v} U_{03}(\xi). \quad (26)$$

Последний член в (26) порядка

$$\frac{\rho_0}{Q_0 v} \xi \ln \xi \quad (27)$$

Как показали расчеты, интервал Δt , где заметна особенность теплоемкости порядка единицы. С учетом (20) и (21) находим, что (27) значительно меньше единицы и в (26) можно опустить энергию взаимодействия. Окончательно получаем

$$g(t) = g_0 + \int_{v_0}^v dv \frac{dt}{dv} h(v), \quad (28)$$

где g_0 - значение $g(t)$ при $t=0$, ($v=v_0$). Запись в форме (28) удовлетворяет (26) и позволяет произвести интегри-

рование, так как t является однозначной функцией v .
 Функция g является непрерывной однозначной функцией v .
 и в общем неоднозначной функцией t . Проведем анализ за-
 висимости $\Delta y(t) = y(t) - g_0$. Рассмотрим случай одноосного
 сегнетоэлектрика. На сегнетоэлектрической ветви определим
 t_m, v_m как те значения t и v_m , где $\frac{dt}{dv} = 0, t > 0$ ($\xi < \xi_0$).

Определим интервал а) $v \in (v_0, v_m), t \in (0, t_m)$,
 $\frac{dt}{dv} > 0$. Этот интервал можно назвать нефизическим, по-
 скольку он не отвечает устойчивому состоянию тела (отрица-
 тельная восприимчивость и т. д.).

Интервал б) $v > v_m, t < t_m, \frac{dt}{dv} < 0$. Здесь
 могут находиться физически реализуемые состояния.

Интервал в) $v < v_0, t > 0$ - параэлектри-
 ческая ветвь.

Эти данные позволяют в (28) перейти к интегрированию
 по t в область неоднозначности. Интервал а):

$$\Delta g_a(t) = \int_0^t dt h(t), \quad t \in (0, t_m) \quad (29)$$

интервал б):

$$\Delta g_b(t) = \Delta g_a(t_m) - \int_t^{t_m} dt h(t), \quad t < t_m, \quad (30)$$

интервал в):

$$\Delta g_c(t) = \int_0^t dt h(t), \quad t > 0 \quad (31)$$

Поскольку $\frac{dh(v)}{dv} > 0, h_0 = h(v_0) < h_m = h(v_m)$,

то получаем оценки:

$$\Delta y_a(t) > h_0 \cdot t > \Delta y_c(t), \quad t \in (0, t_m)$$

$$\Delta y_b(t) < \Delta y_a(t_m) + (t - t_m)h_m < \Delta y_a(t), \quad t \in (0, t_m)$$

$$\left. \frac{d\Delta y_a(t)}{dt} \right|_{t_m} = \left. \frac{d\Delta y_b(t)}{dt} \right|_{t_m} = h_m,$$

$$\frac{d \Delta g_0(t)}{dt} \Big|_0 = \frac{d \Delta g_0(t)}{dt} \Big|_0 = h_0$$

Этих данных достаточно для восстановления поведения функции $g(t)$. Существует точка t_k , где

$$g_c(t_k) = g_0(t_k), \quad t \in (0, t_k), \quad \xi < \xi_0.$$

При $\xi \rightarrow \xi_0$, $t_k \rightarrow 0$ и интервал а) стягивается в точку. Подобное же поведение $g(t)$, т.е. её неоднозначность можно подтвердить и в трехосном случае. Аномальная добавка к теплоемкости единицы объема выражается через производную функции $h(t)$:

$$\Delta C_V = - \frac{Q_0^2 v}{k T_0^2} \frac{dh(t)}{dt} \quad (32)$$

§5. Диэлектрическая восприимчивость

При наложении поля $E_\alpha \rightarrow 0$ изменяются функции ψ_σ^α , а, следовательно, и активности λ_σ^α . Если μ_0 - дипольный момент единицы объема упорядоченной пирозлектрической модификации, то

$$\psi_\sigma^\alpha \approx \psi \left(1 + \sigma \frac{d_0 v}{\theta} E_\alpha \right) \quad (33)$$

Добавки к λ_σ^α , линейно связанные с E_α , находим, подставляя (33) в (19). Статистическая восприимчивость, связанная с существованием неупорядоченных структур, равна

$$\chi_{\alpha\alpha} = \frac{\partial}{\partial E_\alpha} \sum_{\sigma} n^\sigma(\sigma) \cdot \sigma \quad (34)$$

При $t > t_k$ находим

$$\chi_{\alpha\alpha} = 2 \frac{d_0^2 v}{\theta} n^\sigma(1) \frac{2v + \xi}{\xi} \frac{1}{1 - \frac{v}{v_0}} \quad (35)$$

Выражение (35) обращается в бесконечность при $v = v_0$, $t = 0$. Это значение v не достигается при ФП и (35), сохраняя особенность, остается конечной. Формулы для $t < t_k$

громоздки и не приводятся.

§6. Результаты вычислений

Полученные в данной работе уравнения были численно решены на ЭВМ. Исследованы одноосный и трехосный случай и особенно окрестность критической точки при $\xi \sim \xi_0$. По данным расчетов можно найти в общем случае скрытую теплоту перехода, теплоемкость, поляризацию и восприимчивость. Часть результатов приведена на рис. 1, 2, 3 (см. дальше).

Аномалия теплоемкости обусловлена размазыванием "за-
травочной" теплоты перехода Q_0 , которая может быть най-
дена интегрированием аномальной части теплоемкости,

В случае ФП, как видно из рис. 2а, при $|t| < 1$ за-
висимость $f_2(t)$ линейна. В этом интервале температур вы-
полняется закон Кюри-Вейсса с постоянной C_w для диэлек-
трической проницаемости, равной

$$C_w = 4\pi \frac{d_0^2 T_0}{Q_0} C^{-1}(\xi), \quad C(\xi) = \left| \frac{df_2}{dt} \right|. \quad (36)$$

Из сравнения рис. 1 и 2а следует, что закон Кюри-Вейсса вы-
полняется в интервале температур, большем, чем интервал,
где наблюдается аномалия теплоемкости. Для значений $|t| > 1$
наблюдается отклонение от линейности. В парафазе $C(\xi)$ ме-
няется незначительно. При этом для $t < 1$ диэлектрическая
восприимчивость и C_w согласно (36) не зависят от величи-
ны объема $V = \ell_0^3$. Нечувствительность фундаментальной
величины сегнетоэлектриков C_w к способу задания неупо-
рядоченных структур свидетельствует о том, что она полно-
стью определяется фундаментальными параметрами d_0, Q_0, T_0 ,
характеризующими различные модификации.

Проверка соотношения (36) была проведена для сегне-
тоэлектриков ТТС, ТГБ и ТГСел. Для определенности поло-
жено $\xi = 0.72$, $C(\xi) \sim 4$. Поскольку отсутствуют данные о
поляризации насаждения, были экстраполированы результ-
/6,7/. В процессе экстраполяции сравнивалось поведение

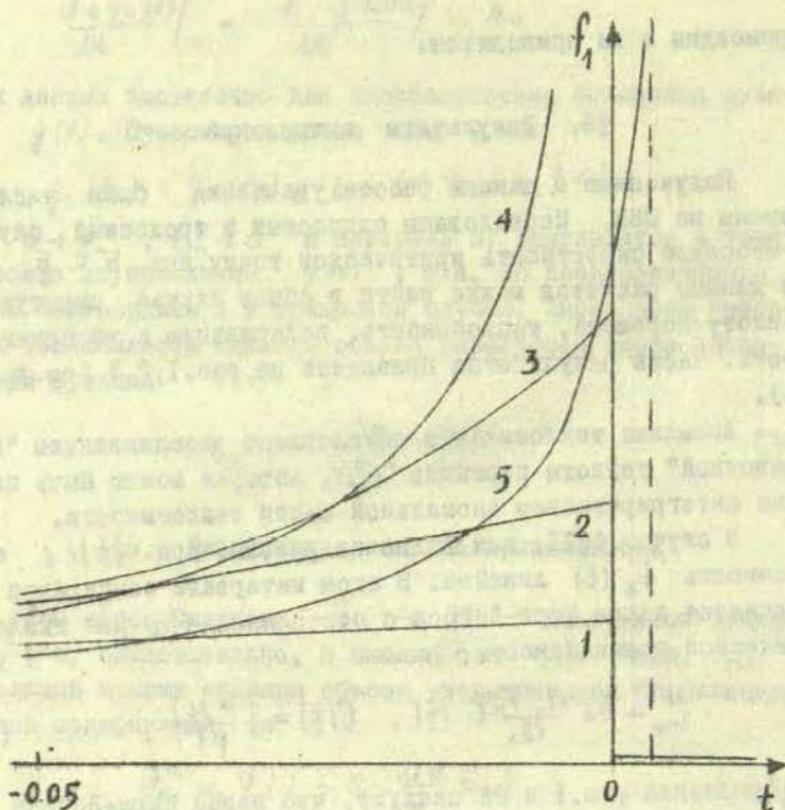


Рис. I. Аномальная добавка и теплоемкости единицы объема одноосного сегнетоэлектрика в безразмерных параметрах $f_1 = \frac{4C_V}{Q^2U} \kappa T_0^2$ и $t = \frac{Q_0 U}{\kappa T_0^2} (T - T_0)$:
 1 - $\xi = 0.75$, 2 - $\xi = 0.73$, 3 - $\xi = 0.72$, 4 - $\xi = 0.71$,
 5 - $\xi = 0.70$ (случай ФП).

теоретических (рис. I, 3) и экспериментальных кривых спонтанной поляризации и теплоемкости. Используются данные согласно табл. I.

Таблица 1

Использованные данные

Сегнетоэлектрик	T_0 , °К	d_0 кул/см ²	C_w , °К
ТГС /6,8/	320	$5 \cdot 10^{-6}$	$3,56 \cdot 10^3$
ТГФБ / 7 /	345	$6 \cdot 10^{-6}$	$3,66 \cdot 10^3$
ТГСел /6,9/	295	$5 \cdot 10^{-6}$	$4,37 \cdot 10^3$

По формуле (36) находим (для сравнения с экспериментальными данными Q_0 выражаем в кал/моль):

Таблица 2

Результаты расчета Q_0 согласно формуле (36) и сравнение с экспериментальными данными

Сегнетоэлектрик	Q_0 кал/моль	
	теория согласно (36)	эксперимент
ТГС	290	150 /6/ 342 /10/
ТГФБ	370	400 /6/
ТГСел	260	197 /9/

Как видно, оценки подтверждают справедливость соотношения (36).

Диэлектрическая восприимчивость для трехосной модели (см. рис. 2в) качественно соответствует наблюдаемым. Количественное несоответствие может быть объяснено "изотропностью" модели. В модели не делалось различия между 180° и 90° доменными стенками. Для учета анизотропии можно вместо одной энергии ω ввести две, отвечающие различным изменениям поляризации в объеме образца. Используя данные /II/

для $BaTiO_3$: $d_0 \sim 25 \cdot 10^{-6}$ к/см², и оценки толщины 90° доменной стенки /I2,I3/: $\epsilon_0 \sim 100$ Å, находим для теоретической кривой I рис.2в значение $\epsilon_{max} < 1,25 \cdot 10^4$, т.е. действительно порядка наблюдаемых значений.

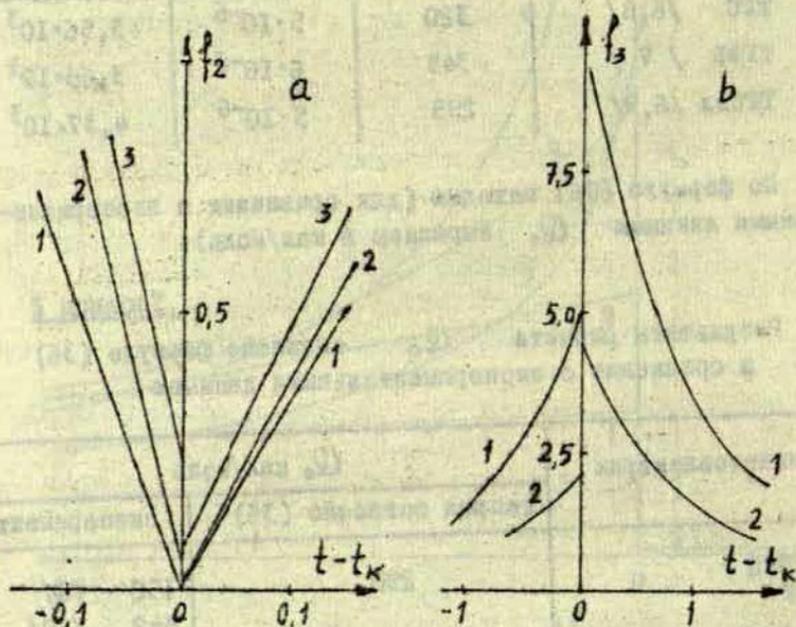


Рис.2. Поведение диэлектрической восприимчивости при ФП: а) для одноосного сегнетоэлектрика с безразмерным параметром $f_2 = (\chi_{\alpha\alpha} \cdot kT / d_0^2 v)^{-1}$: 1 - $\xi = 0,72$, 2 - $\xi = 0,70$, 3 - $\xi = 0,69$; б) для трехосного сегнетоэлектрика с безразмерным параметром $f_3 = 10^3 \chi_{\alpha\alpha} \cdot kT (d_0^2 v)^{-1}$: 1 - $\xi = 0,4$, 2 - $\xi = 0,35$.

На рис.3 представлено поведение параметра дальнего порядка $f_v = \langle \sigma \rangle = \frac{d}{d_0}$ и его квадрата, как функции t . Для значений $\xi > \xi_0$ $\langle \sigma \rangle^2$ линейно зависит от t при $|t| \ll 1$.

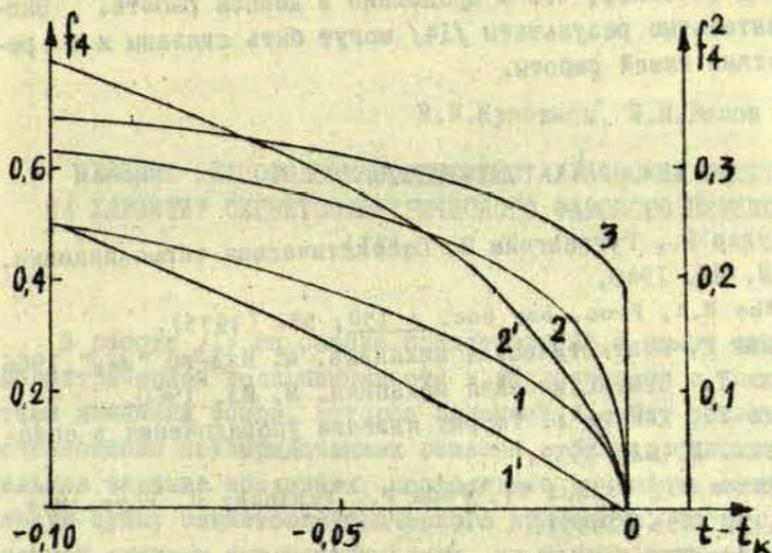


Рис.3. Поведение параметра дальнего порядка $f_v = \langle \sigma \rangle$ (кривые 1, 2, 3) и его квадрата (кривые 1', 2') при ФП в одноосном случае: 1, 1 - $\xi = 0.73$, 2, 2 - $\xi = 0.71$, 3 - $\xi = 0.7$.

§7. Выводы

Из результатов расчетов и оценок следует, что аномалии величин $\lambda_{\alpha\alpha}$ и C_v вблизи точки ФП в сегнетоэлектриках могут быть связаны с особенностями динамики ионов, включающей в себя появление и исчезновение неупорядоченных решеток. Получено соотношение между фундаментальными параметрами сегнетоэлектрика (36) и подтверждена его справедливость. Представления о неупорядоченных решетках и о связи их с диэлектрической проницаемостью фактически содержатся в [14], где, однако, участки скоррелированных смещений ионов рассматривались как зародыши новой фазы и считались в общем статическими. Более корректным нужно счи-

тать подход, учитывающий динамику возникновения и разрушения этих участков, что и проделано в данной работе. Экспериментальные результаты /14/ могут быть связаны и с результатами нашей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фаулер Р., Гургенгейм Э. Статистическая термодинамика. М. ИЛ. 1949.
2. Bethe H.A. Proc. Roy Soc. A 150, 552 (1935).
3. Хуанг К. Статистическая механика. М. Изд-во "Мир". 1966.
4. Хилл Т. Статистическая механика. М. ИЛ. 1960.
5. Муто Т., Такаги Ю. Теория явлений упорядочения в сплавах. М. ИЛ. 1959.
6. Hoshino S., Mitsui T., Jona F., Pepinaky R. Phys. Rev. 107, 1255 (1957).
7. Струков Б.А., Тараскин С.А., Копчик В.А. ЖЭТФ. 51, 1037 (1966).
8. Gonzalo J.A. Phys. Rev. 144, 662 (1966).
9. Струков Б.А., Тараскин С.А., Копчик В.А., Варикаш В.М. Кристаллография. 13, 541 (1968).
10. Струков Б.А. ФТТ. 6, 2862 (1964).
11. Mers W.J. Phys. Rev. 91, 513 (1953).
12. Blank H., Amelincks S. Appl.Phys.Lett. 2, 140 (1953).
13. Fuohs E., Liesk W. J.Phys.Chem.Solids. 25, 845 (1964).
14. Демьянов В.В., Соловьев С.П. Физика и химия твердого тела. I. М. 1971.

В.Н.Кузовков, Б.Н.Ролов

ВЛИЯНИЕ НЕУПОРЯДОЧЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК
НА ХАРАКТЕР СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА
(II)

В работе /I/ на основе представлений о связи аномалий диэлектрической восприимчивости и теплоемкости с особенностями динамики ионов, которая включает в себя появление и исчезновение неупорядоченных решеток, было предложено модельное задание последних, позволившее вычислить статистическую сумму сегнетоэлектрического кристалла. Теория, в известной степени микроскопическая, не только дала ожидаемые зависимости аномальных величин, но и установила связь между фундаментальными характеристиками сегнетоэлектрика: теплотой перехода Q_0 , поляризацией насыщения d_0 , температурой Кюри T_0 и постоянной Кюри-Вейсса C_w . Эта связь была подтверждена экспериментальными данными. Помимо этих фундаментальных величин в теории сегнетоэлектриками могут быть сопоставлены параметр неоднородности $I > \xi > 0$, по смыслу сопоставимый с корреляционной энергией в феноменологической теории, и характерный объем V , характеризующий структурное различие кристаллических модификаций.

Параметр ξ , согласно /I/, определяет как род фазового перехода (ФП), так и характер особенностей вблизи точки ФП. При этом качественный ход аномальных величин не зависит от параметров Q_0 , T_0 , d_0 и V , последние определяют лишь температурный интервал аномалий и их амплитуду.

Представляет интерес в рамках данной теории произвести исследование влияния электрического поля (ЭП) на характер ФП. Существующие оценки основываются на феноменологической теории, в сущности являющейся аппроксимационной

Поэтому, например, оценка влияния ЭП на температуру максимума диэлектрической проницаемости сильно зависит от выбранного числа членов разложения термодинамического потенциала и постулирования температурных зависимостей его коэффициентов. Особый интерес представляет окрестность критической точки, где можно ожидать сильного изменения свойств сегнетоэлектрика от ЭП, тем более, что эта окрестность в рамках феноменологической теории представляет известные трудности. Столь же большая трудность связана с объяснением аномалии теплоемкости, а, следовательно, и влияния на нее ЭП /2,3/.

В данной работе приводятся результаты численных расчетов на ЭВМ для одноосного сегнетоэлектрика. Согласно /1/ значениям $I > \xi > \xi_0 = 0.71$ отвечает случай ФПІІ, а $\xi < \xi_0$ - ФПІ рода.

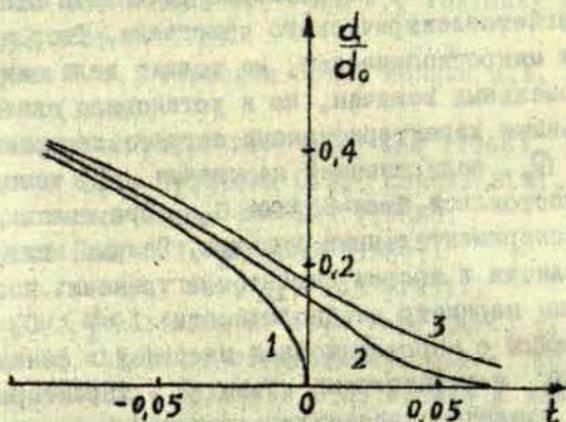


Рис.1. Спонтанная поляризация в электрическом поле в

безразмерных параметрах $t = \frac{Q_0 V}{kT_0^2} (T - T_0)$,

$$\chi = \frac{d_0 V}{kT_0} E \text{ при } \xi = 0.75: 1 - \chi = 0, 2 - \chi = 0.005, 3 - \chi = 0.010.$$

Наложение ЭП приводит к тому, что ФПІІ, как таковой исчезает. Поляризация d становится отличной от нуля для

всех температур (см. рис.1). Переход такого типа можно считать размытым. Рассмотрим, как меняются остальные свойства.

§1. Теплоемкость

Теоретические кривые теплоемкости C_v для различных значений ξ в отсутствие ЭП приведены в /1/. Под влиянием ЭП максимум теплоемкости размывается, причем характер размывания зависит от близости ФП к критической точке.

Представляет большой интерес сопоставление теоретических кривых с известными экспериментальными данными. Это сравнение будет произведено на основе данных /4/ для сегнетоэлектрика триглицинселената (ТГСел). В /4/ было подтверждено, что температурная зависимость теплоемкости кристалла вблизи точки Кюри не подчиняется соотношениям, вытекающим из термодинамической теории Гинзбурга-Девоншира. Подобное же аномальное, хотя и менее выраженное поведение теплоемкости свойственно кристаллам ТГС и ТГФб.

Сравнение с экспериментальными данными происходило по следующей схеме. Экспериментальные и теоретические кривые теплоемкости (для фиксированного значения параметра неоднородности ξ) строились в одинаковом масштабе, что давало возможность определить коэффициент пропорциональности

$\frac{Q_0 v}{kT_0^2} = \frac{d t}{d T}$. После этого по формуле (32) работы /1/ находилось значение Q_0 .

Поляризация насыщения d_0 вычислялась по формуле (36) работы /1/ на основе полученной величины Q_0

и известных данных о постоянной Кюри-Вейсса C_w . Совпадение кривых теплоемкости при электрическом поле $E=0$ можно достичь в некотором интервале значений ξ , поэтому для определения ξ и, следовательно, для согласования результатов строились теоретические кривые теплоемкости при $E \neq 0$, характер которых зависит от величины ξ .

На рис.2 представлены результаты численных расчетов теорий (сплошные линии) и экспериментальные точки /4/. Значение $\xi = 0.72$. Как видно, теоретические кривые пре-

красно согласуются с экспериментальными. Небольшой аномальный "хвост" теплоемкости $C_v(E=0)$ при $T > T_0$ вполне объясним размазыванием аномалии неоднородностями образца или другими причинами. Так, наложение пренебрежимо слабого поля может вызвать подобное же размазывание. Использованные данные: $T_0 \approx 295^\circ\text{K}$, $\frac{4\pi}{C_w} = 2.88 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$ /4/ дали возможность найти следующие параметры сегнетоэлектрика:

$$Q_0 = 0.675 \frac{\text{кал}}{\text{г}} = 250 \frac{\text{кал}}{\text{моль}};$$

$$d_0 = 4,8 \frac{\text{МККУД}}{\text{см}^2};$$

$$\nu = 1 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3.$$

Учитывая, что Q_0 размазана как выше, так и ниже $T=T_0$, а экспериментально обнаружима лишь часть Q_0 , выделяющаяся при $T < T_0$ (Q_-), находим из расчетов $Q_- = 0.795 Q_0 = 200 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$, что весьма близко к результату /5/.

Величина d_0 , а также теоретическая кривая спонтанной поляризации не согласуются с /4/. Так в /4/ $d_0 \sim 27 \frac{\text{МККУД}}{\text{см}^2}$. Это, однако, легко объяснимо. В /4/ спонтанная поляризация P определялась по данным электрокалорического эффекта, причем производная $(\frac{\partial E}{\partial T})_P$ бралась на основе феноменологического уравнения состояния

$$E = 2A (T - T_K) P + f(P),$$

где $A = \frac{2\pi}{C_w}$, $f(P)$ - некоторая функция нечетных степеней поляризации, коэффициенты перед которыми считались не зависящими от температуры.

Это условие неверно, о чем свидетельствует и тот факт, что обработка зависимости $P^2(T)$ дала такие коэффициенты разложения термодинамического потенциала, что оценочное значение скачка $\Delta C_E = 0.10$ кал/г·град получилось в 2,5 раза отличающееся от экспериментального.

Есть основания считать, по крайней мере для сегнето-

электриков ТГС, ТГСел, ТГФб, что определение поведения спонтанной поляризации на основе электрокалорического эффекта не правомерно.

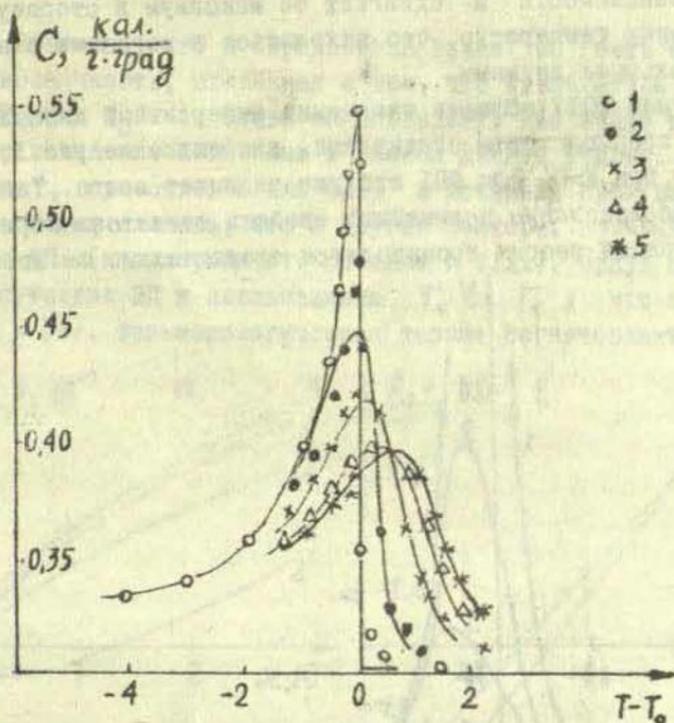


Рис.2. Поведение теплоемкости кристалла ТГСел в зависимости от величины приложенного поля E (в/см):

1 - 0, 2 - 500, 3 - 1500, 4 - 3000, 5 - 4000

(сплошные кривые - результаты теоретических расчетов).

§2. Диэлектрическая проницаемость

Сильное ЭП (см. рис.3) сглаживает аномалию диэлектрической проницаемости и сдвигает её максимум в сторону более высоких температур, что находится в согласии с экспериментальными данными.

В случае ФПІІ область изменения риверсивной диэлектрической проницаемости ограничена, как видно из рис.3, её значениями при $E=0$. Для ФПІ это уже не имеет места. Таким образом, исследование нелинейных свойств сегнетоэлектриков в рамках данной теории производится сравнительно легко.

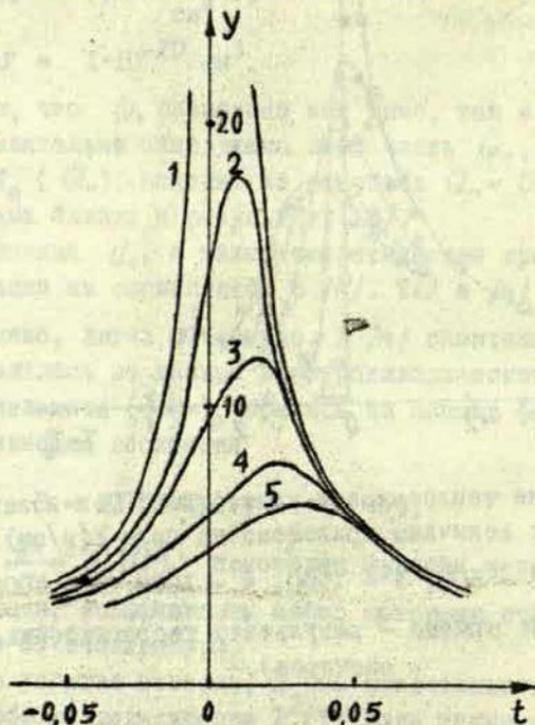


Рис.3. Диэлектрическая проницаемость в сильном ЭП в безразмерных параметрах $y = \frac{kT_0}{d_0^2 v} \cdot \frac{\epsilon}{4\pi}$ и t при $f=0.72$:
 1 - $\chi=0$, 2 - $\chi=0.005$, 3 - $\chi=0.10$, 4 - $\chi=0.020$,
 5 - $\chi=0.30$.

§3. Влияние ЭП на температуры, отвечающие максимумам диэлектрической проницаемости (T_E) и теплоемкости (T_C)

Известно, что в определении точки ФП есть некоторая неоднозначность, связанная с тем, что температуры максимумов T_E и T_C в общем не совпадают. Как видно из рис. 4а, такое поведение объяснимо в рамках данной теории. Различие t_E и t_C существенно для ФП и исчезает практически для ФП. Можно ожидать, что и другие факторы, вызывающие размытие ФП (неоднородности состава и т.д.), будут приводить в отсутствие ЭП к несовпадению T_C и T_E , что и установлено в /6/. Феноменологическая теория сегнетоэлектричества

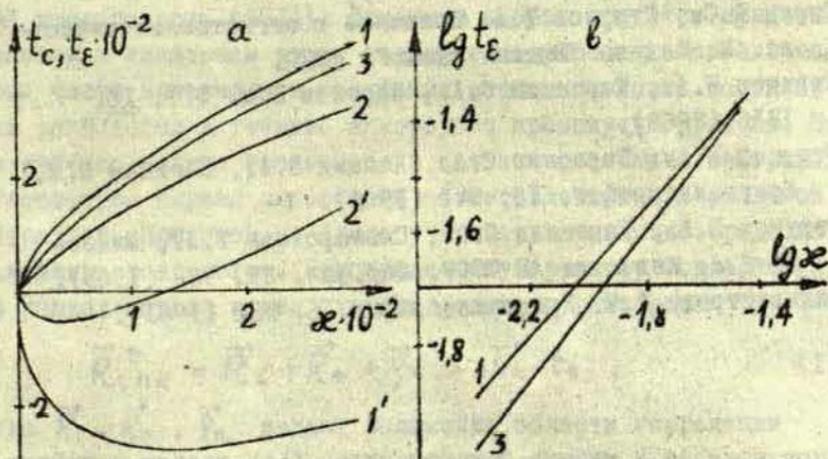


Рис. 4. Зависимость $t_E = \frac{Q_0 V}{KT^2} (T_E - T_K)$ и $t_C = \frac{Q_0 V}{KT^2} (T_C - T)$ от ЭП: а) зависимость t_E (1, 2, 3) и t_C (1', 2', 3) от параметра x ; б) зависимость $\ln t_E$ от $\ln x$. Кривым (1, 1') соответствует $\xi = 0.75$; (2, 2') - $\xi = 0.72$; 3 - $\xi = 0.7 = (\text{ФП})$

дает для сдвига T_E зависимость вида $T_E - T_K \sim E^{2/3}$ в случае ФП и $T_E - T_K \sim E$ в случае ФП. Как показано на рис. 4в, в общем случае производная $dlnt_E/dl \ln x$ ме-

няется в окрестности критической точки и может лежать между этими значениями.

Исследования зависимости $T_E(E)$ может дать возможность определить значение ξ и тем самым сопоставить теоретические кривые экспериментальным (см. /7/).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузовков В.Н., Ролов В.Н. См. стр.113 настоящего сборника.
2. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л. Изд-во "Наука". 1971.
3. Сонин А.С., Струков Б.А. Введение в сегнетоэлектричество. М. Изд-во "Высшая школа". 1970.
4. Струков Б.А., Тараскин С.А., Варикаш В.М. ФТТ. 10, 1836 (1968).
5. Струков Б.А., Тараскин С.А., Копчик В.А., Варикаш В.М. Кристаллография. 13, 541 (1968).
6. Струков Б.А., Тараскин С.А., Скоморохова Т.Л., Минаева К.А. Известия АН СССР. Сер.физ. 29, 982 (1965).
7. Сильвестрова И.М. Кристаллография. 6, 582 (1961).

В.Н.Кузовков

АНОМАЛЬНОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ ПРИ ФАЗОВОМ
ПЕРЕХОДЕ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

Согласно /1/, аномалия диэлектрической восприимчивости при фазовом переходе (ФП) может быть объяснена существованием состояний кристалла с неупорядоченной решеткой, благодаря чему ФП первого рода (ФП I) и приобретает черты ФП второго рода (ФП II). Динамика атомов при этом представляется в следующем виде: смещение подрешеток в ограниченной части кристалла и колебания атомов на новых положениях равновесия в течение некоторого промежутка времени. Это неизбежно должно проявиться в сечении рассеяния нейтронов. Рассмотрим случай одноосного сегнетоэлектрика в реальной парафазе. При этом не нужно учитывать появление среднего смещения подрешеток. Неупорядоченную решетку согласно /1/ в рамках модели можно охарактеризовать векторами

$$\vec{R}_{\ell n k}^{\circ} = \vec{R}_{\ell} + \vec{R}_n + \vec{p}_k + \Delta \vec{U}_k \cdot \zeta_{\ell} \quad (1)$$

где \vec{R}_{ℓ} , \vec{R}_n , \vec{p}_k задают положение области корреляции (ячейки в модели /1/), элементарной ячейки в области корреляции, k -го атома в элементарной ячейке соответственно. $\zeta_{\ell} = 0, \pm 1$ - параметр упорядочения в ℓ -ой области; $\zeta_{\ell} = 0$ отвечает бездипольному состоянию области, $\zeta_{\ell} = \pm 1$ - полярным состояниям с различной направленностью дипольного момента. $\Delta \vec{U}_k$ - вектор смещения k -ой подрешетки при образовании идеальной полярной структуры от её положения в неполярной. Согласно /1/ неупорядоченные решетки можно модельно задать, разбивая кристалл на области размера ℓ_0^3 , где ℓ_0 - порядка толщины доменной стенки, и определяя параметр

упорядочения в каждой области. Вектор $\vec{R}_{\text{en}k} = \vec{R}_e + \vec{R}_n + \vec{P}_k$ определяет положение атомов в идеальной неполярной решетке и средние положения в реальной парафазе. Если \vec{a}_i - вектора трансляции кристалла, то

$$\vec{R}_n = \sum n_i \vec{a}_i, \quad \vec{R}_e = \sum l_i (n_0 \vec{a}_i),$$

где n_0^3 - число элементарных ячеек в области корреляции. Кристалл содержит $N = L^3 n_0^3$ ячеек, где L^3 - число областей корреляции.

Сечение упругого рассеяния на закрепленных ядрах, составляющих неупорядоченную решетку согласно [2,3] равно

$$\frac{d\sigma^e}{d\Omega} = \sum_{\vec{R}_{\text{en}k}, \vec{R}_{\text{en}'k'}} a_k \vec{a}_k e^{i\vec{x}(\vec{R}_{\text{en}k} - \vec{R}_{\text{en}'k'})} \quad (2)$$

где \vec{x} - изменение волнового вектора падающей частицы,

a_k - средняя длина рассеяния атома k -ой подрешетки.

Усредним (2) по возможным распределениям узлов. Для этого необходимо вычислить функцию

$$f(\vec{x})_{kk'}^{ll'} = \langle e^{i\vec{x}(\Delta \vec{u}_k \vec{e}_l - \Delta \vec{u}_{k'} \vec{e}_{l'})} \rangle \quad (3)$$

Разлагая экспоненту в ряд и используя равенства $\vec{e}_e^{2n+l} = \vec{e}_e$,

$\vec{e}_e^{2n} = \vec{e}_e^2$, ($n = 1, 2, \dots$), получим

$$f(\vec{x})_{kk'}^{ll'} = 1 + (\cos \vec{x} \Delta \vec{u}_k + \cos \vec{x} \Delta \vec{u}_{k'} - 2) \langle \vec{e}_e^2 \rangle + \\ + \sin \vec{x} \Delta \vec{u}_k \cdot \sin \vec{x} \Delta \vec{u}_{k'} \langle \vec{e}_e \vec{e}_{e'} \rangle + \\ + (1 - \cos \vec{x} \Delta \vec{u}_k)(1 - \cos \vec{x} \Delta \vec{u}_{k'}) \langle \vec{e}_e^2 \vec{e}_{e'}^2 \rangle. \quad (4)$$

Входящие в (4) средние $\langle \vec{e}_e^n \vec{e}_{e'}^n \rangle$, $n = 1, 2$ есть функции только от $l-l'$. Для упрощения последующих выкладок используем то, что

$$\lim_{l-l' \rightarrow \infty} \langle \vec{e}_e^2 \vec{e}_{e'}^2 \rangle \approx \langle \vec{e}_e^2 \rangle \langle \vec{e}_{e'}^2 \rangle = \langle \vec{e}_e^2 \rangle^2$$

и заменим в пренебрежении корреляцией все $\langle \zeta_{\epsilon}^2 \zeta_{\epsilon'}^2 \rangle$ этим предельным значением. Учет колебаний атомов в случае неупорядоченных решеток затруднителен, так как смещения не разлагаются на плоские волны. Для простоты заменим средние функции от смещений атомов $\bar{u}_{i,nk}$ на средние, полученные для идеальной неполярной решетки. Ошибка, вносимая этим, незначительна. С достаточной степенью точности получаем сечение упругого когерентного рассеяния:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{ког}} = \frac{(2\pi)^3 N}{V_0} \sum_{\vec{G}} |H(\vec{G})|^2 \delta(\vec{k} - \vec{G}) \quad (5)$$

Здесь \vec{G} - вектора обратной решетки идеальной неполярной структуры, V_0 - объем элементарной ячейки.

$$H(\vec{G}) = \sum_{\kappa} a_{\kappa} e^{i\vec{G}\vec{r}_{\kappa} - W_{\kappa}} (1 - 2 \sin^2 \frac{\vec{G}\vec{u}_{\kappa}}{2} \langle \zeta^2 \rangle), \quad (6)$$

W_{κ} - фактор Дебая-Валлера κ -ой подрешетки. Член в (4), содержащий $\langle \zeta_{\epsilon} \zeta_{\epsilon'} \rangle$ дает некогерентное рассеяние, связанное с флуктуациями параметра упорядочения. При вычислении сечения удобно представить ζ_{ϵ} в виде ряда Фурье

$$\zeta_{\epsilon} = L^{-3/2} \sum_{\vec{q}} \zeta_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\vec{R}_{\epsilon}}$$

Легко найти связь между Фурье компонентами параметров ζ_{ϵ} и диэлектрической восприимчивостью.

Если d_0 - дипольный момент единицы объема идеальной полярной структуры, V - объем области корреляции, то энергия взаимодействия дипольных моментов областей с внешним полем $E_{\epsilon} = E \cos \vec{q}\vec{R}_{\epsilon}$ имеет вид

$$-d_0 V \sum_{\epsilon} \zeta_{\epsilon} E_{\epsilon} = -d_0 V E \sum_{\epsilon} \zeta_{\epsilon} \cos \vec{q}\vec{R}_{\epsilon}$$

Тогда восприимчивость $\chi(\vec{q})$ определяется выражением

$$\chi(\vec{q}) = \frac{d_0^2 V}{\theta} \langle \zeta_{\vec{q}} \zeta_{-\vec{q}} \rangle \quad (7)$$

Статическая диэлектрическая восприимчивость $\chi(\vec{q}=0)$, связанная с существованием геупорядоченных решеток, вычислена в /1/. После преобразований, заменяя сумму по \vec{q} интегрированием, находим

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{неког}} = \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sqrt{\frac{\theta}{(2\pi)^3 d_0^2}} \chi(\vec{x}) |E(\vec{x})|^2, \quad (8)$$

$$E(\vec{x}) = \sum_{\kappa} a_{\kappa} e^{i\vec{x}\vec{p}_{\kappa} - W_{\kappa}} \sin \vec{x} \Delta \vec{u}_{\kappa} \quad (9)$$

Обычно анизотропия тепловых колебаний атомов возле узлов решетки выражена слабо и W_{κ} мало зависят от направления вектора \vec{x} . Факторы же (6) и (9) проявляют сильную анизотропию. Смещения $\Delta \vec{u}_{\kappa}$ направлены приблизительно вдоль оси спонтанной поляризации, поэтому для \vec{x} , перпендикулярных этой оси (4) дает единицу, в результате пропадает неупругое рассеяние, а упругое определяется нормальным фактором

$$F(\vec{q}) = \sum_{\kappa} a_{\kappa} e^{i\vec{q}\vec{p}_{\kappa} - W_{\kappa}} \quad (10)$$

Температурная зависимость сечения вблизи ФП во многом определяется аномальными членами. Величина $\langle \hat{\tau}^2 \rangle$ интерпретируется как вероятность найти среди областей перехода полярную область. Эта величина ограничена и убывает при удалении от точки ФП. Значение $\chi(\vec{x})$ неограниченно возрастает при $\vec{x} \rightarrow 0$, $T \rightarrow T_0$. В результате получаем, что выражение (5) дает в реальной параэлектрической фазе брэгговские правильные отражения, интенсивность которых сильно зависит от направления и модуля \vec{x} и меняется с температурой, а выражение (8) - сильно анизотропное некогерентное рассеяние.

Сечение неупругого однофононного рассеяния вычислим без учета матричных элементов между состояниями кристалла с различным расположением узлов, вклад которых в принципе может быть значителен. В том же приближении, что и раньше, для сечения когерентного рассеяния с одним поглощенным фононом находим:

$$\left(\frac{d^2\sigma_j}{d\Omega dE}\right)_{\text{кор}} = \frac{(2\pi)^3}{v_0} N \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} \frac{|Q_j(\vec{x})|^2}{2N\omega_j(\vec{q})} \delta(\vec{x} + \vec{q} - \vec{0}) \eta_j(\vec{q}) \cdot \delta(\omega - \omega_j(\vec{q})). \quad (\text{II})$$

Здесь $\omega_j(\vec{q})$ - частота j -ой ветви нормальных колебаний, K и K' - модели волновых векторов падающей и рассеянной нейтронных волн, $\vec{x} = \vec{k}' - \vec{k}$,

$$\eta_j(\vec{q}) = \left(\exp \frac{\hbar\omega_j(\vec{q})}{\theta} - 1 \right)^{-1},$$

$$Q_j(\vec{x}) = \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} \frac{1}{M_k^{1/2}} [\vec{x} \cdot \vec{e}(\vec{k}|\vec{q}_j)] e^{i\vec{x}\vec{p}_{\vec{k}} - W_{\vec{k}}} (1 - 2 \sin^2 \frac{\vec{x} \Delta \vec{U}_{\vec{k}}}{2} \langle \zeta^2 \rangle). \quad (\text{I2})$$

$\vec{e}(\vec{k}|\vec{q}_j)$ - поляризационные вектора. Аналогичным образом получается сечение с одним рожденным фононом

$$\left(\frac{d^2\sigma_{-1}}{d\Omega dE}\right)_{\text{некор}} = \frac{(2\pi)^3}{v_0} N \frac{\theta}{(2\pi)^3 \Delta_0} \chi(\vec{x}) \sum_{\vec{q}_j} \frac{K'}{K} \frac{|P_j(\vec{x})|^2}{2N\omega_j(\vec{q})} \eta_j(\vec{q}) \cdot \delta(\omega - \omega_j(\vec{q})), \quad (\text{I3})$$

$$P_j(\vec{x}) = \sum_{\vec{k}} \frac{a_{\vec{k}}}{M_k^{1/2}} [\vec{x} \cdot \vec{e}(\vec{k}|\vec{q}_j)] \cdot e^{i\vec{x}\vec{p}_{\vec{k}} - W_{\vec{k}}} \sin \frac{\vec{x} \Delta \vec{U}_{\vec{k}}}{2} \quad (\text{I4})$$

Как и в случае упругого рассеяния (II) проявляет аномальную зависимость как от температуры, так и угла рассеяния. Некогерентное неупругое рассеяние в обычных кристаллах слабо анизотропно, поэтому выделение вклада неупругого когерентного рассеяния сравнительно легко. В данном случае это затруднительно. Нормальным колебаниям вдоль сегнетоэлектрической оси будет отвечать максимум неупругого некогерентного рассеяния медленных нейтронов при приближении к точке Ф II, очевидно, уменьшение вклада (II) из-за увеличения эффективных факторов Дебая-Валлера

$$W_{\vec{k}}^{\text{ф}} = W_{\vec{k}} - \ln \left(1 - 2 \sin^2 \frac{\vec{x} \Delta \vec{U}_{\vec{k}}}{2} \langle \zeta^2 \rangle \right) > W_{\vec{k}}$$

Существование максимума неупругого рассеяния можно считать экспериментально установленным фактом /4/. Эта "активность" нормальных колебаний по отношению к рассея-

нии обусловлена не характером колебаний в узлах решетки, а возрастанием вероятности появления неупорядоченных решеток.

В заключение приведем формулы оценок рассеяния для трехосного сегнетоэлектрика (перовскита). Пусть $\Delta \vec{u}_k^x$ - вектор смещения k -ой подрешетки при образовании, идеальной полярной структуры с поляризацией вдоль оси α от её положения в неполярной, $\zeta_c(\alpha)$ - параметр упорядочения (α -ой области, $\alpha = 1, 2, 3$). Вместо (4) имеем тогда:

$$f(\vec{x})_{kk'}^{(\beta)} = 1 + \sum_{\alpha} (\cos \vec{x} \Delta \vec{u}_k^{\alpha} + \cos \vec{x} \Delta \vec{u}_k^{\alpha'}) - 2 \langle \zeta_c^2(\alpha) \rangle + \\ + \sum_{\alpha, \beta} \sin \vec{x} \Delta \vec{u}_k^{\alpha} \sin \vec{x} \Delta \vec{u}_k^{\beta'} \langle \zeta_c(\alpha) \zeta_c(\beta) \rangle + \\ + \sum_{\alpha, \beta} |1 - \cos \vec{x} \Delta \vec{u}_k^{\alpha}| |1 - \cos \vec{x} \Delta \vec{u}_k^{\beta}| \langle \zeta_c^2(\alpha) \zeta_c^2(\beta) \rangle. \quad (15)$$

При этом $\langle \zeta_c^2(\alpha) \rangle = \langle \zeta_c^2(\beta) \rangle = \rho$,

$$\frac{d \rho^2}{d \theta} \langle \zeta_c^2(\alpha) \zeta_c^2(\beta) \rangle = \chi(\vec{q}) \cdot \rho_{\alpha \beta}$$

Вместо (6) и (9) следует определить

$$H(\vec{\theta}) = \sum_{k, x} u_k e^{i \vec{\theta} \vec{p}_k - W_k} (1 - 2 \sin^2 \frac{\vec{\theta} \Delta \vec{u}_k^x}{2}) \quad (16)$$

$$E(\vec{\theta}) = \sum_{k, x} u_k e^{i \vec{\theta} \vec{p}_k - W_k} \frac{1}{2} \sin \frac{\vec{\theta} \Delta \vec{u}_k^x}{2} \cos \frac{\vec{\theta} \Delta \vec{u}_k^x}{2} \quad (17)$$

Аналогично изменяются и остальные формулы. Как видно, в этом случае сохраняется аномальная зависимость от температуры, но анизотропия сечения отсутствует.

Из результатов данной работы следует, что расчет температурной зависимости частотного спектра кристалла вблизи точки ФП по обычным формулам и следующие из него заключения нельзя считать достаточно обоснованными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. См. стр. 113 настоящего сборника.
2. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М. Изд-во "Наука". 1967.
3. Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел. М. Изд-во "Наука". 1967.
4. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М. Изд-во "Наука". 1971.

В.Н.Кузовков, Б.Н.Ролов

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПОРЯДКА В КРИСТАЛЛЕ ВЕЛИЗИ ТОЧКИ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО
ПЕРЕХОДА

В работе /1/ была установлена связь аномалий диэлектрической восприимчивости и теплоемкости с особенностями динамики ионов, включающей в себя появление участков скоррелированных смещений. При этом предполагалось, что кристалл в окрестности фазового перехода (ФП) фактически разбивается на флуктуационно возникающие области, локальная упорядоченность ионов которых отвечает симметрии той или иной кристаллической модификации. Было предложено модельное описание возникающих неупорядоченных решеток, что позволило свести задачу к вычислению статистической суммы регулярного ансамбля в приближении Бете. Статистическое рассмотрение процесса упорядочения в сегнетоэлектриках в /1/ использовало лишь параметры дальнего и ближнего порядка. Представляет большой интерес, однако, исследование распространения порядка в решетке. Предположим, что в результате флуктуаций в кристалле возникла область с определенной упорядоченностью. Тогда можно исследовать, как это образование влияет на вероятность появления подобных же образований в других частях кристалла, т.е. переход от ближнего порядка к дальнему. Подобные корреляции вероятностей были рассмотрены Цернике /2/ для бинарных сплавов. Применим идеи работы /2/ к модели, описанной в /1/.

Модельное описание неупорядоченных решеток в окрестности ФП состоит в следующем:

1. Кристалл разбивается на области с линейными размерами l_0 (порядка толщины доменной стенки).

2. Каждая область считается упорядоченной с расположением узлов, отвечающим той или иной модификации. Свободные энергии областей при этом, естественно, не имеют особенностей и дают затравочные параметры перехода, через которые могут быть выражены наблюдаемые величины.

3. задается энергия неоднородности ω , приписываемая общей границе областей, принадлежащих к различным модификациям. Параметр неоднородности $\xi = \exp(-\frac{\omega}{kT})$ считается мало зависящим от температуры в области ФП.

4. Число пар соседних областей с различающейся ориентацией дипольного момента принимается равным нулю.

Таким образом, произвольная конфигурация узлов решетки может быть представлена в виде участков скоррелированных дипольных смещений, отделенных друг от друга и от бездипольной среды "доменными" стенками с известной энергией неоднородности. Величина l_0 характеризует структурное различие модификаций. Флуктуации упорядоченности с длиной волны $\lambda \ll l_0$ можно считать полностью подавленными возрастающей энергией неоднородности.

Пусть положение области в кристалле задано набором целых чисел h, k, l . Рассмотрим для определенности случай одноосного сегнетоэлектрика. Введем вероятности P_{hke}^{σ} нахождения области в полярном состоянии, $\sigma = \pm 1$ отвечает двум возможным ориентациям дипольного момента. Вероятность нахождения в бездипольном состоянии $q_{hke} = 1 - \sum_{\sigma} P_{hke}^{\sigma}$. Основное уравнение Цернике в применении к данной задаче имеет вид:

$$P_{hke}^{\sigma} = P_1^{\sigma} P_2^{\sigma} P_3^{\sigma} P_4^{\sigma} P_5^{\sigma} P_6^{\sigma} f_6 + (q_1 P_2^{\sigma} P_3^{\sigma} P_4^{\sigma} P_5^{\sigma} P_6^{\sigma} + P_1^{\sigma} q_2 P_3^{\sigma} P_4^{\sigma} P_5^{\sigma} P_6^{\sigma} + \dots) f_5 + \dots + P_1^{\sigma} P_2^{\sigma} P_3^{\sigma} P_4^{\sigma} P_5^{\sigma} q_6 f_0 \quad (I)$$

Для краткости индексы 1, 2, ..., 6 нумеруют ближайших соседей, функции f_n связаны с бoльцмановскими факторами:

$$f_n = \frac{\psi}{\psi + \xi^{2n-6}} \quad (2)$$

где $\psi = \exp(-\frac{\Delta E}{\theta})$, ΔE - разность затравочных свободных энергий полярной и неполярной области. При выводе (1) использовались условия 3 и 4 модельного описания. Приближенный характер уравнения (1) связан с допущением о независимости вероятностей ρ_{hke}^{σ} друг от друга (см. также /3/). Введем параметры порядка Γ_{hke} и S_{hke} соотношениями

$$\rho_{hke}^{\sigma} = \frac{1}{2}(\Gamma_{hke} + \sigma \cdot S_{hke}), \quad q_{hke} = 1 - \Gamma_{hke} \quad (3)$$

Параметр S_{hke} связан со спонтанной поляризацией и определяет диэлектрические свойства среды. Параметр Γ_{hke} можно назвать энергетическим, поскольку он определяет поведение аномальной части теплоемкости, обусловленной размазыванием затравочной скрытой теплоты перехода (см. /1/). Определим равновесные значения параметров $\bar{S}_{hke} = \mu$ и $\bar{\Gamma}_{hke} = \rho$. Эти значения находим из уравнения (1), заменяя все Γ_{hke} на ρ , S_{hke} на μ . Получаем систему уравнений:

$$\rho = \sum_{n=0}^6 \binom{6}{n} f_n (1-\rho)^{6-n} \left[\left(\frac{\rho+\mu}{2} \right)^n + \left(\frac{\rho-\mu}{2} \right)^n \right], \quad (4)$$

$$\mu = \sum_{n=0}^6 \binom{6}{n} f_n (1-\rho)^{6-n} \left[\left(\frac{\rho+\mu}{2} \right)^n - \left(\frac{\rho-\mu}{2} \right)^n \right] \quad (5)$$

Условимся теперь понимать под Γ_{hke} и S_{hke} отклонения параметров от их равновесных значений. Линеаризуя (1) по параметрам Γ_{hke} , S_{hke} , получим

$$\sigma (\alpha^{\sigma})^{\frac{1}{2}} \sum_i S_i + (\beta^{\sigma})^{\frac{1}{2}} \sum_i r_i = \sigma \cdot S_{hke} + \Gamma_{hke}, \quad \sigma = \pm 1, \quad (6)$$

$$(\alpha^{\sigma})^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{3(1+\sigma\mu)} \sum_{n=0}^6 \binom{6}{n} f_n \cdot n \cdot (1-\rho)^{6-n} \cdot \left(\frac{\rho+\sigma\mu}{2} \right)^n, \quad (7)$$

$$(b^{\sigma})^{-1} = (a^{\sigma})^{-1} \frac{1}{3(1-p)} \sum_{n=0}^6 \binom{6}{n} \{n(6-n)(1-p)\} \left(\frac{p+\sigma_n}{2}\right)^n, \quad (8)$$

а сумма по i означает сумму по ближайшим соседям. Система (6) может быть решена с помощью преобразований

$$S_{hke} = \iiint_{-\pi}^{\pi} e^{i(hu+kv+l\omega)} S(u,v,\omega) du dv d\omega, \quad (9)$$

$$r_{hke} = \iiint_{-\pi}^{\pi} e^{i(hu+kv+l\omega)} r(u,v,\omega) du dv d\omega. \quad (10)$$

Обозначая $J = 2(\cos u + \cos v + \cos \omega)$, получаем

$$\begin{aligned} S\left(1 - \frac{J}{a^+}\right) + r\left(1 - \frac{J}{b^+}\right) &= \alpha, \\ S\left(1 - \frac{J}{a^-}\right) - r\left(1 - \frac{J}{b^-}\right) &= \beta, \end{aligned} \quad (11)$$

где α и β - постоянные.

Проанализируем отдельно параэлектрическую и сегнетоэлектрическую область.

I. Парафаза: $\mu = 0$, $a = a^+ = a^-$, $b = b^+ = b^-$.

Система (6) имеет при этом независимые решения r и S , которым соответствуют корреляционные функции

$$g_{SS}(h,k,l) = \frac{r_{hke}}{S_{000}} = \frac{C_1}{(2\pi)^3} \iiint_{-\pi}^{\pi} e^{\frac{i(hu+kv+l\omega)}{a-J}} du dv d\omega, \quad (12)$$

$$g_{rr}(h,k,l) = \frac{r_{hke}}{r_{000}} = \frac{C_2}{(2\pi)^3} \iiint_{-\pi}^{\pi} e^{\frac{i(hu+kv+l\omega)}{b-J}} du dv d\omega, \quad (13)$$

где C_1 и C_2 находятся из условий $g_{SS}(0,0,0) = 1$ и $g_{rr}(0,0,0) = 1$ соответственно. Входящие в (12) и (13) интегралы встречаются в теории решеток [4]. Более привычный вид корреляционных функций можно получить, используя аналогию между

разностными и дифференциальными уравнениями:

$$S_{n+1,k,e} - 2S_{n,k,e} + S_{n-1,k,e} \approx \epsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial x^2} S$$

откуда находим следующие уравнения для корреляционных функций

$$(a - b) G_{SS}(x, y, z) = \epsilon_0^2 \Delta G_{SS} \quad , \quad (14)$$

$$(b - b) G_{rr}(x, y, z) = \epsilon_0^2 \Delta G_{rr} \quad . \quad (15)$$

При $a > b$ решение уравнения (14) имеет вид

$$G_{SS} = \text{const} \cdot \frac{e^{-\frac{|\vec{R}|}{R_0}}}{|\vec{R}|} \quad , \quad (16)$$

где $R_0 = \epsilon_0 (a - b)^{-1/2}$. Величина R_0 является радиусом корреляции. Критическая точка определяется условием $u(\theta_0) = b$. С возрастанием R_0 связана особенность диэлектрической восприимчивости. Как показано в /1/, критическая точка в случае ФП не достигается и, следовательно, R_0 остается конечной величиной. Можно установить, что $b < b$, следовательно, корреляционная функция энергетического параметра $\hat{\Gamma}_{kk}$ G_{rr} ведет себя как

$$G_{rr} = \text{const} \frac{1}{|\vec{R}|} \cos\left(\frac{|\vec{R}|}{R_1} - \delta\right) \quad , \quad (17)$$

где $R_1 = \epsilon_0 (b - b)^{-1/2}$. Осцилляции функции G_{rr} свидетельствуют об устойчивости кристалла относительно флуктуаций параметра $\hat{\Gamma}_{kk}$: изменение его в одной части кристалла вызывает противоположные изменения в других частях. В связи с этим аномалия теплоемкости в парафазе не должна наблюдаться. Это обусловлено независимостью флуктуаций энергии (параметр $\hat{\Gamma}$) и поляризации (S) в парафазе. В сегнетоэлектрической фазе флуктуации обоих параметров скоррелированы.

II. Сегнетофаза. Разрешая систему (II), находим

$$r_{hke} = \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{e^{i(hu+kv+\ell\omega)}}{D} \left[\alpha \left(1 - \frac{f}{\alpha^-}\right) - \beta \left(1 - \frac{f}{\alpha^+}\right) \right] du dv d\omega, \quad (18)$$

$$s_{hke} = \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{e^{i(hu+kv+\ell\omega)}}{D} \left[-\alpha \left(1 - \frac{f}{\alpha^-}\right) + \beta \left(1 - \frac{f}{\alpha^+}\right) \right] du dv d\omega, \quad (19)$$

где

$$D = \left(1 - \frac{f}{\alpha^+}\right) \left(1 - \frac{f}{\alpha^-}\right) + \left(1 - \frac{f}{\beta^-}\right) \left(1 - \frac{f}{\beta^+}\right), \quad (20)$$

а α и β - постоянные. Полагая $r_{000} = 0$, $s_{000} = 1$, находим из (18) и (19) значения α и β , что дает возможность определить две корреляционные функции

$$g_{ss}(h, k, \ell) = s_{hke}, \quad g_{rs}(h, k, \ell) = r_{hke}. \quad (21)$$

Полагая $s_{000} = 0$, $r_{000} = 1$, получаем две другие функции

$$g_{rr}(h, k, \ell) = r_{hke}, \quad g_{sr}(h, k, \ell) = s_{hke}. \quad (22)$$

В формулах (12), (13), (18) и (19) можно совершить переход от модельного дискретного описания среды к непрерывному, заменяя числа (h, k, ℓ) радиусом вектора \vec{R} и вводя вместо (u, v, ω) компоненты волнового вектора \vec{k} соотношениями $k_x = u \cdot \ell^{-1}$, $k_y = v \cdot \ell^{-1}$ и т.д. ($du dv d\omega = \ell^3 d\vec{k}$). Интегрирование по \vec{k} ограничено при этом максимальным значением $\frac{\pi}{\ell_0}$, что находится в согласии с определением ℓ_0 . Корреляционные функции (21) и (22) для больших $|\vec{R}|$ можно записать в форме типа (16) и (17), заменяя пределы интегрирования по \vec{k} на бесконечные и полагая $f \approx 6 - \vec{k}^2 \cdot \ell^2$. Корреляционные функции $G_{rr}(\vec{R})$, $G_{rs}(\vec{R})$, $G_{sr}(\vec{R})$ и $G_{ss}(\vec{R})$ будут в общем экспоненциально убывать и осциллировать. Связь параметра s_{hke} с параметром r_{hke} в сегнетоэлектрической фазе приводит к аномалии в температурной зависимости теплоемкости.

На рисунке I представлено поведение корреляционных радиусов R_0 и R_t в параэлектрической фазе. Безразмерный параметр t связан с температурой соотношением t/I

$t = \frac{Q_0 V}{k_B T_0^2} (T - T_0)$, где Q_0 - затравочная скрытая теплота перехода, T_0 - критическая температура, k_B - постоянная Больцмана.

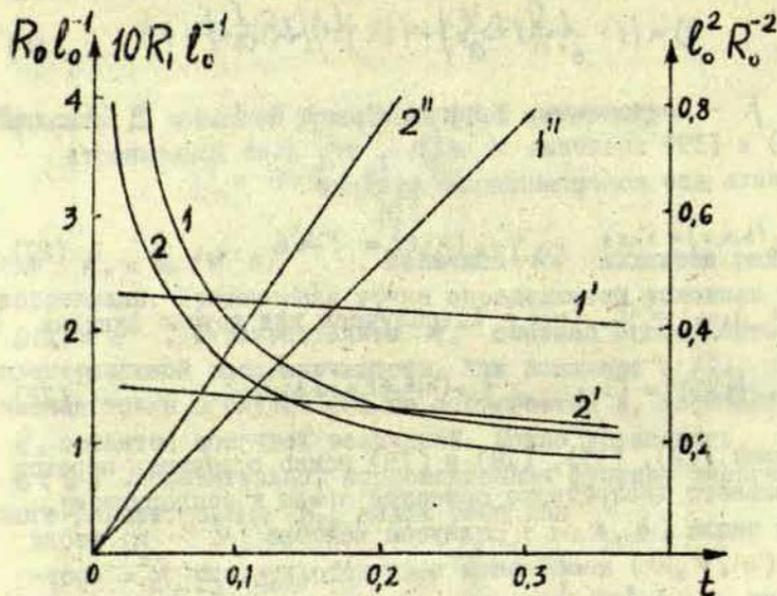


Рис. I. Зависимость корреляционных радиусов R_0 (1, 2) и R_t (1', 2'), а также величины $\frac{l_0^2}{R_0^2}$ (1'', 2'') от параметра t ; (1, 1', 1'') - $\frac{I}{\xi} = 0.9$; (2, 2', 2'') - $\frac{I}{\xi} = 0.7$.

Анализируя графики 1'', 2'' и учитывая определение t , можно убедиться, что вблизи точки ФП $R_0 \sim \frac{I}{\sqrt{T - T_0}}$.

Возрастание энергии неоднородности (уменьшение ξ) приводит к подавлению флуктуаций и уменьшению интервала

температур, где наблюдается увеличение R_0 .

Флуктуационно возникающие неоднородности кристаллической решетки в эксперименте проявляются лишь статистически: в аномалиях теплоемкости и диэлектрической восприимчивости /1/, сечения рассеяния нейтронов /5/ и т.д. В связи с этим возникает вопрос о возможности экспериментального обнаружения отдельных областей корреляционных смещений. Необходимыми условиями этого являются:

1. Время релаксации флуктуационного образования есть величина порядка времени наблюдения.

2. Линейные размеры образования (порядка R_0) достаточно велики, т.е. гораздо больше постоянной решетки.

Оба условия выполняются лишь в узкой окрестности точки ФП, которая в общем определяется поведением радиуса корреляции R_0 . В связи с этим возрастает трудность экспериментальных исследований и возможная неоднозначность результатов, обусловленная, например, выполнением или невыполнением условия 1. Так, данные работы /6/ свидетельствуют о том, что для BaTiO_3 области с линейными размерами $\sim 10^2 + 10^3 \text{ \AA}$ наблюдались лишь в интервале температур $\Delta T = 0.1^\circ + 1^\circ$.

Таким образом, используемая модель и приближение позволили определить корреляционные функции сегнетоэлектрического ФП. До сих пор корреляционные функции сегнетоэлектрика рассматривались лишь на основе феноменологической теории Ландау-Гинзбурга (см. /7/), что, во-первых, вынуждало вводить новые неизвестные коэффициенты при градиентном члене, во-вторых, позволило определить только корреляционную функцию флуктуаций поляризации, тогда как в данном случае возможно получение целого семейства корреляционных функций без дополнительных предположений. Это в свою очередь свидетельствует о преимуществе статистических методов исследования по сравнению с термодинамическими.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузовков В.М., Ролов Б.Н. См. стр.113 настоящего сборника.
2. Zernike P. Physika. 7, 565 (1940).
3. Муто Т., Такаги Ю. Теория явлений упорядочения в сплавах. М. ИЛ. 1959.
4. Maradudin A.A., Mazur P., Montroll E.W., Weiss G.H. Rev. Mod. Phys. 30, 175 (1958).
5. Кузовков В.М. Стр. 139 настоящего сборника.
6. Känzig W. Helv. Phys. Acta. 24, 175 (19 51).
7. Бердышев А.А. Введение в квантовую теорию ферромагнетизма. Ч.4. Свердловск. 1971.

В.Н.Кузовков, Б.Н.Ролов

ДИСПЕРСИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ
ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ
НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ РЕШЕТОК

В /1/ были исследованы корреляционные функции параметров порядка вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода (ФП) и подтверждено аномальное возрастание радиуса корреляции флуктуаций поляризации, что фактически эквивалентно появлению областей скоррелированных смещений ионов в бездипольной среде. Возникающие при этом неоднородности среды должны проявляться в пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости. Эта дисперсия может быть найдена решением использованного в /1/ уравнения Цернике /2/. Представляет однако большой интерес исследование так же и частотной дисперсии проницаемости, что требует привлечения определенных представлений о кинетике процесса. Поскольку, как будет видно из дальнейшего, дисперсия особенно заметна для сегнетоэлектриков с ФП II, мы ограничимся случаем одноосного сегнетоэлектрика /3/. Обозначения данной работы, не оговоренные особо, отвечают обозначениям /1/.

Как было показано в /3/, при вычислении статистической суммы сегнетоэлектрического кристалла полная статистическая сумма может быть выражена через неполные, чья неполнота связана с ограничениями в динамике ионов простыми колебаниями возле узлов, образующейся при этом неупорядоченной решетки. Эти узлы, определяемые неполными средними динамических переменных - координат, на следующем этапе вычисления полной статистической суммы выступают уже как параметры упорядочения, средние значения которых обуславливают симметрию кристалла. В /1,3/ было предложено и использовано модельное описание неупорядоченных решеток.

Процесс установления равновесия в макроскопической системе происходит в несколько этапов. На первом этапе устанавливаются равновесные колебания атомов при определенном расположении узлов. Этот процесс можно считать практически мгновенным. Медленные процессы релаксации происходят на втором этапе и связаны со скачкообразной перестройкой кристаллических решеток и преодолением энергетических барьеров. Рассмотрим на основе модели /1,3/ процесс упорядочения в некоторой области кристалла с координатами (h, k, ℓ) . Уравнение Цернике (/1/, формула (1)) дает связь между средними значениями параметров упорядочения (S_{hke} и Γ_{hke}) данной области и средними значениями подобных же параметров в соседних областях. При заданных значениях, в общем неравновесных, параметров ψ и S соседних областей решения этого уравнения $S_{hke} = S^{\circ}_{hke}$ и $\Gamma_{hke} = \Gamma^{\circ}_{hke}$ определяют некоторое состояние неполного равновесия (h, k, ℓ) -ой области. Поскольку состояния соседних областей фиксированы, установление равновесного состояния (h, k, ℓ) -ой области не сказывается на установлении равновесия вне данной группы областей. В отсутствие далеких корреляций между областями процесс установления неполного равновесия естественно не имеет никаких температурных особенностей и связан лишь с преодолением энергетических барьеров при перестройке решетки в ограниченной части кристалла. Будем считать, что при значениях параметров, отличных от неполно-равновесных, скорость их изменения будет в каждый момент времени полностью определяться значениями $S_{hke} - S^{\circ}_{hke}$ или $\Gamma_{hke} - \Gamma^{\circ}_{hke}$ в этот момент. Мы постулируем следующие соотношения.

$$- \tau_{0s} \dot{S}_{hke} = S_{hke} - S^{\circ}_{hke} \quad (1)$$

$$- \tau_{0r} \dot{\Gamma}_{hke} = \Gamma_{hke} - \Gamma^{\circ}_{hke} \quad (2)$$

Температурной зависимостью времен релаксации можно пренебречь. Значения τ_{0s} и τ_{0r} не могут быть теоретически оценены. Решение системы (1) и (2), где h, k, ℓ пробе-

гакт свои значения коренным образом перенормирует результаты, поскольку взаимодействие между областями свяжет процесс релаксации отдельных областей в единый процесс установления равновесного состояния кристалла.

Пусть в кристалле распространяется электромагнитная волна, волновой вектор которой $|K| \ll k_{max} = \frac{\pi}{c_0}$, а амплитуда напряженности вдоль полярной оси бесконечно мала. Больцмановские факторы $f_n \equiv f_n^{\sigma} / I$ при этом зависят от ориентации дипольного момента и их изменение под действием поля определяется величиной

$$\delta f_n^{\sigma} = f_n (1 - f_n) \cdot \frac{d_0 V}{k_B T} \sigma \cdot E_{hke} \quad (3)$$

где E_{hke} - напряженность электрического поля в (h, k, ℓ) -ой области, d_0 - поляризация насыщения полярной модификации, $\sigma = \pm 1$.

Линеаризуем уравнение (1) /I/, учитывая релаксационные члены заменой S_{hke} на $(-\tilde{c}_{0\sigma} S_{hke} + S_{hke})$ и \tilde{r}_{hke} на $(-\tilde{c}_{0\sigma} \tilde{r}_{hke} + \tilde{r}_{hke})$ в левой части уравнения и используя (3). Получаем систему

$$\begin{aligned} & \sigma (S_{hke} - \tilde{c}_{0\sigma} S_{hke}) + (\tilde{r}_{hke} - \tilde{c}_{0\sigma} \tilde{r}_{hke}) = \\ & = \frac{\sigma}{a^{\sigma}} \sum_i S_i + \frac{1}{b^{\sigma}} \sum_i r_i + \sigma \cdot \frac{d_0 V}{k_B T} \cdot a^{\sigma} \cdot E_{hke} \end{aligned} \quad (4)$$

Коэффициенты a^{σ} , b^{σ} определены в /I/, а

$$c^{\sigma} = \sum_{n=0}^{\infty} \binom{6}{n} f_n (1 - f_n) (1 - p)^{6-n} \cdot \left(\frac{p + \sigma \cdot \mu}{2} \right)^n \quad (5)$$

Систему (4) решаем преобразованиями

$$S_{hke} = \iiint_{-\pi}^{\pi} du dv d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega F \cdot S(u, v, \omega; \omega) \quad (6)$$

$$\tilde{r}_{hke} = \iiint_{-\pi}^{\pi} du dv d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega F \cdot r(u, v, \omega; \omega) \quad (7)$$

$$E_{hkl} = \iiint_{-\pi}^{\pi} d\omega d\alpha d\beta \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' F \cdot E(u, v, \omega; \omega'), \quad (8)$$

$$F = \exp(i(-\omega\tilde{z} + u\tilde{h} + v\tilde{k} + \omega\tilde{t}))$$

Откуда находим

$$S(1 + i\omega\tilde{\alpha}\cos - \frac{1}{\alpha^2}) + r(1 + i\omega\tilde{\alpha}\cos r - \frac{1}{\delta^2}) = \frac{d_0 v}{k_{\delta T}} C^+ E, \quad (9)$$

$$S(1 + i\omega\tilde{\alpha}\cos - \frac{1}{\alpha^2}) - r(1 + i\omega\tilde{\alpha}\cos r - \frac{1}{\delta^2}) = \frac{d_0 v}{k_{\delta T}} C^- E,$$

$$J = 6 - 4(\sin^2 \frac{u}{2} + \sin^2 \frac{v}{2} + \sin^2 \frac{\omega}{2}). \quad (10)$$

Окончательно

$$S = \frac{d_0 v}{k_{\delta T}} D^{-1} [C^+(1 + i\omega\tilde{\alpha}\cos r - \frac{1}{\delta^2}) + C^-(1 + i\omega\tilde{\alpha}\cos - \frac{1}{\alpha^2})] \cdot E \quad (11)$$

$$D = (1 + i\omega\tilde{\alpha}\cos r - \frac{1}{\delta^2})(1 + i\omega\tilde{\alpha}\cos - \frac{1}{\alpha^2}) + (1 + i\omega\tilde{\alpha}\cos - \frac{1}{\alpha^2})(1 + i\omega\tilde{\alpha}\cos r - \frac{1}{\delta^2}). \quad (12)$$

Переход от модельного, дискретного описания среды к непрерывному произведем аналогично /1/, заменяя (u, v, ω) на компоненты волнового вектора \vec{k} : $k_1 = u \cdot \omega^{-1}$, $k_2 = v \cdot \omega^{-1}$, $k_3 = \omega \cdot \omega^{-1}$. Учитывая связь параметра S с поляризацией, находим диэлектрическую проницаемость

$$\epsilon(\omega, \vec{k}) \approx 4\pi \frac{d_0 S}{E} \quad (13)$$

Формула (12) значительно упрощается в парафазе, где $\alpha^r = \alpha$, $\delta^r = \delta$, $c^r = c$. Получаем

$$\epsilon(\omega, \vec{k}) = 4\pi \frac{d_0^2 v}{k_{\delta T}} \frac{a c}{a - J + i\omega \epsilon_{01} a} \quad (14)$$

Используя ограничения $|\vec{k}| \ll \frac{\pi}{\epsilon_0}$, получим

$$J = 6 - \vec{k}^2 \epsilon_0^2$$

Определим

$$\varepsilon = \varepsilon(0,0) = 4\pi \frac{d_0^2 v}{k_s T} \frac{a \cdot c}{a-b} \quad (15)$$

Тогда

$$\varepsilon(\omega, \vec{k}) = \frac{\varepsilon}{1 + \vec{k}^2 R_0^2 + i\omega \tilde{\tau}_s} \quad (16)$$

где $R_0^2 = \varepsilon_0^2 (a-b)^{-1}$ согласно /1/ есть корреляционный радиус флуктуаций поляризации, а

$$\tilde{\tau}_s = \tau_{0s} \cdot \frac{a}{a-b} \quad (17)$$

есть перенормированное время релаксации флуктуаций поляризации. Критическая точка T_0 находится из условия $a(T_0) = b$ /1/. Вдали от точки ФП $a \gg b$ и из (17) находим, что $\tilde{\tau}_s \approx \tau_{0s}$. При приближении к точке ФП II $\tilde{\tau}_s$ аномально ($\tilde{\tau}_s \sim \varepsilon$) возрастает. Формула (16) показывает, что дисперсия диэлектрической проницаемости связана с аномальным ростом величин R_0 и $\tilde{\tau}_s$ и поэтому может наблюдаться лишь в случае ФП II или ФП I, близкого к ФП II, поскольку для ФП I рост R_0 , $\tilde{\tau}_s$ и ε ограничен.

Связь между \vec{k} и ω для электромагнитной волны можно найти из дисперсного уравнения. Для поперечной волны (c - скорость света в вакууме)

$$\vec{k}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega, \vec{k}) ,$$

откуда имеем

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon \cdot \frac{2}{1 + i\omega \tilde{\tau}_s + \sqrt{(1 + i\omega \tilde{\tau}_s)^2 + \frac{4\omega^2}{c^2} \varepsilon R_0^2}} \quad (18)$$

Комплексная диэлектрическая проницаемость $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ при этом равна $k^2 \cdot \frac{c^2}{\omega^2}$. Формула (18) позволяет определить диэлектрические потери среды:

$$\operatorname{tg} \delta = - \frac{\operatorname{Im} \tilde{\varepsilon}(\omega)}{\operatorname{Re} \tilde{\varepsilon}(\omega)} \quad (19)$$

Вводя функции

$$X = X(\omega, T) = 1 + \frac{4\omega^2}{c^2} \varepsilon R_0^2 - \omega^2 \tau_s^2,$$

$$Y = Y(\omega, T) = \frac{1}{2^{1/2}} \left(X + \sqrt{X^2 + 4\omega^2 \tau_s^2} \right)^{1/2},$$

получаем после преобразований

$$\operatorname{Re} \tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon \cdot \frac{2Y^2}{1+Y} \cdot \frac{1}{Y^2 + \omega^2 \tau_s^2}, \quad (20)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \omega \tau_s \cdot Y^{-1}. \quad (21)$$

В случае, когда пространственной дисперсией можно пренебречь: $4\varepsilon R_0^2/c^2 \tau_s^2 \ll 1$ (поскольку $\varepsilon \sim \tau_s \sim R_0^2$ это отношение сводится к постоянной) получаем

$$\operatorname{Re} \tilde{\varepsilon}(\omega) = \frac{\varepsilon}{1 + \omega^2 \tau_s^2}, \quad (22)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \omega \tau_s. \quad (23)$$

В противоположном случае $4\varepsilon R_0^2/c^2 \tau_s^2 \gg 1$ в области сильной дисперсии, где $X \approx \frac{4\omega^2}{c^2} \varepsilon R_0^2$ имеем:

$$\operatorname{Re} \tilde{\varepsilon}(\omega) = \frac{\varepsilon^{1/2} c}{R_0 \cdot \omega} = \frac{\operatorname{const}}{\omega}, \quad (24)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\tau_s \cdot c}{2\varepsilon^{1/2} R_0} = \operatorname{const}. \quad (25)$$

В промежуточном случае $4\varepsilon R_0^2/c^2 \tau_s^2 \sim 1$ имеем

$$\operatorname{Re} \tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon \cdot \frac{2}{(\omega \tau_s)^{3/2}}, \quad (26)$$

$$\operatorname{tg} \delta = (\omega \tau_s)^{1/2}. \quad (27)$$

Экспериментальные данные для ТГС (см. обзор в /4/) свидетельствуют о наличии сильной дисперсии вдоль сегнетоэлектрической оси в области ФП. При фиксированной температуре в области дисперсии $\operatorname{Re} \tilde{\varepsilon}(\omega) \sim \omega^{-1}$. Согласно (24) такое

поведение $\tilde{\epsilon}(\omega)$ может быть связано с сильной пространственной дисперсностью среды, обусловленной ростом R_0 .
 Время релаксации $\tau \sim (T-T_0)^{-1}$, что также подтверждается теорией (согласно (17) $\tau_r \sim \epsilon \sim (T-T_0)^{-1}$).

Таким образом, результаты работы не противоречат экспериментальным данным.

В сегнетоэлектрической фазе проведение подобного же анализа составит весьма трудоемкую задачу, однако можно ожидать, что результат сводится к формуле, аналогичной (16) со всеми вытекающими последствиями. При этом $\hat{\epsilon}_s$ будет выражаться как через $\hat{\epsilon}_{os}$, так и $\hat{\epsilon}_{or}$.

Исследование (II) при $\omega = 0$ было произведено на ЭВМ. Определим корреляционную функцию $G(\vec{r}, \vec{r}')$ соотношением

$$\delta P(\vec{r}) = \frac{d_0^2 v}{4\pi T} \int d\vec{r}' G(\vec{r}, \vec{r}') \cdot E(\vec{r}'), \quad (28)$$

где $\delta P(\vec{r})$ - приращение поляризации в точке \vec{r} , вызванное полем E . Используя (II), находим после преобразований

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{4\pi} \epsilon_0^{-2} \left[A \cdot \frac{e^{-\frac{R}{R_0}}}{R} + B \cdot \frac{\cos \frac{R}{R_1}}{R} \right], \quad R = |\vec{r} - \vec{r}'|. \quad (29)$$

R_0 и R_1 - корреляционные радиусы, A и B - функции температуры. В параэлектрической фазе $B = 0$, A - медленно меняющаяся функция температуры, R_0 - рассчитан в /1/. В сегнетофазе $|B| \gg A$, но, поскольку $R_1 \ll \epsilon_0$ (по данным расчета), усредняя быстро осциллирующую функцию в (29), снова приходим к экспоненциально спадающей корреляционной функции, как и в парафазе. В далекой сегнетофазе $A \approx 1$. Поведение R_0 представлено на рис. I для различных значений параметра неоднородности ξ /1/.

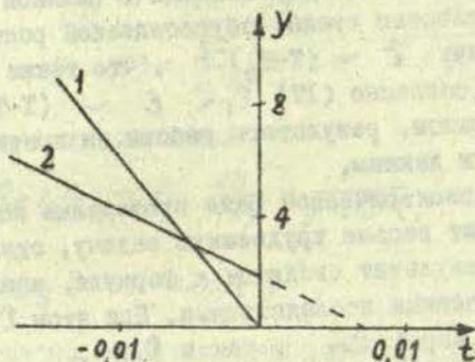


Рис. I. Поведение корреляционного радиуса в сегнето-
фазе в зависимости от параметра $t = \frac{Q_0 \nu}{kT_0^2} (T - T_K)$:

1 - $\xi = 0.8$, $Y = \omega^2 \cdot R_0^{-2} \cdot 10^2$ (ФП II);

2 - $\xi = 0.7$, $Y = \omega^2 \cdot R_0^{-2} \cdot 20$ (ФП I).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. См. стр. I46 настоящего сборника.
2. Zernike F. *Physica*. **7**, 656 (1940).
3. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. См. стр. II3 настоящего сборника.
4. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнето-электрики и антисегнетоэлектрики. Стр. 256. Л. Изд-во "Наука". 1971.

В.Н.Новосильцев, Б.Н.Ролов

ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД

Введение

Насколько нам известно, впервые магнитные свойства сегнетоэлектриков (сегнетовой соли) изучались в работе /1/. О действии переменного магнитного поля на сегнетоэлектрики сообщалось также в работах /2,3/. Сравнительно недавно были получены сегнетоферромагнетики. Развиваемая в /4+6/ их теория основывается на одновременном сосуществовании магнитной и электрической упорядоченности.

Более широкий взгляд на теорию сегнетоэлектричества позволяет видеть процесс постепенной ее "динамизации". От простых модельных представлений физики переходят к привлечению динамических процессов в решетке, учету влияния ковалентных связей и т.д. Последние факторы должны быть чувствительны к действию постоянного магнитного поля. Таким образом, изучение влияния постоянного магнитного поля может принести важную информацию о природе сегнетоэлектричества.

Эксперимент^{ж)}

1. По нашей просьбе В.П.Курбатов методом Гуи /9/ измерил магнитную восприимчивость χ чистых и с примесью железа, кобальта, никеля кристаллов титаната бария (ТБ).

ж) Все эксперименты проведены в Ростовском на Дону Государственном университете.

Согласно этим данным: а) для чистого ТБ $\chi = -0,1 \cdot 10^{-6}$ (диамагнетик); б) для ТБ с примесью железа наблюдалась тенденция к диамагнетизму (численное значение χ измерить не удалось из-за малого количества материала); в) для ТБ с примесью кобальта $\chi = +1,2 \cdot 10^{-6}$ (парамагнетик); г) для ТБ с примесью никеля наблюдалась тенденция к парамагнетизму (численное значение измерить не удалось из-за малого количества материала).

П. Если действие электрического поля на сегнетоэлектрики сравнительно хорошо изучено, то с обнаружением влияния магнитного поля дело обстоит гораздо сложнее. При проведении магнитных исследований нужно учитывать ряд факторов:

а) в кристаллах ТБ в первое время после их получения наблюдаются интенсивные процессы старения. Чтобы по возможности исключить влияние этих процессов, для исследования использовались давно полученные кристаллы. С помощью поляризационного микроскопа устанавливалась стабильность доменной структуры и отсутствие влияния на нее нашего способа крепления кристаллов;

б) при внесении кристалла в постоянное магнитное поле на его структуру может оказать влияние возникающая при этом ЭДС индукции. Была сделана попытка зафиксировать эффект внесения кристалла в поле по изменению петли гистерезиса. В этих опытах наблюдались обычные при формировании петли флуктуации, но разделить влияние электрических и магнитных полей не удалось. Вероятно, сильное электрическое поле, необходимое для наблюдения петель гистерезиса, полностью маскирует эффект действия магнитного поля. Чтобы оценить величину эффекта внесения кристалла в постоянное поле, бралось 4 кристалла. Эти кристаллы по 10 раз, со всеми возможными предосторожностями - для уменьшения величины ЭДС, пересекали поле постоянного магнита. Наблюдения за этими кристаллами с помощью поляризационного микроскопа не

показали какой-либо существенной перестройки доменной структуры. В дальнейшем считалось, что двукратное пересечение поля того же магнита, проведенное с теми же предосторожностями, тем более не должно привести к изменению доменной структуры.

Итак, для обнаружения влияния постоянного магнитного поля на доменную структуру кристалла ТБ брались кристаллы, в стабильности доменной структуры которых можно было убедиться с помощью поляризационного микроскопа.

Внесение кристалла в постоянное магнитное поле с напряженностью $H \approx (2900 + 3000)$ э проводилось с соблюдением предосторожностей, описанных в б).

Комментарии и дискуссия

1. Кристаллы чистого ТБ и с примесями железа, кобальта, никеля могут быть отнесены к диа-парамагнетикам. Неожиданно для нас кристалл с примесью железа оказался диамагнетиком. Мы не исследовали зависимости магнитных свойств от концентрации примесей, но нам кажется, что применение магнитного поля может внести некоторую ясность в вопрос о валентности элемента примеси в кристалле и месте их размещения.

2. Влияние постоянного магнитного поля на доменную структуру изучалось на 9 кристаллах. Среди них были как чистые кристаллы ТБ, так и с примесью железа. Во всех случаях длительная выдержка кристаллов (от 10 часов до недели) в постоянном магнитном поле $H \approx (2900 + 3000)$ э приводили к перестройке их доменной структуры. Однако мы не можем утверждать, что степень перестройки доменной структуры при данном поле пропорциональна длительности его действия. Видимо, здесь сказываются особенности доменной структуры и предистория кристалла.

3. Мы не имели возможности менять величину магнитного поля. В описанных выше опытах магнитные силовые линии были перпендикулярны поверхности кристалла. Если же силовые линии скользили вдоль поверхности кристалла, то в этом случае нам не удалось обнаружить перестройку доменной структуры. Возможно, что это связано с тем, что при этом уменьшается площадь, подвергающаяся воздействию магнитного поля.

4. В наших опытах мы не обнаружили влияния полярности магнита на перестраиваемую доменную структуру.

5. На наш взгляд маловероятно, что воздействие магнитного поля осуществляется одним механизмом. Скорее нужно ожидать, что перестройка доменной структуры происходит в результате действия комплекса факторов:

- а) действие магнитного поля на колеблющиеся ионы решетки;
- б) действие магнитного поля на связи в кристалле (в ТБ значительную роль играет ковалентная связь);
- в) действие поля на микровключение и дефекты, приводящие к созданию механических напряжений в кристалле;
- г) действие магнитного поля на внутреннее поле кристалла (колеблющиеся ионы решетки приводят в колебательное движение экранирующие заряды) и т. д.

Наблюдаемое на эксперименте влияние внешнего магнитного поля на доменную структуру сегнетоэлектрика, по-видимому, может вызвать соответствующее влияние на поведение целого ряда физических характеристик вблизи точки фазового перехода. Для оценки этого влияния, хотя бы качественно, необходимо разработать теорию обнаруженного эффекта. По-

видимому, общая задача, стоящая в данном случае перед теоретиком, заключается в описании доменной структуры сегнетоэлектрика, обладающего некоторой подсистемой, активной по отношению к воздействию магнитного поля. Свойства этой подсистемы пока мало известны, что и затрудняет построение теории. Возможно, что для оценки действия магнитного поля на характер сегнетоэлектрического фазового перехода будет целесообразным воспользоваться некоторыми идеями известной теории сегнетоферромагнетиков /4+/. Из общих соображений следует, что наличие внешнего магнитного поля должно вызвать размытие соответствующего фазового перехода аналогично тому, как это наблюдается при наличии электрического поля в сегнетоэлектриках и магнитного поля в сверхпроводниках /10/.

Из полученных результатов следует, что дальнейшее изучение эффекта влияния магнитного поля на характер сегнетоэлектрического фазового перехода как в экспериментальном, так и в теоретическом плане представляется крайне желательным и перспективным .

ЛИТЕРАТУРА

1. Lane C.T. Phys. Rev. 45, 66 (1934).
2. Казарновский Д.М. Магнито-управляемый емкостной делитель частоты. Авторское свидетельство № 98548 от 17.7.1954 г. с приоритетом от 25.12.1951 г.
3. Казарновский Д.М. Сегнетокерамические конденсаторы. Стр.135-140. М.-Л. Гос.энергетическое изд-во. 1956.
4. Смоленский Г.А. ФТТ. 4, 1095 (1962).
5. Недлин Г.М. ФТТ. 4, 3568 (1962).
6. Мицек А.И., Смоленский Г.А. ФТТ. 4, 3581 (1962).
7. Смоленский Г.А., Боков В.А., Мицек А.И.
Известия АН СССР. Сер.физ. Т.28. № 4. 1964.
8. Недлин Г.М. Известия АН СССР. Сер.физ. Т.29.
№ 6. 1965.
9. Чечерников В.И. Магнитные измерения. Изд-во МГУ.
1969.
10. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. Изд-во "Зинатне". Рига. 1972.

УДК 530.1

Термодинамика сегнетополупроводниковых твердых растворов при высоких давлениях, В.Э.Юркевич, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып. 5, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1973.

На основе общей теории растворов разработан термодинамический подход к сегнетополупроводниковым твердым растворам в присутствии гидростатического давления. Построен термодинамический потенциал системы в случае фазовых переходов первого и второго родов. Получены аналитические выражения для всех основных физических характеристик в зависимости от концентрации второй компоненты и гидростатического давления.

Табл. - I, библиогр. - I4 назв.

УДК 530.1

Термодинамика сегнетоэлектрических твердых растворов при высоких давлениях, В.Э.Юркевич, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып. 5, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1973.

На основе общей теории растворов разработан термодинамический подход к сегнетоэлектрическим твердым растворам в присутствии гидростатического давления. Построен термодинамический потенциал системы в случае фазовых переходов первого и второго родов. Получены аналитические выражения для всех основных физических характеристик в зависимости от концентрации второй компоненты и гидростатического давления.

Библиогр. - 40 назв.

УДК 530.1

Термодинамика сегнетоферромагнитных твердых растворов при высоких давлениях, В.Э.Юркевич, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып. 5, ЛГУ им. П.Стучки, Рига, 1973.

На основе общей теории растворов разработан термодинамический подход к сегнетоферромагнитным твердым растворам в присутствии гидростатического давления. Построен термодинамический потенциал в случае фазового перехода первого и второго родов с учетом сегнетоэлектрической и магнитной подсистем. Получены аналитические выражения основных физических характеристик этих подсистем в области фазового перехода, учитывая концентрацию компонент и гидростатическое давление.

Библиогр. - 10 назв.

УДК 530.1

Некоторые особенности спонтанного электрического эффекта в неоднородных сегнетоэлектрических кристаллах, В.М.Василевский, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып.5, ЛГУ им. П.Стучки, Рига, 1973.

На основе общего рассмотрения разброса значений параметра упорядочения в размытых фазовых переходах анализируются некоторые особенности электрооптического эффекта в реальных сегнетоэлектрических кристаллах. Получены аналитические выражения для двулучепреломления и светопропускания для сегнетоэлектриков с фазовым переходом как первого, так и второго родов.

Библиогр. - 15 назв.

УДК 530.1

Влияние флуктуаций на поведение акустических величин сегнетоэлектриков при фазовых переходах второго рода, В.Н.Кузовков, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып.5, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1973.

Рассматривается новый метод учета флуктуаций вблизи точки фазового перехода в сегнетоэлектриках. Анализируется взаимодействие упругих и температурных волн с пространственно-неоднородными флуктуациями поляризации. Получены аномальные добавки к акустическим характеристикам сегнетоэлектрика и их частотная зависимость. Наглядно раскрыт физический смысл механизма поглощения: упругая волна индуцирует поляризацию, причем в образовании электромеханической связи существенную роль играет фон флуктуаций.

Библиогр. - 14 назв.

УДК 530.1

Применение локального потенциала для учета влияния флуктуаций на поведение физических величин сегнетоэлектриков с фазовым переходом второго рода, В.Н.Кузовков, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып. 5, ЛГУ им. П.Стучки, Рига, 1973.

Предполагается метод локального потенциала для учета флуктуаций вблизи точки фазового перехода второго рода в сегнетоэлектриках. Локальный потенциал вводится как функционал некоторых неизвестных флуктуаций. Путем варьирования определяется класс неизвестных функций, обеспечивающих стационарность функционала. Получены аномальные добавки к физическим величинам с учетом флуктуационного фона.

Библиогр. - 6 назв.

УДК 530.1

Усреднение физических характеристик твердых растворов с учетом флуктуаций состава, В.Э.Юркевич, Б.Н.Ролов, В.М.Мартыщенко, Размытые фазовые переходы, вып. 5, ЛГУ им. П.Стучки, Рига, 1973.

Работа посвящена проблеме размытых фазовых переходов в твердых растворах с сегнетоактивной подсистемой (сегнетоэлектрических, сегнетополупроводниковых и сегнетоферромагнитных). Разработана общая методика усреднения различных физических характеристик вышеупомянутых твердых растворов с учетом флуктуаций состава. Полученные результаты приведены как в аналитическом, так и в графическом виде.

Иллюстр. - 6, библиогр. - 18 назв.

УДК 530.1

Применение модели фазовых флуктуаций к сегнетоэлектрическим твердым растворам, В.Э.Юркевич, Размытые фазовые переходы, вып. 5, ЛГУ им. П.Стучки, Рига, 1973.

На основе модели фазовых флуктуаций рассмотрено влияние концентрации примеси и гидростатического давления на различные физические свойства сегнетоэлектрического кристалла в окрестности точки фазового перехода. Все аналитические результаты даны в приведенном виде, независимо от индивидуальных свойств кристалла. Полученные теоретические результаты сравниваются с экспериментальными данными.

Иллюстр. - 3, библиогр. - 15 назв.

УДК 530.1

Влияние гидростатического давления и концентрации примеси на границы применимости термодинамики в твердых растворах, Б.Н.Ролов, В.Э.Юркевич, Размытые фазовые переходы, вып. 5, ЛГУ им. П.Стучки, Рига, 1973.

Рассмотрено влияние гидростатического давления и концентрации примеси в сегнетоэлектрических, сегнетоферромагнитных и сегнетополупроводниковых твердых растворах на область применимости термодинамической теории, основанной на разложении термодинамического потенциала по степеням поляризации.

Библиогр. - 13 назв.

УДК 530.1

Термодинамические соотношения в сегнетополупроводниковых твердых растворах с учетом фазовых флуктуаций, В.Э.Юркевич, Размытые фазовые переходы, вып.5, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1973.

На основе термодинамической теории сегнетополупроводниковых твердых растворов получен ряд соотношений для физических величин, характеризующих эффекты размытия фазового перехода. Полученные теоретические результаты использованы для оценки вклада и влияния электронной подсистемы на физические свойства сегнетополупроводников в области фазового перехода.

Библиогр. - 6 назв.

УДК 530.1

Термодинамическое описание роли дефектов в твердых растворах, В.Э.Юркевич, Размытые фазовые переходы, вып.5, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1973.

Рассматривается метод оценки роли дефектов на физические свойства твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой. Концентрация дефектов рассматривается как новая переменная в термодинамическом потенциале сегнетоэлектрического, сегнетополупроводникового и сегнетоферромагнитного твердого раствора. Разработанная методика позволяет воспользоваться ранее полученными результатами для твердых растворов с сегнетоактивной системой с учетом концентрации компонент и гидростатического давления.

Библиогр. - 12 назв.

УДК 530.1

Влияние неупорядоченности кристаллических решеток на характер сегнетоэлектрического фазового перехода (I), В.Н.Кузовков, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып.5, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1973.

Предполагается, что реальный фазовый переход первого рода между кристаллическими модификациями сегнетоэлектрика сопровождается появлением неупорядоченных решеток, учет которых при вычислении статистической суммы приводит к появлению особенности в теплоемкости и диэлектрической восприимчивости. Температурный интервал существования особенностей, а также асимметрия их обуславливается параметрами, характеризующими структурное различие этих модификаций.

Иллюстр. - 3, табл. - 2, библиогр. - 14 назв.

УДК 530.1

Влияние неупорядоченности кристаллических решеток на характер сегнетозлектрического фазового перехода (11), В.Н.Кузовков, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып.5, ЛГУ им. П.Стучки, Рига, 1973.

Используя представление о существовании неупорядоченных решеток, использованное уже ранее в первой части работы, рассматривается в рамках данной теории влияние внешнего электрического поля. Получены численные результаты для теплоемкости и диэлектрической проницаемости в присутствии электрического поля. Результаты сравниваются с экспериментальными данными.

Иллюстр. - 4, библиогр. - 7 назв.

УДК 530.1

Аномальное рассеяние нейтронов при фазовом переходе в сегнетозлектриках, В.Н.Кузовков, Размытые фазовые переходы, вып. 5, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1973.

На основе предположения о неупорядоченных решетках в реальных сегнетозлектрических кристаллах в области фазового перехода проведен анализ особенностей рассеяния нейтронов. Получены аналитические выражения для процессов когерентного и некогерентного рассеяния нейтронов. Расчеты приведены как для одноосного, так и для трехосного сегнетозлектрика. Показано, что расчет температурной зависимости частного спектра кристалла вблизи точки фазового перехода нельзя считать достаточно обоснованным.

Библиогр. - 4 назв.

УДК 530.1

Распространение порядка в кристалле вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода

В.Н.Кузовков, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып.5, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1973.

Разработана методика использования основного уравнения Цернике для исследования распространения порядка в кристалле в области фазового перехода на основе модели неупорядоченных решеток. Получены выражения для корреляционных функций сегнетоэлектрика. Показано, что вблизи точки фазового перехода имеет место аномальное возрастание радиуса корреляции.

Иллюстр. - 1, библиогр. - 7 назв.

УДК 530.1

Дисперсия диэлектрической проницаемости при фазовом переходе в сегнетоэлектриках на основе модели неупорядоченных решеток, В.Н.Кузовков, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып. 5, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1973.

Разработан метод расчета частотной дисперсии диэлектрической проницаемости в случае сегнетоэлектрика с фазовым переходом второго рода. Используются ранее полученные результаты о распространении порядка в кристалле на основе модели скоррелированных смещений. Получены выражения для диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь.

Иллюстр. - 1, библиогр. - 4 назв.

УДК 530.1

Влияние постоянного магнитного поля на сегнетоэлектрический фазовый переход, В.Н.Новосильцев, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып.5, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1973.

Проведены исследования влияния магнитного поля на кристаллы чистого титаната бария и с примесями железа, кобальта и никеля в области фазового перехода. Анализируются возможные причины воздействия магнитного поля на общий характер сегнетоэлектрического перехода.

Библиогр. - 10 назв.

С о д е р ж а н и е

1. В.Э. Юркевич, Б.Н. Ролов, Термодинамика сегнетополупроводниковых твердых растворов при высоких давлениях	3
2. В.Э. Юркевич, Б.Н. Ролов, Термодинамика сегнетоэлектрических твердых растворов при высоких давлениях	18
3. В.Э. Юркевич, Б.Н. Ролов, Термодинамика сегнетоферромагнитных твердых растворов при высоких давлениях	35
4. В.М. Василевский, Б.Н. Ролов, Некоторые особенности спонтанного электрооптического эффекта в неоднородных сегнетоэлектрических кристаллах	48
5. В.Н. Кузовков, Б.Н. Ролов, Влияние флуктуаций на поведение акустических величин сегнетоэлектриков при фазовых переходах второго рода ...	58
6. В.Н. Кузовков, Б.Н. Ролов, Применение локального потенциала для учета влияния флуктуаций на поведение физических величин сегнетоэлектриков с фазовым переходом второго рода	67
7. В.Э. Юркевич, Б.Н. Ролов, В.В. Мартыщенко, Усреднение физических характеристик твердых растворов с учетом флуктуаций состава	75
8. В.Э. Юркевич, Применение модели фазовых флуктуаций к сегнетоэлектрическим твердым растворам	93
9. Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич, Влияние гидростатического давления и концентрации примеси на границы применимости термодинамики в твердых растворах	100

10. В.Э. Юркевич, Термодинамические соотношения в сегнетополупроводниковых твердых растворах с учетом фазовых флуктуаций 104
11. В.Э. Юркевич, Термодинамическое описание роли дефектов в твердых растворах 109
12. В.Н. Кузовков, Б.Н. Ролов, Влияние неупорядоченности кристаллических решеток на характер сегнетоэлектрического фазового перехода (I) 113
13. В.Н. Кузовков, Б.Н. Ролов, Влияние неупорядоченности кристаллических решеток на характер сегнетоэлектрического фазового перехода (II) 131
14. В.Н. Кузовков, Аномальное рассеяние нейтронов при фазовом переходе в сегнетоэлектриках ... 139
15. В.Н. Кузовков, Б.Н. Ролов, Распространение порядка в кристалле вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода 146
16. В.Н. Кузовков, Б.Н. Ролов, Дисперсия диэлектрической проницаемости при фазовом переходе в сегнетоэлектриках на основе модели неупорядоченных решеток 155
17. В.Н. Новосильцев, Б.Н. Ролов, Влияние постоянного магнитного поля на сегнетоэлектрический фазовый переход 163

Ученые записки, том 195
РАЗМЫТЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
Выпуск У

Редактор В.Ивин
Технический редактор Э.Бормане
Корректор В.Василевский

Редакционно-издательский отдел ЛГУ им. Петра Стучки
Рига 1973

Подписано к печати 20.09.1973 ЯТ 19732 Зак. № 724.
Ф/б 60x84/16. Бумага №1. Физ.п.л.11,5. Уч.-и.л.8,5.
Тираж 350 экз. Цена 85 коп.

Отпечатано на ротапринтере, Рига-50, ул.Вейденбаума,5
Латвийский государственный университет им. П.Стучки

32261

LU bibliotēka



200023997

Цена 85 коп.

Р1-75

195

Учен. зап. (ЛГУ им.П.Стучки), 1973, т.196, 1-179