

**РАЗМЫТЫЕ
ФАЗОВЫЕ
ПЕРЕХОДЫ**

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

РАЗМЫТЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Межведомственный сборник научных трудов

Под общей редакцией Б.Н.Ролова



Латвийский государственный университет им. П. Стучки
Рига 1979

Размытые фазовые переходы. Межведомственный сборник научных трудов. Рига, 1979.

Сборник включает в основном результаты теоретических исследований по вопросам фазовых переходов в сегнетоэлектрических кристаллах, выполненных на кафедре теоретической физики ЛГУ им. П. Стучки. Часть материала сборника отражает международные связи и результаты совместных исследований сотрудников кафедры теоретической физики по проблемам сегнетоэлектриков и размытых фазовых переходов с учеными Германской Демократической республики (Университет Мартина-Лютера в г. Галле, Технический университет в г. Дрездене), Польской Народной республики (Лодзинский университет в г. Лодзь, Вроцлавский университет в г. Вроцлав), Чехословацкой Социалистической республики (Карлов университет в г. Прага), Болгарской Народной республики (Пловдивский университет в г. Пловдив).

По своей тематике сборник посвящен следующим главным группам вопросов: 1) эффектам размытия фазового перехода, 2) сегнетоэлектрическим твердым растворам, 3) кинетике переполаризации в сегнетоэлектриках, 4) флуктуонным состояниям электронов в сегнетоэлектриках, 5) размерным эффектам в сегнетоэлектриках.

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

Табл. - 7, иллюстр. - 8, библиогр. - 131 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета ЛГУ им. П. Стучки от 27 апреля 1979 года

р 20402-060у 95-79
М 812(II)-79

© Латвийский государственный университет им. П. Стучки, 1979

V.E.Yurkevich, B.N.Rolov

Latvian State University (Riga, USSR)

THE PHENOMENOLOGICAL THEORY OF FERROACTIVE
SOLID SOLUTIONS^X

Ferroactive solid solutions have acquired special importance among ferroelectrics, for they are quite an extraordinary object open to investigation. Indeed, a change in admixture concentration only makes it possible to vary the phase transition (PT) temperature within a range of a hundred degrees.

In the general case all the PT in ferroactive solid solutions can be roughly divided into two groups: sharp PT or close to them ones, and diffuse PT, when the PT process does not occur at a single pointed out temperature, but it is extended in a certain temperature interval. Naturally, this imposes certain constraints on the methods of theoretical analysis, i.e. in the first case is capable to use the apparatus of thermodynamic formalism, but to describe the second one it is necessary to involve statistic or model concepts.

Unlike pure crystals, a solid solution is characterized, apart from common parameters, by some specific ones, i.e., by concentrations of admixture components, describing new, additional degrees of freedom, which have to be taken into account for building the solid solution thermodynamics. We shall dwell upon FSS of the perovskite type, which are describing by the formula ABO_3 . The following fact is of importance: the A ion being replaced in a system, the crystalline quantitative characteristics are changing in the vicinity of the PT point, but the quantitative behavior of the process and PT remains unchanged.

^X Доклад, представленный на I международной школе по сегнетоэлектрикам, г. Тшебшевицы (ПНР), июнь 1978 г.

In case the B ion replacement takes place, the character of PT is changing: sharp PT transforms into diffuse one. We are going to start the analysis with a simple case of sharp PT.

As it has been already said the change in admixture concentration of a system causes a continuous change of the crystalline basic physical characteristics. To describe the concentration dependence of the system main properties we may use the selfconsistent field theory in the L-G-D form, which is one of the simplest, most convenient and vivid methods of a theoretical analysis. Within the framework of this theory all system properties are unequivocally determined by the thermodynamic expansion coefficients. Therefore, it is clear that every admixture concentration will have its own thermodynamic expansion coefficients, characterizing a crystal at a certain concentration. Thus the FSS thermodynamics may be built on the analogy with the classical L-G-D theory, but in thermodynamic potential expansion the expansion coefficients should be a continuous function of admixture concentration. In extreme cases they ought to coincide with the expansion coefficients for the pure first and the pure second component when a system is no longer a solid solution.

The system thermodynamic potential, and therefore, any characteristic of a crystal in a certain way is a superposition of each component's physical properties for admixture concentration within the interval from zero to unity. Confining ourselves to quadratic approximation with respect to admixture concentration (when describing thermodynamic expansion coefficient at ordering parameter square) and to linear approximation for the rest parameters we have obtained the analytical correlation of main physical characteristics behaviour. The number of adjusting parameters depends on the PT character: there are two adjusting parameters for PT II, and three - for PT I. The reason for this lies in the fact that the thermodynamic expansion coefficient at the ordering parameter square right at the PT I point does not turn into zero, as this happens at PT II, but it adopts a finite value. Besides, there exists analytical interrelation between the thermodynamic expansion coefficients at the PT I point. This in-

terrelation determines the concentration dependence of a thermodynamic expansion coefficient via the rest ones.

The comparison between the obtained analytical correlations and the experimental data has shown quite good agreement. It is useful to note that in a plenty of cases the adjusting parameters may be equal to zero, and for the concentrational description of a system it is necessary to know only the values of the pure first and second component. Furthermore, sometimes solid solutions cannot exist at any admixture concentration, they exist only in certain concentrational intervals. In this case the pure second component parameters lose their initial physical meaning and play the role of conventional adjusting parameters. Taking into account that the dielectric permeability behaviour, is unequivocally determined by Curie-Weiss constant and PT temperature we may conclude on the basis of analysis that theoretical and experimental curves of dielectric permeability coincide. Precise determination of the concentration dependence of some characteristics is sometimes quite complicated. As an example we take Curie-Weiss constant. To investigate its concentration dependence it is necessary to measure dielectric permeability in distant paraphase, i.e. for temperatures which are much higher than the PT temperature. That is why it is so important to obtain simple vivid analytical correlations permitting to determine this behaviour on the basis of regularities near PT temperature. In terms of the proposed selfconsistent field theory this problem has quite an easy solution. For this purpose it is necessary only to measure dielectric permeability at the PT point at a certain admixture concentration and to determine the value of PT temperature shift under the influence of admixture concentration. The comparison of these simple analytical results with experimental data has proved their validity.

Ferroelectric-semiconducting crystals represent a more complex system compared to ferroelectrics, for they have several quasi-independent subsystems at once. For the description of the electron subsystem the thermodynamical potential of a ferroelectric subsystem formally must be added with a

term determining semiconducting properties of a crystal. It is assumed that the electron subsystem is quite rigidly connected with the system ordering process, and the width of the forbidden zone is the function of ordering parameter. Naturally, in FSSS all the parameters of the electron subsystem are the function of admixture concentration as well as the parameters of ferroelectric subsystem. Thus, thermodynamic potential of this complex system can be transformed into the classical type of L-G-D expansion. Thermodynamic expansion coefficients in this case include the dependence on both ferroelectric subsystem and electron one. They are the function of admixture concentration. The influence of admixture concentration can be reduced to the variation of each subsystem contribution to the variation of each subsystem physical property of a crystal. This influence can vary the degree of interaction between the subsystems. It is possible that admixture concentration can affect the PT character, and PT I transforms into PT II and vice versa. The analysis of different disturbances plays a special role for the investigation of ferroactive crystals. The greatest interest is focused on the constant electric field and mechanical stresses. It should be emphasized that all components of mechanical stresses tensor may influence the ferroelectric PT. However, practical investigation at high stresses, producing a noticeable effect, may be performed only when multilateral, or hydrostatic, pressure occurs. Therefore we confine to the consideration of this particular case. The hydrostatic pressure influence on the crystalline physical properties in the vicinity of PT II is similar to the admixture concentration influence and is revealed in the framework of L-G-D theory through the coefficient of thermodynamic potential. The influence of hydrostatic pressure is regarded as a disturbance, which does not change the general character of PT - the process remains sharp. This approach can be applied both for FSS and FSSS. The only remark would be appropriate here. The inclusion of the hydrostatic pressure effects to the selfconsistent field model increases the number of adjusting parameters. This certainly is the draw-

back of the theory proposed.

The inclusion of hydrostatic pressure to thermodynamic potential of FSS and FSSS leads to the change in the PT character - it transforms from PT I to PT II and vice versa. This especially reveals on the example of FSSS. On the grounds of the L-G-D modified theory it is easy to show that Kearn-Harbecke effect manifests itself in the existence of typical inclination angles for the variables being analysed at conventional PT I and PT II. These angles can principally characterize the process belonging to PT I and PTII, and as the theoretical analysis shows, they are changing under the influence of hydrostatic pressure and admixture concentration. This allows to set forth a hypothesis that in some cases the process of crystalline structural reconstruction possesses features both of PT I and PT II. The PT process in this case can be presented as a superposition of PT I and PT II. Finally, it should be noted that admixture may diffuse the process of PT in the system. There is the whole integrity of reasons stimulating this phenomenon. We shall start the analysis with consideration of admixture concentration fluctuations. A reserve should be made at once that a similar effect can be observed not only in ferroactive solutions but in all binary systems as well. For instance, Khachatryan's works prove the periodical distribution of admixture concentration in the general case. Our case assumes the statistical distribution of ions of different kinds in identical crystallographic positions. This in its turn allows to make an assumption about the existence of fluctuations in a compound. The fact suggests the diffusion of a ferroelectric PT. The method described, allows to represent the behaviour of all physical characteristics of the system in the vicinity of the PT point as a function of admixture concentration and hydrostatic pressure. Therefore, the inclusion of admixture concentration fluctuations in this model is reduced to the formal operation of averaging. In this case the main question is to determine the probability of distribution of admixture concentration fluctuations. For this purpose it is convenient to apply the results of

Känzig's regions model which will be touched upon a bit later. For the sake of simplicity we shall confine to the linear approximation in describing the concentration dependence of PT temperature. After simple mathematical transformations which are not given here we may determine the influence of admixture concentration fluctuations on the main physical characteristics of FSS and FSSS in the vicinity of the PT temperature. The increase of admixture concentration causes the growing diffusion of PT in the system. The calculation has been carried out in reduced (dimensionless) variables irrespective of a concrete crystal. For every particular crystal the picture will be changed due to the change in the scale along the both axes. The scale coefficients of transformation are the function of thermodynamic expansion coefficients for this particular crystal.

Systems with several ordering parameters are of great interest among ferroactive crystals. These are antiferroelectrics, ferroelectric crystals with ferromagnetic ordering, and finally, ferroelectrics or ferromagnetics having superconducting properties at superlow temperatures. The extraordinary interest, however, is focussed on their solid solutions, which allow to change purposefully quantitative and qualitative behaviour of every ordered subsystem. The analysis of concentration dependence of this behaviour along with the hydrostatic pressure influence may be performed on the grounds of modified L-G-D theory, as it has been done for FSS and FSSS. The system thermodynamic potential may be presented in the general form as a superposition of thermodynamic potential of all subsystems, paying attention to the subsystems anisotropy, and some term characterizing their interaction. The general thermodynamic analysis shows that the system in this case can be in sixteen different phases. It is seen that the stability conditions for every phase depend not only on the thermodynamic expansion coefficients, but - and quite essentially - on the degree of interaction between the subsystems. The analysis indicates the possibility of PT

between different stable states not only due to temperature or hydrostatic pressure changes, but also due to changes in the interaction degree between subsystems. This is especially exposed just in ferroelectric-ferromagnetic solid solutions. Basing on the above presented thermodynamic potential in the framework of modified L-G-D theory, it is easy to see that due to admixture concentration it is possible to shift the PT points along the temperature axis. Hence it follows that not only the absolute value of the distance between the subsystems PT temperatures is changing but also the sign of this distance can be changed to opposite. This theoretical supposition has found its complete experimental proof in Venevtsev and his group's work. The results obtained for ferroelectric-ferromagnetic solid solutions can be applied to the ordered systems having superconducting properties in case there are no external fields. If the magnetic field is applied it is necessary to take into account the specific character of field effect on the superconducting subsystem. In this case thermodynamic potential as compared to the one presented earlier, has to include some additional terms, describing the field energy connected with the existence of gradient of superconducting electron density; the energy of interaction between the constant external magnetic field and the current, which is induced by the presence of gradient of superconducting electron density; and, at last, the energy connected with the polarization gradient. The theoretical analysis of such a system shows that the field influence is revealed only near the crystalline surface, but within a crystal itself, at a certain depth, this influence can be neglected. In this case the behaviour of the system is analogous to that of an ordinary system with 2 ordering parameters. Superconductivity in ordered systems is of special interest in solid solutions. The fact is that by changing the admixture concentration it is possible to vary the PT temperature of each subsystem. This enables to prove the existence of a considerable extension of superconducting phase temperature interval. The future will show the experimental realization of this pheno-

menon. In this field intensive research is being performed by American scientists, especially by the group of prof. Matthias.

Antiferroelectric crystals form a broad class of compounds with spontaneously polarized chainlets of ions, neighbouring chainlets being polarized in opposite directions. On the whole it should be stressed that antiferroelectric crystals are a specific case of the system with two ordering parameters, when subsystems forming a crystal are rigidly connected. Naturally this imposes additional constraints on thermodynamic expansion coefficients as compared to systems with two ordering parameters. Omitting the details we can state that the analysis of antiferroelectric solid solutions can be also performed when concentration dependence of thermodynamic expansion coefficients are taken into account. In the framework of this approach it can be easily shown that the influence of admixture concentration not only changes the quantitative behaviour of the main crystalline properties in the vicinity of PT but also changes the PT character, i.e. antiferrophase-parafase PT transforms into antiferrophase-ferrophase PT and vice versa. Besides, the PT may be changed from PT I to PT II and vice versa.

The development of microelectronics set forth the problem of geometry and size analysis of ferroactive solid solutions. While the influence of temperature, mechanical stresses, external fields and admixture concentration are in a way traditional fields of investigation into ferroelectrics, then the analysis of geometry and size effects in ferroelectrics is a relatively new branch. A finite crystal is characterized by inhomogeneity of the whole system's characteristics distribution over its volume due to the influence of surface effects. The principal problem lies in determination of this influence. Plentiful experimental investigations by Fesenko and his team have shown the existence of specific surface layer in ferroelectric thin films. The surface layer differs by its physical characteristics from the internal layers of a crystal. This

allows to present the thermodynamic potential of such a system as a sum of volume and surface terms. In this case the problem is again reduced to the modified L-G-D theory. Thermodynamic expansion coefficients now will be the function not only of temperature, hydrostatic pressure and admixture concentration, but also will depend on the system size and geometry. If to neglect inhomogeneity of ordering parameter distribution in the crystal, then by this approach for the system with PT II it is easy to get some essential conclusions: First the crystal size along with admixture concentration and hydrostatic pressure can vary the PT temperature, and second a crystal has the extreme size. It is energetically irrational to have the ordered state for the systems having the size less than this extreme size. As far as thermodynamic expansion coefficients include at such approach the dependence on crystal size, the physical characteristics of the system have the evident analytical dependence on system's size. Calculations of the most energetically rational size of ferroelectric spheric particle in the PT region for different temperatures are the object of interest. Theoretical analysis has shown that this size right at the PT point tends to infinity for PT II, and it is finite for PT I. This naturally leads to the fact that in the case of ideal crystal in ideal conditions the PT always occur in the whole crystal simultaneously, if this transition is PT II. In the case of PT I the phase transition can occur in parts. This fact reveals the principal possibility of PT diffusion. Inclusion of inhomogeneous distribution of polarization only complicates the problem mathematically and leads to the system of differential equations, but it does not give essentially new results. Such calculations have been realized and the agreement between theoretical and experimental data as regards ferromagnetic thin films has been obtained. Nowadays a number of experiments is being carried out dealing with thin films of ferroactive solid solutions. The results of these experiments will allow to check up in detail the theoretical findings. In addition the under -

standing of the role of ferroactive particles' geometry and size may help tremendously to solve the problem of producing materials with pre-assigned properties. The pioneers in this experimental research were prof. Känzig and his team. The ferroelectric colloidal solutions were the object of their research. Using Känzig's conception it is possible on the grounds of thermodynamic and statistical formalism to show the possibility of manufacturing ferroactive systems with desirable characteristics. It can be realized by putting ferroactive particles into neutral medium. By varying particle size, their composition, shape, as well as their distribution over the system volume, it is easy to obtain the pre-assigned physical characteristics of material. The obtained system resembles a piece of good cheese, where instead of holes there are ferroelectric particles. Such a system is readily described in terms of statistical physics and thermodynamics formalism. The obtained analytical correlations allow to connect the characteristics of an individual ferroactive particle and the properties of the whole system.

The behaviour of the ordered system in the vicinity of the PT point is strongly affected by external electric field. This changes the process of the system structural reconstruction and turns sharp PT into diffuse one. The behaviour of the main physical characteristics of the system, i.e. the ordering parameter, is determined on the basis of the differential equation. We have to admit that this problem has been decided, but mostly for the special case of weak external electric field, when the polarization value can be found as a series with respect to electric field. However the problem can be solved analytically in the general form for any value of the electric field in the case of PT II. Thus it is possible to take into account several degrees of freedom in a system simultaneously, i.e. temperature, hydrostatic pressure, admixture concentration and the electric field. A detailed analysis of this equation and theoretical correlations obtained on its basis allows to get some principally ori-

ginal results, for instance, the PT temperature shifts to the right under the influence of electric field. However the dielectric permeability value in this new PT point is twice less as compared to that in the same point, if there is no electric field. As a result we have quite an original law of twofold decrease of dielectric permeability in the PT II case. Here a reserve should be made that the law of twofold decrease has been obtained on the basis of a suggestion that the transition is PT II. For PT I the law is invalid. Therefore, the validity of this law in a certain way characterizes the belonging of a process to PT I or PT II. Finally, an important fact should be noted that the influence of different degrees of freedom is different, both in the strength of influence and in quality. For example, the PT temperature essentially depends on hydrostatic pressure, admixture concentration and external electric field. Therefore it is possible to achieve their annihilation for any physical property by combining the effects of different disturbances. Let this physical property be temperature. However, in spite of remaining the temperature unchanged, the very process of PT has changed from sharp to diffuse one. Thus, the opportunity arises to change deliberately and purposefully all the necessary crystalline characteristics and to obtain materials with pre-assigned properties basing on the simple plain correlations deduced in the framework of the L-G-D modified theory. For PT I in the general case it is impossible to determine the influence of a field and to obtain analytical correlations characterizing the dependence of the basic system physical properties on the electric field. Therefore the numerical calculations analysing this relationship in the general case, has been performed, irrespective of a particular crystal, and tables and diagrams have been made. To analyse the particular crystal it is necessary to change the scale of these diagrams. The scaling coefficients are the functions of the thermodynamic potential expansion coefficients.

However we have to note that the PT diffusion in sys-

tem is an often encountered phenomenon. This behaviour may be caused by the following factors. These are: the presence of admixture, inhomogeneity of physical state, fluctuations of different crystalline physical parameters, the influence of external electric and magnetic fields, geometry and size effects. Some of these reasons have already been described and analysed by us. However the complex analysis of these reasons seems to be indispensable. Indeed, in a real crystal the diffusion occurs as a result of the integral influence of disturbances, however their simultaneous description on the basis of thermodynamic and statistical formalism is next to impossible. For this reason we have proposed the model version of the diffuse PT theory. The general mathematical theory of diffuse PT is based on the conception of a certain, most typical system's function, which is called the switch function. The main assumption in the framework of this theory is the following: at temperatures close to PT temperature the crystal is divided into separate regions, which are called Känzig's regions, where spontaneous polarization fluctuates. In this approach the switch function is the major characteristic of a system, characterizing the phase state of the whole system, for it determines the quantity ratio of system regions being in a new phase to the whole number of these regions in the system. On the basis of the proposed model in the framework of statistical formalism it is possible to show that the switch function can be presented by simple expression vividly demonstrating its dependence on admixture concentration and hydrostatic pressure. An essential parameter in the switch function behaviour is the Känzig's region volume, which determines the minimal volume of a crystal where the PT occurs. Basing on the experimental data on heat capacity it is possible to a certain extent to conceive the crystal structure changing as the function of temperature, hydrostatic pressure or admixture concentration. The calculation results based on experimental data illustrate the behaviour of the correction function of the Känzig's region volume. The following remark would

be relevant here: the proposed model, in spite of a good agreement of theoretical and experimental data on polarization behaviour, heat capacity, thermal expansion coefficient and a good deal of other properties, has still a drawback. The matter is that the proposed model regards Känzig's regions as separate, non-interacting objects. Naturally this is not justified from the physical point of view. In general the question of interaction among Känzig's regions is quite complicated and it depends on the individual crystal being considered. Still it is possible to analyse the problem from the general viewpoint and to obtain some typical regularities. Thus in the framework of the proposed model we may assume that the interaction among Känzig's regions depends on the switch function. It is easy to show that the increase in the degree of interaction among Känzig's regions leads to the considerable increase of PT diffusion. The derivative of the switch function with respect to temperature, coincides with the system heat capacity with a precision up to multiplying coefficient. Taking into account the fact that the interaction coefficient also is an admixture concentration function we may relatively simply trace the influence of admixture concentration on the PT process.

Summing up we can say that on the grounds of thermodynamic and statistical formalism with inclusion of some physical models in the framework of modified L-G-D theory it is possible to obtain relatively simply and vividly analytical description of the ferroactive materials behaviour in the vicinity of PT point as the function of the following variables: temperature, admixture concentration, hydrostatic pressure and external electric field. Of course, this is the first microscopic stage of investigation, which may be used as a foundation for the development of microscopic, more profound conception and theories. As an example of this next step it is worthwhile to mention the research on the basis of scaling theory. This establishes the additional relations between the critical coefficients. Every critical index has its own correction coefficient which

describes the concentration dependence of this critical index. This correction coefficient has some analytical interrelation with other correction coefficients. Lack of complex experimental investigations prevents the detailed comparison of theoretical results and experimental data. The matter is that the experimental determination of critical indices is extremely laborious process, because it requires superprecise measurements in the nearest vicinity of the PT point. Therefore the problem of experimental checking of the reported theoretical results is the task for the future.

В.Э.Юркевич, Б.Н.Ролов

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СЕГНЕТОАКТИВНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Резюме

Рассматриваются вопросы построения термодинамической теории сегнетоэлектрических, сегнетополупроводниковых и сегнетоферромагнитных твердых растворов, влияние размерных эффектов на сегнетоэлектрические характеристики, термодинамическая и модельная теория размытых фазовых переходов в сегнетоактивных кристаллах. Показано, что поведение основных физических характеристик сегнетоактивных твердых растворов, в том числе и эффектов размытия фазового перехода, в соответствии с экспериментальными данными описывается полученными аналитическими выражениями, зависящими от температуры, концентрации примесей, гидростатического давления и напряженности внешнего электрического поля.

THE ORDERING PARAMETER RELAXATION IN SOLID SOLUTIONS
WITH A FERROACTIVE SUBSYSTEM^x

Summary

The paper analyses the process of ordering parameter relaxation in ferroelectric, ferroelectric-semiconducting and ferroelectric-ferromagnetic solid solutions near the phase transition point. The influence of admixture concentration and hydrostatic pressure has been considered. The analysis has been performed in the terms of self-consistent field modified theory.

INTRODUCTION

The intent of this paper is to consider the effects related to relaxation processes occurring at the ultrasonic absorption in solid solutions with a ferroactive subsystem (i.e., in ferroelectric-semiconducting, and ferroelectric-ferromagnetic solid solutions) in the vicinity of the phase transition (PT) point. Considering these effects we take into account the influence of hydrostatic pressure. We carry out the research by means of classical thermodynamics on the grounds of self-consistent field modified theory. It is supposed that coefficients of thermodynamic potential expansion depend both on admixture concentration x and on hydrostatic pressure p .

FERROELECTRIC SOLID SOLUTIONS

Regarding /1-3/ we present the thermodynamic potential of ferroelectric solid solutions as follows:

$$\varphi(T, p, x) = \varphi_0 + \alpha(T, p, x) p^2 + \frac{\beta(T, p, x)}{2} p^4 + \frac{\gamma(T, p, x)}{3} p^6 + s_0^2 + \alpha_0 p^2, \quad (1)$$

^{x/} Доклад, представленный на VI конференции по применению ультразвуковых методов для изучения физических свойств конденсированного состояния, г. Жилино (ЧССР), сентябрь 1978 г.



where α is the electrostatic coefficient, s is the elastic coefficient. In the case of the second order PT (PT II) the term with p^6 may be neglected in expansion (I), and the first term of thermodynamic potential may be, according to /1, 2/, presented as

$$\alpha(T, p, x) = \alpha'_0(T - T_0)(1 + \alpha_4 p + \alpha_5 x) + \alpha_1 p + \alpha_2 x + \alpha_3 p x, \quad (2)$$

where T_0 is the PT temperature of a crystal at $p = 0$ and $x = 0$; $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ and α_5 describe the $\alpha(T, p, x)$ dependence on p and x . Having introduced the generalized Curie-Weiss constant

$$C_w(p, x) = 2\pi/\alpha'_0(1 + \alpha_4 p + \alpha_5 x), \quad C_w(T, x) = 2\pi/[\alpha'_0(1 + \alpha_5 x) + \alpha_4(T - T_0)], \\ C(T, p) = 2\pi/[\alpha'_0 + \alpha_4 p + \alpha_5(T - T_0)], \quad (3)$$

as well as temperature, admixture concentration and hydrostatic pressure, at which the PT occurs

$$\theta(p, x) = T_0 - \frac{C_w(p, x)}{2\pi}(\alpha_1 p + \alpha_2 x + \alpha_3 p x), \quad p_0(T, x) = \frac{C_w(T, x)}{2\pi}[\alpha'_0(T - T_0)(1 + \alpha_5 x) - \alpha_4 x], \\ x_0(T, p) = \frac{C_w(T, p)}{2\pi}[\alpha'_0(T_0 - T)(1 + \alpha_4 p) - \alpha_1 p], \quad (4)$$

we may present polarization induced by a sound wave as follows

$$P_i(T, p, x) = - \frac{\alpha \delta}{2\sqrt{2\pi\rho}} R_0(T, p, x), \\ R_0(T, p, x) \approx \sqrt{\frac{C_w(p, x)}{\theta(p, x) - T}} = \sqrt{\frac{C_w(T, x)}{p_0(T, x) - p}} = \sqrt{\frac{C_w(T, p)}{x_0(T, p) - x}} \quad (5)$$

Relaxation time may be presented in the similar way

$$\tau(T, p, x) = \frac{l}{8\pi L} \frac{C_w(p, x)}{\theta(p, x) - T} = \frac{l}{8\pi L} \frac{C_w(T, x)}{p_0(T, x) - p} = \frac{l}{8\pi L} \frac{C_w(T, p)}{x_0(T, p) - x}, \quad (6)$$

where l is the kinetic coefficient, having no peculiarities at the PT point. The ultrasonic absorption coefficient may be presented in the same way

$$k(T, p, x) = \sqrt{\frac{2\rho}{s}} \frac{l \alpha^2}{\beta} \frac{2\pi\omega^2}{\varepsilon(T, p, x) \left[\omega^2 + \frac{64\pi^2 l^2}{\varepsilon^2(T, p, x)} \right]}, \quad (7)$$

where $\varepsilon(T, p, x)$ is the dielectric permittivity curve, ω is the ultrasonic frequency, ρ is crystal density.

In the case of the first order PT (PT I) the first term of thermodynamic potential may be, according to /2, 3/ presented analogously to (2)

$$\alpha(T, p, x) = \alpha'_0(1 + \alpha_6 x + \alpha_7 x^2 + \alpha_8 p + \alpha_9 p x) + \alpha'_0(T - T_0)(1 + \alpha_4 p + \alpha_5 x) + \alpha_1 p + \\ + \alpha_2 x + \alpha_3 p x, \quad (8)$$

the first term describing the behaviour of α (T, p, x) coefficient, the latter ones describing the PT temperature shift. Taking into account the relationship between thermodynamic expansion coefficients (I) at the PT point /4/ we may present sound wave induced polarisation, relaxation time and ultrasonic absorption coefficient on the PT I curve as follows:

$$\begin{aligned} \eta(p, x) &= \frac{\alpha \delta}{-4} \sqrt{\frac{3 C_w(p, x)}{2\pi \gamma \Delta(p, x)}} \cdot \tau(p, x) = \frac{1}{16\pi l} \frac{C_w(p, x)}{\Delta(p, x)}, \\ \kappa(p, x) &= \sqrt{\frac{6\rho}{8\gamma}} \left[\alpha^2 \omega^2 \sqrt{\frac{\Delta(p, x)}{C_w(p, x)}} / \left\{ \omega^2 + \left[\frac{16\pi l \Delta(p, x)}{C_w(p, x)} \right]^2 \right\} \right], \end{aligned} \quad (9)$$

where $\Delta(p, x)$ determines the interval between the crystal PT temperature and its Curie-Weiss temperature:

$$\Delta(p, x) = \frac{C_w(p, x)}{2\pi} \alpha_0 (1 + \alpha_5 x + \alpha_7 x^2 + \alpha_9 p + \alpha_8 px). \quad (10)$$

FERROELECTRIC-SEMICONDUCTING SOLID SOLUTIONS

When considering ferroelectric-semiconducting solid solutions we have, according to /5/, to add thermodynamic potential (I) with a term characterizing the electron subsystem: $n(p, x)$ $E(p, x)$ where $n(p, x)$ is concentration of non-equilibrium carriers, and $E(p, x)$ is the width of the forbidden zone. These are presented as follows /6/:

$$n(p, x) = n_0 + n_1 x + n_2 px + n_3 p,$$

$$E(p, x) = E_{g0} + E_{g1} x + E_{g2} px + E_{g3} p + (a_0 + a_1 x + a_2 px + a_3 p) p^2, \quad (11)$$

$\alpha(p, x)$ is the coefficient of electron-phonon coupling. The obtained thermodynamic potential can be reduced to (I), but the first term of thermodynamic potential coefficient should be another: $A(T, p, x)$. For PT II we get

$$A(T, p, x) = A_0 + A_1 x + A_2 px + A_3 p,$$

$$A_0 = \alpha'_0 (1 + \alpha_5 x + \alpha_4 p) (T - T_0) + a_0 n_0, \quad A_1 = a_0 n_1 + a_1 n_0 + \alpha_1,$$

$$A_2 = n_0 a_2 + n_1 a_3 + n_2 a_0 + n_3 a_1 + \alpha_2, \quad A_3 = n_0 a_3 + n_3 a_0 + \alpha_3. \quad (12)$$

By introducing the generalized Curie-Weiss constants

$$C_w(T, p) = \frac{2\pi}{\alpha'_0 (T - T_0) \alpha_5 + A_2 p + A_1}, \quad C_w(T, x) = \frac{2\pi}{\alpha'_0 (T - T_0) \alpha_4 + A_2 x + A_3} \quad (13)$$

($C_w(p, t)$ coincides with (3)), as well as temperature, pressure and admixture concentration at which PT occurs

$$\begin{aligned} \Theta(p, x) - T_0 - \frac{C_w(p, x)}{2\pi} (a_0 n_0 + A_1 x + A_2 px + A_3 p) \cdot p_0(T, x) &= \frac{C_w(T, x)}{2\pi} [\alpha'_0 (T_0 - T) (1 + \alpha_5 x) - \\ &- A_1 x - a_0 n_0], \quad x_0(T, p) = \frac{C_w(T, p)}{2\pi} [\alpha'_0 (T_0 - T) (1 - \alpha_4 p) - A_3 p - a_0 n_0], \end{aligned} \quad (14)$$

we obtain correlations (5), (6) and (7) for the case of PT II in ferroelectric-semiconducting solid solutions. These are capable to evaluate the electron subsystem influence on the ferroelectric one. For the case of PT I the first term of thermodynamic potential (it is designated as $A'(T, p, x)$) can be presented according to /6/ as follows:

$$A'(T, p, x) = (\alpha_0 + \alpha'_0 n'_0) (1 + \alpha_6 x + \alpha_7 x^2 + \alpha_8 p + \alpha_9 px) + A(T, p, x), \quad (15)$$

where $\alpha'_0 n'_0$ determines the influence of non-equilibrium carriers concentration upon crystalline properties at the PT point. This allows, similarly to (10), to introduce

$$A(p, x) = \frac{Cw(p, x)}{2\pi} (\alpha_0 + \alpha'_0 n'_0) (1 + \alpha_6 x + \alpha_7 x^2 + \alpha_8 p + \alpha_9 px) \quad (16)$$

for ferroelectric-semiconducting solid solutions and thus to describe the behaviour of relaxation time and ultrasonic absorption coefficient with the behaviour of sound wave induced polarization on the PT I line by correlation (9).

FERROELECTRIC-FERROMAGNETIC SOLID SOLUTIONS

When considering ferroelectric-ferromagnetic solid solutions thermodynamic potential is presented, according to /7, 8/, in form (I) plus the following mathematical expression

$$\alpha_1 (T, p, x) M^2 + \frac{\beta_1}{2} M^4 + p P^2 M^2 + \alpha_1 \phi M^2 - EP - HM, \quad (17)$$

where α_1 is the magnetostriction coefficient, R is the coefficient of interrelation between the electric subsystem and the magnetic one, E and H are the electric field and the magnetic one, respectively. Now the coexistence region of both subsystems is going to be considered. We assume that

$$P = P_0 + \Delta P, \quad \Delta P \ll P_0, \quad M = M_0 + \Delta M, \quad \Delta M \ll M_0,$$

where P_0 and M_0 are the equilibrium values of spontaneous polarization and magnetization, when there is no sound wave; and ΔP and ΔM are the equilibrium values of spontaneous polarization

P and M and sound wave, induced polarization and magnetization. We are able to determine their equilibrium value.

$$\Delta P = \frac{[8M_0^3(R\alpha_1 - \beta_1 \alpha_1) - 2M\alpha_1] P_0^2 \phi}{(E + 4\beta_1 P_0^3)(H + 4\beta_1 M_0^3) - 16R^2 P_0^3 M_0^3}, \quad (18)$$

$$\Delta M = \frac{[8P_0^3(R\alpha_1 - \beta_1 \alpha_1) - 2E\alpha_1] M_0^2 \phi}{(E + 4\beta_1 P_0^3)(H + 4\beta_1 M_0^3) - 16R^2 P_0^3 M_0^3}$$

This gives rise to a question of determining the relaxation time of determining parameters. When deviation from the equilibrium value takes place the rate of polarization and magnetization approximation to these equilibrium values is determined by the system of kinematic equations /9, 10/

$$\frac{dP}{dt} = L_1 \frac{\partial \varphi}{\partial P} + L \frac{\partial \varphi}{\partial M}, \quad \frac{dM}{dt} = L_2 \frac{\partial \varphi}{\partial M} + L \frac{\partial \varphi}{\partial P}. \quad (19)$$

where L , L_1 and L_2 are kinetic coefficients having no peculiarities at the PT point. Fading out of both ordering parameters is described by one and same equation

$$\frac{d^2 Y}{dt^2} = A \frac{dY}{dt} + BY, \quad (20)$$

where

$$A = 2L_1 \left(\frac{E}{P_0} + 2\beta P_0^2 \right) + 2L_2 \left(\frac{H}{M_0} + 2\beta_1 M_0^2 \right) + 8LRP_0 M_0, \\ B = 4(L_1 L_2 - L^2) \left[\left(\frac{E}{P_0} + 2\beta P_0^2 \right) \left(\frac{H}{M_0} + 2\beta_1 M_0^2 \right) - 4R^2 P_0^2 M_0^2 \right], \quad (21)$$

and variable $Y = P$ or $Y = M$. Therefore, relaxation times for both induced polarization and induced magnetization are equal, and this will be relaxation time of the system

$$\tau = - \frac{2}{A + \sqrt{A^2 + 4B}} \quad (22)$$

Ultrasonic absorption coefficient is expressed analogously:

$$K = \frac{[(B + \omega^2)C - A(D_1 + D_2)]\omega^2 \sqrt{\rho}}{[(B + \omega^2)^2 + A^2 \omega^2] \sqrt{2} s}, \quad (23)$$

Where

$$D_1 = 4M_0(L_1 L_2 - L^2) \left[2R\alpha P_0^2 - \alpha \left(\frac{E}{P_0} + 2\beta P_0^2 \right) \right], \quad C = 2[\alpha P_0(L_1 + L) + \alpha_1 M_0(L_2 + L)], \\ D_2 = 4P_0(L_1 L_2 - L^2) \left[2R\alpha_1 M_0^2 - \alpha \left(\frac{H}{M_0} + 2\beta_1 M_0^2 \right) \right], \quad (24)$$

ρ is substance density.

RESULTS

We have demonstrated on the example of crystals having different structure that thermodynamic formalism is capable to evaluate relatively simply the influence of admixture concentration and hydrostatic pressure upon relaxation phenomena. A number of analytical correlations has been obtained which determine the system relaxation time, the ultrasonic absorption coefficient, the relationship and interaction between the ferroelectric subsystem and the electron one in ferroelectric-semiconductors. The character of relaxation processes in a system with two ordering parameters has been analysed. The analysis has been performed both for the case of PT I and for that of PT II. The theoretical results agree qualitatively with existing experimental data /II/. Lack of complex experimental investigations of relaxation phenomena in ferroactive solid solutions makes it impossible to carry out a quantitative comparison of theoretical data and experimental ones.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge fruitful discussions concerning ferroactive solid solutions with Prof. L.Valenta, Prof. V.Janevec, Dr. M.Marvan, Prof. E.Stanley.

В.Э.Юркевич, Б.Н.Ролов

РЕЛАКСАЦИЯ ПАРАМЕТРА УПОРЯДОЧЕНИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ
С СЕГНЕТОАКТИВНОЙ ПОДСИСТЕМОЙ

Резюме

Рассматривается процесс релаксации параметра упорядочения в сегнетоэлектрических, сегнетополупроводниковых и сегнетоферромагнитных твердых растворах вблизи точки фазового перехода. Анализируется влияние концентрации примесей и гидростатического давления. Рассмотрение проведено в рамках модифицированной теории самосогласованного поля. Получены аналитические выражения для времени релаксации и коэффициента поглощения ультразвука.

References

1. ✓ Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamics of ferroelectric solid solutions (I). - *Phys.Stat.Sol.(b)*, 1972, vol. 52, No.1, p.335-343.
2. ✓ Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamics of ferroelectric solid solutions (II). - *Phys.Stat.Sol.(b)*, 1972, vol.52, No.2, p.683-691.
3. Janovec V. The thermodynamic theory of solid solutions of isomorphous ferroelectrics. - *Proc.Internat.Meet. on Ferroelectr.*, Prague, 1966, vol.1, p.172-175.
4. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига, Зинатне, 1971. 227 с.
5. Фридкин В.М. Некоторые эффекты, обусловленные электрон-фононным взаимодействием при фазовом переходе в сегнетоэлектрике-полупроводнике.-*Письма КЭТФ*, 1966, т.3, вып.6, с.252-255.
6. ✓ Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamics correlations in crystalline ferroelectric semiconductor solid solutions involving consideration of pressure. - *Phys.Stat.Sol.(b)*, 1973, vol.56, No.2, p.435-442.
7. Смоленский Г.А. Термодинамическая теория кристаллов, обладающих сегнетоэлектрическими и ферромагнитными свойствами. - *ФТТ*, 1962, т.4, вып.5, с.1095-1098.
8. Rolov B.N., Yurkevich V.E. Thermodynamics of solid solutions with ferroelectric subsystem. MIT, Cambridge, USA, 1976. 298 p.
9. Михайлов И.Г. и др. Основы молекулярной акустики. М., Наука, 1964. 514 с.
10. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск, Наука, 1966. 509 с.
11. Смоленский Г.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., Наука, 1971. 476 с.

ZU DIMENSIONSEFFEKTEN IN DER FERROELEKTRIZITÄT ^x

1. Einleitung

Das Interesse an mikroferroelektrischen Kristallen, d. h. an Kristallen mit einigen geringeren Dimensionen (kleine kugelförmige Teilchen, Zylinder und dünne Schichten) wird nicht nur wegen der Wichtigkeit dieses Problems für das Verständnis des Wesens der Ferroelektrizität hervorgerufen, sondern auch dank ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten. Leider sind diese Fragen ungeachtet der Aktualität des Problems recht wenig erforscht. Und wirklich, wenn auch die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften des ferroaktiven Kristalls von der Temperatur, dem Druck, der Beimischungskonzentration (z.B. in festen Lösungen) oder dem äusseren elektrischen Feld eine wohlbekannte Tatsache ist, ist doch verhältnismässig wenig bekannt, dass ähnliche Effekte sowohl in qualitativer als auch quantitativer Hinsicht durch Variation der Ausmasse des Kristalls in einigen bzw. in allen Richtungen erzielt werden können. Als Beispiel in dieser Hinsicht könnte man kleine kugelförmige ferroelektrische Teilchen behandeln.

2. Die Thermodynamik der ferroelektrischen Teilchen.

Die Polarisationsenergie eines kurzgeschlossenen ferroelektrischen Kristalls lässt sich in der Form darstellen

$$E_p = -\frac{1}{2} f P^2 V.$$

Debei ist V das Volumen des Kristalls und die Energiekonstanten f liegen bei den meisten Ferroelektrika etwa zwischen 2 und 1/30. Der isoliert aufgestellte und nicht leitende Kristall baut bei der spontanen Polarisation (beim Abküh-

^x Доклад, прочитанный на VI Весенней школе по сегнетоэлектричеству, г. Росла (ГДР), апрель 1978 г.

len unter die Curietemperatur) ein elektrisches Feld auf. Dessen Energie beträgt

$$E_e = + \frac{1}{2} \int_D P^2 V,$$

wobei f_D der Depolarisationsfaktor ist.

Für einen kugelförmigen Einkristall im Vakuum wäre z.B. $f_D = 4\pi/3$. Die Feldenergie wäre somit in diesem Falle dem Betrage nach grösser als die Polarisationsenergie. Eine spontane Polarisation könnte also gar nicht eintreten. Sie wird im isolierten und nicht leitenden Kristall nur dadurch möglich, dass die Feldenergie durch Bildung von Bezirken vermindert wird. Dabei muss aber zur Bildung der Wände zwischen den Bezirken Energie aufgewendet werden. Die Wandenergie ist eine Flächenenergie. Ihr relativer Betrag zur totalen Energie nimmt daher mit abnehmenden Kristalldurchmesser zu. Es ist zu erwarten, dass bei genügend kleinen Kristallen die Wandbildung energetisch ungünstig wird und beim Unterschreiten eines Durchmessers schliesslich unterbleibt. Dann kann aber auch keine spontane Polarisation mehr erfolgen. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den Ferromagnetika, wo f von der Grössenordnung 10 000 ist. Die spontane Magnetisierung kann hier niemals durch das depolarisierende Feld verhindert werden.

Die ersten Arbeiten an ferroelektrischen Teilchen BaTiO_3 und KH_2PO_4 wurden von Känzig durchgeführt [1, 2]. Die Schwierigkeiten, die bei der theoretischen Behandlung auftreten, sind meistens mit den inneren Feldern verbunden. Deshalb scheint es bequem zu sein, die Analyse der mikroelektrischen Kristalle aufgrund thermodynamischer Vorstellungen durchzuführen. Die Eigentümlichkeit des Problems der angeordneten Kristalle mit geringen Volumina besteht darin, dass der Beitrag der Oberflächenenergie bedeutend wird. Das thermodynamische Potential des Systems ist gleich der Summe der Oberflächen- und Volumenenergie. Es ist also notwendig, die Frage der Oberflächenenergie des Kristalls zu lösen. Im allgemeinen Fall hängt diese Energie vom Ordnungsparameter (Polarisation), der Oberflächenform des Kristalls und schliesslich von der Symmetrie des Kristallgitters ab.

Im einfachsten Fall, bei Kristallen mit einem kubischen Kristallgitter bzw. bei kugelförmigen Kristallen ist die Oberflächenenergie dem Quadrat der Polarisation proportional. Für kugelförmige Kristalle ist die Symmetrie des Gitters bedeutend niedriger als die Symmetrie der Form und die Oberflächenenergie wird in diesem Fall diese Symmetrie haben wie die Volumenergie. Deshalb lässt sich (z. B.) sowohl der Beitrag der Oberflächenenergie, als auch der Volumenergie in der Landau-Ginsburg-Devonshire Form darstellen [3-6]:

$$\varphi = \varphi_0 + \left(\alpha^V + \frac{\alpha^S}{R}\right) P^2 + \frac{1}{2} \left(\beta^V + \frac{\beta^S}{R}\right) P^4 + \left(\beta_1^V + \frac{\beta_1^S}{R}\right) (P_x^2 P_y^2 + \text{sym}) + \\ + \frac{1}{3} \left(\gamma^V + \frac{\gamma^S}{R}\right) P^6 + \left(\gamma_1^V + \frac{\gamma_1^S}{R}\right) [P_x^2 P_y^2 (P_x^2 + P_y^2) + \text{sym}] + \left(\gamma_2^V + \frac{\gamma_2^S}{R}\right) P_x^2 P_y^2 P_z^2,$$

wobei R der Radius des Teilchens ist. Die Grössen α , β und γ sind Zerlegungskoeffizienten. Die Indices V oder S³ bestimmen den Beitrag der Volumen- oder Oberflächenenergie. Für ein Kristall mit üblichen Ausmassen ist der Beitrag der Oberflächenenergie unbedeutend. Im Grenzfall $R \rightarrow \infty$ nimmt der Ausdruck die klassische Zerlegungsform an. Die Analysen des thermodynamischen Potentials erlaubt es, für jede der möglichen Gleichgewichtsphasen des Systems die Form dieses Potentials, die Gleichgewichtsbedingungen und die Gleichung für die Polarisation zu erhalten (Tabelle 1, für die Bezeichnungen siehe Schlussbemerkungen). Wie aus den Ergebnissen zu ersehen ist, hängen fast alle Eigenschaften von den Ausmassen des ferroelektrischen Teilchens ab. Deshalb entsteht gleich das Problem der Minimierung, des thermodynamischen Potentials in bezug auf zwei Veränderliche: die Polarisation und den Radius des Teilchens. Die Ergebnisse der Minimierung P_{EXTR} und R_{EXTR} sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

Als Illustration betrachten wir die Phasenumwandlung (PU) zwischen der ferroelektrischen und der paraelektrischen Phase und das Verhalten des Kristalls als Funktion

P	Q	P ²	Gleichgewichtsbedingungen	P _{EXTR}	R _{EXTR}
P _x = 0 P _y = 0 P _z = 0	$\begin{aligned} Q = Q_0 + R^2 & \left[(R\alpha^y + \alpha^z) P^2 + \frac{1}{2} (R\beta^y + \beta^z) P^4 + \right. \\ & \left. + \frac{1}{3} (R\gamma^y + \gamma^z) P^6 \right] - Q_0 + R^2 \left[\frac{1}{2} P^2 \left[(R\alpha^y + \right. \right. \\ & \left. \left. + \alpha^z) - \frac{1}{3} (R\gamma^y + \gamma^z) P^4 \right] \right] - Q_0 + R^2 (P^4 - P^6) \times \\ & \times \left[\frac{1}{2} (R\beta^y + \beta^z) + \frac{2}{3} (R\gamma^y + \gamma^z) P^4 \right] - Q_0 + \\ & + R^2 \left[\frac{P^2}{3} \left[2(R\alpha^y + \alpha^z) + \frac{1}{2} (R\beta^y + \beta^z) P^2 \right] \right] \end{aligned}$	$\begin{aligned} (R\alpha^y + \alpha^z) + (R\beta^y + \beta^z) P^2 & \\ + (R\gamma^y + \gamma^z) P^4 = 0 & \end{aligned}$	$\begin{aligned} (R\beta^y + \beta^z) + 2(R\gamma^y + \gamma^z) P^2 > 0 & \\ (R\beta^y + \beta^z) + (R\gamma^y + \gamma^z) P^2 > 0 & \end{aligned}$	$\begin{aligned} \alpha^2 \alpha^y + (2\alpha^y \beta^z - \frac{1}{2} \alpha^z \beta^y) P^2 + & \\ + (\frac{1}{2} \beta^y \beta^z - \alpha^z \gamma^y - \frac{2}{3} \alpha^y \gamma^z) P^4 = 0 & \end{aligned}$	$R_{EXTR} = \frac{\frac{1}{3} \beta^3 P_{EXTR}^4 - \alpha^3}{2\alpha^y + \frac{1}{2} \beta^y P_{EXTR}^2}$
P _x = 0 P _y = 0 P _z = 0	$\begin{aligned} Q = Q_0 + R^2 & \left\{ (R\alpha^y + \alpha^z) P^2 + \frac{1}{2} [(R\beta^y + \beta^z) + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} (R\beta^y + \beta^z)] P^4 + \frac{1}{3} [(R\gamma^y + \gamma^z) + \frac{3}{4} (R\delta^y + \right. \\ & \left. + \gamma^z)] P^6 \right\} - Q_0 + R^2 \left\{ (R\alpha^y + \alpha^z) - \frac{1}{3} [(R\gamma^y + \right. \\ & \left. + \gamma^z) + \frac{3}{4} (R\delta^y + \delta^z)] P^4 - \frac{P^2}{2} - Q_0 - \right. \\ & \left. - R^2 P^4 \left[\frac{1}{2} [(R\beta^y + \beta^z) + \frac{1}{2} (R\beta^y + \beta^z)] + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{2}{3} [(R\gamma^y + \gamma^z) + \frac{3}{4} (R\delta^y + \delta^z)] P^4 \right] \right\} = \end{aligned}$	$\begin{aligned} (R\alpha^y + \alpha^z) + [(R\beta^y + \beta^z) + & \\ + \frac{1}{2} (R\beta^y + \beta^z)] P^2 & \\ + (R\gamma^y + \frac{3}{4} (R\delta^y + \delta^z)) P^4 = 0 & \end{aligned}$	$\begin{aligned} (R\beta^y + \beta^z) + [2(R\gamma^y + \gamma^z) + (R\delta^y + & \\ + \delta^z)] P^2 > 0 & \\ (R\beta^y + \beta^z) + \frac{1}{2} [(R\delta^y + \delta^z) - & \\ - (R\delta^y + \delta^z)] P^2 & \\ [(2(R\beta^y + \beta^z) + (R\beta^y + \beta^z)) + (R\delta^y + & \\ + \delta^z) + 3(R\delta^y + \delta^z)] P^4 < 0 & \end{aligned}$	$\begin{aligned} \alpha^2 \alpha^y + [2\alpha^y (\beta^z + \frac{1}{2} \beta^z) - \frac{1}{2} \alpha^z (\beta^y + & \\ + \frac{1}{2} \beta^y)] P^2 + [\frac{1}{2} (\beta^y + \frac{1}{2} \beta^y) \times & \\ \times (\beta^z + \frac{1}{2} \beta^z) - \alpha^z (\gamma^y + \frac{3}{4} \delta^y) - & \\ - \frac{2}{3} \alpha^y (\delta^z + \frac{3}{4} \delta^z)] P^4 = 0 & \end{aligned}$	$R_{EXTR} = \frac{\frac{1}{3} (\beta^z + \frac{3}{4} \delta^z) P_{EXTR}^4 - \alpha^3}{2\alpha^y + \frac{1}{2} (\beta^y + \frac{1}{2} \beta^y) P_{EXTR}^2}$
P _x = 0 P _y = 0 P _z = 0	$\begin{aligned} Q = Q_0 + R^2 & \left\{ (R\alpha^y + \alpha^z) P^2 + [(R\beta^y + \beta^z) + \right. \\ & \left. + \frac{2}{3} (R\beta^y + \beta^z)] \frac{P^4}{2} + \frac{1}{3} [(R\gamma^y + \gamma^z) + \frac{3}{4} (R\delta^y + \right. \\ & \left. + \gamma^z)] P^6 \right\} - Q_0 + R^2 \left\{ \frac{P^2}{3} \left[(R\alpha^y + \right. \right. \\ & \left. \left. + \alpha^z) - \frac{1}{3} [(R\gamma^y + \gamma^z) + \frac{3}{4} (R\delta^y + \delta^z)] P^4 \right] \right\} = \end{aligned}$	$\begin{aligned} (R\alpha^y + \alpha^z) + [(R\beta^y + \beta^z) + & \\ + \frac{2}{3} (R\beta^y + \beta^z)] P^2 & \\ + (R\gamma^y + \frac{3}{4} (R\delta^y + \delta^z)) P^4 = 0 & \end{aligned}$	$\begin{aligned} [(R\beta^y + \beta^z) + \frac{1}{2} (R\beta^y + \beta^z)] + 2[(R\gamma^y + \gamma^z) + & \\ + \frac{3}{4} (R\delta^y + \delta^z)] P^2 > 0 & \\ [(R\beta^y + \beta^z) + \frac{1}{2} (R\delta^y + \delta^z)] P^2 < 0 & \\ [3(R\beta^y + \beta^z) + 2(R\gamma^y + \gamma^z) + 6(R\delta^y + \delta^z) & \\ + \frac{1}{2} (R\delta^y + \delta^z) - \frac{1}{2} (R\delta^y + \delta^z)] P^4 > 0 & \\ (R\beta^y + \beta^z) + 2[(R\gamma^y + \gamma^z) + \frac{1}{2} (R\delta^y + \delta^z)] P^2 > 0 & \end{aligned}$	$\begin{aligned} \alpha^2 \alpha^y + [2\alpha^y (\beta^z + \frac{2}{3} \beta^z) - \frac{1}{2} \alpha^z (\beta^y + & \\ + \frac{2}{3} \beta^y)] P^2 + [\frac{1}{6} (\beta^y + \frac{2}{3} \beta^y) (\beta^z - \frac{2}{3} \beta^z) - & \\ - \alpha^z (\gamma^y + \frac{3}{4} \delta^y + \frac{1}{4} \delta^z) - & \\ - \frac{2}{3} \alpha^y (\delta^z + \frac{3}{4} \delta^z + \frac{1}{4} \delta^z)] P^4 = 0 & \end{aligned}$	$R_{EXTR} = \frac{\frac{1}{3} (\beta^z + \frac{3}{4} \delta^z + \frac{1}{4} \delta^z) P_{EXTR}^4 - \alpha^3}{2\alpha^y + \frac{1}{2} (\beta^y + \frac{2}{3} \beta^y) P_{EXTR}^2}$

der Grösse des Teilchens.

Wir wollen die Beschreibung mit dem einfacheren Fall der PU zweiter Ordnung (PU II) beginnen und die ermittelten Ergebnisse mit dem Verhalten des Systems bei der PU erster Ordnung (PU I) vergleichen. Die Analyse der Gleichgewichtsbedingungen in der tetragonalen und in der kubischen Phase des Systems erlaubt es, die Koeffizienten der thermodynamischen Zerlegung abzuschätzen, die den Beitrag der Oberflächenenergie bestimmen. Das seinerseits ermöglicht es, den Einfluss des Volumens des Teilchens auf das Verhalten des Systems zu bewerten.

Die Analyse erlaubt es, das Grenzausmass (den kritischen Radius) zu berechnen, unter dem der Polarisationszustand des Teilchens nicht existieren kann. Aus den ermittelten Ergebnissen ist zu ersehen, dass die geometrischen Effekte das Verhalten des kugelförmigen Kristalls beeinflussen. Die Verminderung der Ausmasse des ferroelektrischen Teilchens führt zur Senkung der Temperatur der PU des Kristalls bei der PU II und zu ihrer Steigerung bei der PU I. Aus diesem Grund wird es in Kristallen mit PU I eine interessante Erscheinung geben. Wenn sich ein Teilchen mit genügend grossen Ausmass in der paraelektrischen Phase befindet und das Volumen kontinuierlich kleiner wird, dann kann das Teilchen auf Kosten des geometrischen Effekts in den ferroelektrischen Zustand gebracht werden. Natürlich darf der Radius des Teilchens nicht kleiner als der kristische Wert sein. Bei der weiteren Verminderung der Ausmass kann das Teilchen wieder in die paraelektrische Phase gebracht werden. Es ist selbstverständlich, dass es bei genügend hoher Temperatur unmöglich ist, das System in den Polarisationszustand zu bringen, da der Radius des Teilchens im Vergleich zum kristischen Wert zu klein wird. Die Berechnung des energetisch vorteilhaftesten Ausmasses des ferroelektrischen Teilchens und der Polarisation als auch ihre Analyse führt zu interessanten physikalischen Schlussfolgerungen. Laut Tabelle 1 vollzieht sich der Gitterumschlag in den Systemen mit PU II gleichzeitig im ganzen Volumen des Kristalls und nicht

PUI	PUII
$\alpha_0^3 < 0 \quad \beta^3 > 0 \quad \gamma^3 < 0 \quad \alpha^3 < 0$ $\frac{\alpha_0^3}{\alpha_0^v} = \frac{\beta^3}{\beta^v} = \frac{\gamma^3}{\gamma^v} = \xi < 0$	$\alpha^3 > 0 \quad \beta^3 > 0 \quad \gamma^3 > 0$
$T_0(R) = T_0^v + \frac{C_w}{2\pi} \frac{ \alpha^3 }{R}$	$T_0(R) = T_0^v - \frac{C_w}{2\pi} \frac{\alpha^3}{R}$
$R_{EXTR} = \frac{1/3 \gamma^3 \rho^4_{EXTR} - (\alpha_0^3 + \alpha^3)}{2[\alpha_0^3 + \alpha_0^v(T-T_0^v)] + 1/2 \beta^v \rho^2_{EXTR}}$ $\lim_{T \rightarrow T_0^v} R_{EXTR} \rightarrow \text{const}$	$R_{EXTR} = -\frac{\alpha^3}{\alpha^v} \frac{\alpha^3 \alpha^v - 1/2 \alpha^3 \beta^v}{2 \alpha^3 \alpha^v - 1/2 \alpha^3 \beta^v}$ $\lim_{T \rightarrow T_0^v} R_{EXTR} \rightarrow -\frac{1}{3} \frac{\alpha^3}{\alpha^v}$
$T^r = \frac{\alpha_0^v (1 + \frac{\xi}{R}) + \frac{2\pi}{C_w} [T - T_0(R)]}{\beta^{v2} (1 + \frac{\xi}{R})} \gamma^v -$ $-\frac{\alpha_0^v \gamma^v}{(\beta^v)^2} + \frac{2\pi}{C_w} \frac{\gamma^v}{(\beta^v)^2} [T - T_0(R)] \frac{1}{1 + \frac{\xi}{R}}$	$E^2 < \frac{2}{\beta^v (1 + \frac{1}{R} \frac{\beta^3}{\beta^v})} \left[\frac{4\pi}{3C_w} \{T_0(R) - T\} \right]$ $P(T, R) = \sqrt{\frac{2\pi [T_0(R) - T]}{C_w \beta^v (1 + \frac{1}{R} \frac{\beta^3}{\beta^v})}} \frac{2}{\sqrt{5}} \cos \delta$ $\delta = \frac{1}{3} \arctan \frac{E}{4} \sqrt{\beta^v (1 + \frac{1}{R} \frac{\beta^3}{\beta^v})} \left[\frac{3C_w}{2\pi [T_0(R) - T]} \right]^3$
$D^r = P(T, R) \left[-\frac{\gamma^v}{\beta^v} \right]^{1/2}$	$E^2 > \frac{2}{\beta^v (1 + \frac{1}{R} \frac{\beta^3}{\beta^v})} \left[\frac{4\pi}{3C_w} \{T_0(R) - T\} \right]$
$E^r = \frac{E}{2} \frac{(\gamma^v)^{3/2}}{(\beta^v)^{5/2}} \frac{1}{1 + \frac{\xi}{R}}$	$P(T, R) = \sqrt[3]{\frac{E}{4\beta^v (1 + \frac{1}{R} \frac{\beta^3}{\beta^v})} + A} + \sqrt[3]{\frac{E}{4\beta^v (1 + \frac{1}{R} \frac{\beta^3}{\beta^v})} - A}$
$C^r = C(T, R) \frac{(\beta^v)^2}{\gamma^v} \left(1 + \frac{\xi}{R} \right)$	$A = \sqrt{\left[\frac{E}{4\beta^v (1 + \frac{1}{R} \frac{\beta^3}{\beta^v})} \right]^2 + \left[\frac{2\pi [T - T_0(R)]}{3C_w \beta^v (1 + \frac{1}{R} \frac{\beta^3}{\beta^v})} \right]^3}$
$N^r = N(T, R) \frac{(-\beta^v)^{3/2}}{(\gamma^v)^{3/2}} \left(1 + \frac{\xi}{R} \right)$	$E_R^p = \frac{(\alpha^3)^{3/2}}{0.79 R^{3/2} [\beta^v (1 + \frac{1}{R} \frac{\beta^3}{\beta^v})]^{1/2}}$
$d^r = d(T, R) \frac{(-\beta^v)^{3/2}}{\alpha (\gamma^v)^{1/2}} \left(1 + \frac{\xi}{R} \right)$	$\Delta T(R) = \Delta T_0 \left(1 + \frac{1}{R} \frac{\beta^3}{\beta^v} \right)^{1/3}$
	$A_{EXTR}(R) = A_{EXTR}^0 \left[1 + \frac{1}{R} \frac{\beta^3}{\beta^v} \right]^{-A}$ $\Delta > 0$

einzeln in kleinen, dem Volumen nach beschränkten Teilen wie das bei der PU I der Fall ist. Bei der PU I ist eine verwaschene PU möglich, wenn das System nicht gleichzeitig, sondern allmählich, teilweise in den neuen Phasenzustand übergeht. Ausserdem ist zu ersehen, dass bei der PU II die Verminderung der Ausmasse des Teilchens nicht nur die Temperatur der PU ändert, sondern auch den Wert physikalischen Eigenschaften des Kristalls an einen und demselben Abstand von der Temperatur der PU II reduziert. Wenn aber die Verminderung der Ausmasse des Teilchens die Temperatur der PU II vermindert, dann erhöht sie das konstante äussere elektrische Feld, indem sie die PU noch verwascht. Die Kombination zweier dieser Faktoren kann zur qualitativen Änderung des Verhaltens der PU führen, z.B. kann eine scharfe PU in die verwaschene hinübergeführt werden. Als Beispiel für die mögliche Einwirkung des elektrischen Feldes ist die Feldstärke E_R^P in Tabelle 2 angeführt, die die Temperatur der PU der Kurve der Polarisierung des ferroelektrischen Teilchens des Radius R unverändert lässt. Es ist zu unterstreichen, dass das Variieren der Ausmasse des Kristalls an und für sich die Änderung der PU aus der scharfen zur verwaschenen nicht bewirken kann. Wenn aber die PU schon verwaschen ist, lassen wir z.B. zu, dass es ein äusseres elektrisches Feld gibt, dann wird die Verminderung der Ausmasse des Systems diese Verwaschung vergrössern. Der Extremalwert wird im Punkt der PU dem Betrag nach vermindert. Die Ergebnisse der allgemeinen Analyse sind in Tabelle 2 angegeben. Auf ähnliche Weise kann man das Verhalten des Systems bei der PU I betrachten. Wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, wird der Einfluss der Ausmasse des Teilchens auf den Massstab der Umwandlungen zurückgeführt, wobei die Hauptgesetzmässigkeiten des Verhaltens ohne Veränderung bleiben. Es sei hervorgehoben, dass sich die Polarisierung in dieser Hinsicht von anderen Eigenschaften unterscheidet und dass sie von den Ausmassen des Kristalls nicht merklich, sondern mittels der Temperatur abhängt. Die Polarisierung beim Variieren des Radius des ferroelektrischen Teilchens ändert sich nicht. Es ändert

sicht bloss die Temperaturskala. Deshalb hängt der Wert der Polarisation im Punkt der PU nicht vom Ausmass des Kristalls ab, sondern er ist eine konstante Grösse, was völlig mit den experimentellen Untersuchungen zusammenfällt [1, 2].

Was die anderen Eigenschaften anbetrifft, so lässt sich sagen, dass sich ihre Extremalwerte im Punkt der PU dem Betrag nach infolge der Verminderung der Ausmasse des Kristalls vergrössern. Solcher Unterschied im Verhalten des Systems bei der PU I und PU II lässt sich bei der Bestimmung der Zugehörigkeit der PU verwenden. Das Fehlen komplexer quantitativer Untersuchungen erlaubt es nicht, einen detaillierten Vergleich der theoretischen und experimentellen Ergebnisse durchzuführen, es wird aber ein feines qualitatives Zusammenfallen beobachtet.

Das Bild wird wesentlich komplizierter, wenn man nicht einen reinen ferroelektrischen Kristall, sondern ferroelektrische feste Lösungen betrachtet, da das System in diesem Fall einige zusätzliche Freiheitsgrade besitzt: die Beimischungskonzentration und die Ausmasse des ferroaktiven Teilchens. Dabei ist im allgemeinen Fall die Möglichkeit der Einwirkung auch des äusseren elektrischen Feldes und des hydrostatischen Druckes nicht ausgeschlossen. Auf solche Weise kann die gleichzeitige Einwirkung einiger Grössen zu verschiedenen Effekten für verschiedene Eigenschaften des Systems führen, indem die die letzteren unterstützt oder vernichtet. Die Beschreibung dieser Effekte lässt sich leicht auf Grund der oben dargelegten analytischen Ergebnisse vornehmen, falls man annimmt, dass die Koeffizienten der thermodynamischen Zerlegung die Funktionen der Beimischungskonzentration und des hydrostatischen Druckes sind.

3. Schlussbemerkungen.

Auf ähnliche Weise lassen sich auch andere mikroferroelektrische Systeme, z.B. zylinderförmige Kristalle und dünne Schichten, behandeln. Ein interessantes Problem ist auch die Frage über die Domänenstruktur geringer kugel-

förmiger Teilchen. Nicht weniger interessant ist auch das Problem über kolloidale Lösungen der ferroelektrischen Teilchen [3-6]. Solch eine Lösung stellt ein kompliziertes System dar, da sich die PU durch eine starke Verwaschung auszeichnet.

Die in Tabellen 1 und 2 angegebenen Ergebnisse enthalten folgende Bezeichnungen:

- Φ - thermodynamisches Potential des ferroelektrischen Teilchens,
- Φ_0 - thermodynamisches Potential der paraelektrischen Phase,
- $\alpha, \beta, \beta', \gamma_1, \gamma_2, \delta$ - Zerlegungskoeffizienten
- R - Radius des Teilchens,
- R_{EXTR} - Extremalwert des Radius
- T_0 - spontane Polarisation,
- T^{R} - Extremalwert der Polarisation
- P^{R} - dimensionslose Polarisation,
- E^{R} - dimensionsloses elektrisches Feld,
- ϵ^{R} - dimensionslose Dielektrizitätskonstante,
- N^{R} - dimensionslose Nichtlinearität,
- d^{R} - dimensionslose Piezomodul,
- E_R^{P} - elektrisches Feld, das die Temperatur der PU der Polarisationskurve des ferroelektrischen Teilchens des Radius R unverändert zurücklässt.

К РАЗМЕРНЫМ ЭФФЕКТАМ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВЕ

Резюме

Рассматривается влияние размерных эффектов на поведение основных физических характеристик сегнетоэлектрических кристаллов вблизи точки фазового перехода первого и второго рода. Рассмотрение проведено в рамках термодинамической теории. В качестве примера влияния размерных эффектов рассмотрена сегнетоэлектрическая частица сферической формы. Получены аналитические выражения для температуры фазового перехода, поляризации, диэлектрической проницаемости и др. важных физических характеристик. Найдены условия для минимального радиуса сферической частицы, допускающий спонтанное поляризованное состояние системы. Полученные теоретические выводы качественно согласуются с имеющимися экспериментальными результатами.

References

1. Jaccard C., Känzig W., Peter M. Das Verhalten von kolloidalen Seignettelektrika I, Kaliumphosphat KH_2PO_4 . - *Helv. Phys.Acta*, 1953, vol.26, fasc.6, p.521-544.
2. Anlicher M., Brugger H.R., Känzig W. Das Verhalten von kolloidalen Seignettelektrika III, Bariumtitanat BaTiO_3 . - *Helv.Phys.Acta*, 1954, vol.27, fasc.2, p.99-124.
3. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Application of the Landau-Ginzburg-Devonshire theory of microferroelectrics. - *Bull.Amer. Phys.Soc.*, 1976, vol.21, No.4, report KJ2, p.685.
4. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamics of microferroelectrics. - *Ferroelectrics*, 1977, vol.15, No.1, p.129-134.
5. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамическая теория геометрических эффектов в сегнетоэлектриках. - *Изв.АН ЛатвССР. Сер.Физ. и техн.наук*, 1977, № 2, с.61-69.
6. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н., Стенли Г. Термодинамика сегнетоэлектрических кристаллов малого объема. - *Размытые фазовые переходы*, Рига, 1977, 9, с.78-88.

B. Mrygon, B. Rolov^x, L. Wojtczak, J. Duszewski
Institute of Physics, University of Lodz (Lodz,
Poland)

FLUCTUATIONS IN FERROELECTRICS

The influence of inhomogeneity of spontaneous polarization in the equation of state for a ferroelectric system is considered. The homogeneous system is described by means of the pseudo-spin model of order-disorder ferroelectric phase transitions. The assumed model is a basis for derivation of the equation of state when fluctuations of spontaneous polarization are taken into account. Then the behaviour of the spontaneous polarization in a function of temperature is changed and the phase transition temperature is shifted.

I. Introduction

The aim of the present paper is to apply the general idea of inhomogeneous system near the phase transition points initiated by Smoluchowski for a fluid system [1] in the case of ferroelectrics. The above mentioned idea was developed by one of us /B.M./ in connection with the equation of state for gaseous media [2] as well as for ferromagnetic systems [3] which are very close to ferroelectric order-disorder systems being of our interest. For this reason we use this analogy for the description of ferroelectrics and we expect to explain some features of ferroelectric state in a similar way to that applied to ferromagnetic sample. For instance, the rapid fall in the spontaneous polarization close to the Curie point appears to tail off considerably just before the polarization reaches zero.

^x/ On leave from the Department of Theoretical Physics,
Latvian State University, Riga, USSR.

Thus we can observe "diffuse" rather than "sharp" phase transition [4]. So, one of the possible explanations of this phenomenon is that connected with fluctuations of spontaneous polarization. Near the critical point the fluctuations create inhomogeneities in any physical system undergoing a phase transition. As long as the range of interaction forces in a system is much longer than the mean range of fluctuations, the inhomogeneities due to fluctuations can be neglected. However, the fluctuations grow rapidly when temperature approaches the critical point so that in the immediate vicinity of the critical point the fluctuations are a main source of inhomogeneities.

II. Equation of state for homogeneous ferroelectrics

The equation of state for a ferro-paraelectric system can be written in the general form [5]

$$E = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial P} \right\rangle, \quad (1)$$

where E is an electric field and P denotes the polarization of a system described by means of the Hamiltonian H given for order-disorder kind of ferroelectrics.

We consider the main features of the order-disorder of ferroelectrics which appear in potassium dihydrogen phosphate KH_2PO_4 or in isomorphous substances. The ferroelectric phase is attributed to an ordered array of hydrogen atoms. The theoretical explanation of ferroelectric properties is based in this case on the proton lattice interactions. An attempt to describe the hydrogen bond can be given by the molecular theory applied to the Hamiltonian containing the short range electric dipole interactions, dipole-lattice interactions and the proton energy connected with the tunneling of protons through a potential barrier as well as the interactions between protons.

Let us explain the physical origin of the starting Hamiltonian for the description of the ferroelectric properties in the case of the samples in which the hydrogen bond is responsible for ferroelectricity [6]. We introduce the

fictitious spin $S^z = 1/2$ or $-1/2$ to specify the proton localized in the right or left equilibrium position with respect to the symmetry plans, respectively. Since the potential barrier of the basic plane is symmetrical, the eigenfunctions of the considered system are the symmetrical and antisymmetrical linear combinations of those generated by the operator S^z . Therefore the term corresponding to the tunneling energy is given by $2\Omega S^x$, where $2\Omega = E_{\text{ant}} - E_{\text{sym}}$ denotes the splitting of the ground state. We assume that only one proton is a unit cell. Then one index j is sufficient to determine the proton position inside a sample. The tunnelling frequency of one proton to another state is $B S_j^x S_j^x$, but, for the sake of simplicity of present calculations the last term will be neglected. Taking into account the interactions between protons in the form $J S_j^z S_j^z$, the Hamiltonian can be written in the form

$$H = -2\Omega \sum_j S_j^x - J \sum_{jj} S_j^z S_j^z - \gamma E_0 \sum_j S_j^z \quad (2)$$

where the summation over j runs over all the protons in the sample and E_0 stands for the external electric field. The parameter γ is a constant assuring proper units for the polarization defined by average value of the fictitious spin S^z directed along the axis of proton motion. The local polarization is given by

$$P_j = \gamma \langle S_j^z \rangle \quad (3)$$

and the total polarization is a sum over all P_j . The spontaneous polarization corresponds to the polarization given by (3) but calculated for $E_0 = 0$.

In frames of the effective field approximation we have

$$H_{\text{eff}} = -\gamma \sum_j E_j^x S_j^x - \gamma \sum_j E_j^z S_j^z \quad (4)$$

where

$$\gamma E_j^x = 2\Omega \quad (5)$$

and

$$\gamma E_j^z = \gamma E_0 + \gamma \sum_{j' \neq j} \langle S_{j'}^z \rangle \quad (6)$$

play a role of the components of the effective field. The value $\langle S_j^z \rangle$ is the thermodynamic average value of the spin operator S_j^z and the summation is extended onto the nearest neighbouring proton positions. The equation for the effective field

$$E_j = \sqrt{(E_j^x)^2 + (E_j^z)^2} \quad (7)$$

can be obtained in the form

$$\langle S_j^z \rangle = \frac{1}{2} \frac{E_j^z}{E_j} \operatorname{th} \frac{\gamma E_j}{2\Theta} \quad (8)$$

where $\Theta = kT$. The Curie temperature is determined by the condition $\langle S^z \rangle = 0$ for $E_0 = 0$. Substituting formulas (5) and (6) into (7) and (8) we can write the condition for the critical temperature in the form

$$\frac{kT_c}{\Omega} = \frac{1}{\operatorname{Arth} \left(\frac{4\Omega}{jz} \right)} \quad (9)$$

where z denotes the number of nearest neighbours.

The last formula has been obtained under the assumption of homogeneity of a system. So, it corresponds to the behaviour of the system without fluctuations. Taking the above assumption into account the average value of spin (8) does not depend on the position vector j , and according to the definition (3) the mean value of the total polarization P can be expressed as $P = \gamma \langle S^z \rangle N$, where the system contains N cells with the tunneling protons. In this approximation we obtain the equation of state for homogeneous system

$$P = \frac{1}{2} N \frac{\frac{3}{N} z P + \gamma^2 E_0}{\sqrt{(2\Omega)^2 \gamma^2 + \left(\frac{3}{N} z P + \gamma^2 E_0 \right)^2}} \operatorname{th} \frac{\sqrt{(2\Omega)^2 \gamma^2 + \left(\frac{3}{N} z P + \gamma^2 E_0 \right)^2}}{2\gamma kT} \quad (10)$$

following directly from equation (8). In this way relation (10) expresses Eq (1) in a way of the molecular field

theory. The aim of this paper is to show how fluctuations of polarization influence the behaviour of spontaneous polarization and lead to the change of the temperature dependence of spontaneous polarization and shift the phase transition temperature.

III. Equation of state for a ferroelectric system near the phase transition temperature

Let us consider a ferroelectric system of N proton tunneling cells near the phase transition temperature. The starting point consists in the observation that the system in question becomes inhomogeneous since the deviations from the mean value of its electric moment in any region of the system grow rapidly when the phase transition point is approached. So, the system can be conceived as one composed of N_x cells in which the electric moment differs from the mean one. Such a cell, following Smoluchowski [1] is treated as a subsystem in a reservoir. The subsystem is very small from a macroscopic point of view but sufficiently large to apply statistical mechanics to describe its properties. Let us remark that the subsystem in the above mentioned case contains sufficiently large number of cells from the point of view of the structure of ferroelectrics.

The main assumption of the present idea of inhomogeneous systems is to express any additive quantity A of the system by a sum over these quantities A_i of the subsystems

$$A = \sum_{i=1}^f A_i \quad (11)$$

In other words, all physical quantities of the subsystem are given by the corresponding equilibrium functions in which the equilibrium variables are replaced by the local variables. Among them, the energy of a system can be determined as a sum of the average values for the Hamiltonians H_i given by an arbitrary phenomenological or microscopic model of a considered system. In this paper we

take into account the Hamiltonian (2) written in the local variables E_i and P_i for each subsystem.

We assume additionally that the subsystems do not interact among themselves or, in other words, that there is no correlation between them. Since the most of known calculations are carried out in the nearest neighbours approximation, the last assumption seems to be reasonable.

Applying formulas (1) and (11) we obtain

$$EP = \sum_{i=1}^{N_f} E_i P_i \quad (12)$$

where the polarization of the i -th subsystem can be expressed by the local instantaneous value of the pseudo-spin \tilde{S}_{zi} on this subsystem

$$P_i = N_i \gamma \tilde{S}_{zi} \quad (13)$$

where

$$\tilde{S}_{zi} = \frac{\sum_{i=1}^{N_f} S_{zi}}{N_i} \quad (14)$$

The application of the molecular field theory for description of the subsystem implies the approximation of homogeneous fluctuations of polarization in the i -th subsystem. It can be described by

$$\delta_i = \frac{\tilde{S}_{zi} - \langle S_z \rangle}{S} \quad (15)$$

where $S = 1/2$ and

$$\langle S_z \rangle = \frac{P}{N \gamma} \quad (16)$$

has the meaning of the equilibrium value. In order to determine the interval of possible values of δ_i in a simple way, the nominator in Eq (15) is chosen to be equal to the maximal value of S_z .

In the molecular field approximation the local value of effective electric field can be written in the form

$$E_i^z = \frac{\beta Z}{N_i \gamma^2} P_i + E_0 \quad (17)$$

Substituting Eqs (13) and (17) into (12) and using formula (15) we obtain

$$E^z = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^{N_f} \langle N_i (\langle S_z \rangle + S \delta_i) [\mathcal{F}_z (\langle S_z \rangle + S \delta_i) + \gamma E_0] \rangle \quad (18)$$

On the basis of Eqs (11), (12), (13) and (16) we have

$$\sum_i N_i \delta_i = 0. \quad (19)$$

Using now Eq (19) and replacing δ_i^2 by the mean square fluctuation $\langle \delta^2 \rangle$ defined for the spin system, Eq (18) can be rewritten in the following form

$$E^z = \frac{\partial z}{N \gamma} P \left[1 + \left(\frac{P_0}{P} \right)^2 \langle \delta^2 \rangle \right] + E_0. \quad (20)$$

The field given by Eq (20) has a sense of the mean total effective field acting on a representative spin in a ferroelectric system which is inhomogeneous due to the fluctuations of polarization.

In order to evaluate the mean square fluctuation the method developed by Smoluchowski [1] can be applied independently of the kind of the considered system. Using the procedure described for magnetic systems [3] we can write

$$\langle \delta^2 \rangle = \frac{1}{2\alpha} \left[1 - \frac{2 \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \exp \left[-\alpha \left(1 - \frac{P}{P_0} \right)^2 \right]}{\sqrt{\pi \alpha} \Phi \left(\left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \sqrt{\alpha} \right)} \right] \quad (21)$$

where Φ is the probability integral and α is the parameter of the probability distribution. Close to the phase transition temperature we have [3]

$$\langle \delta^2 \rangle_{T \rightarrow T_c} = \frac{1}{3} \left(1 - \frac{P}{P_0} \right)^2. \quad (22)$$

Thus, we can see that the mean square fluctuation does not diverge at T_c . The last result is different from that known in conventional theories of fluctuations connected with the susceptibility having singularities at phase transition points.

IV. Temperature dependence of spontaneous polarization. In the case of the molecular field approximation the relation between the polarization and the effective field is given by Eq (10) which should be written in the form

$$P = \frac{1}{2} N \frac{\epsilon E^2}{\sqrt{(2\Omega)^2 + (E^2)^2}} \operatorname{th} \frac{\sqrt{(2\Omega)^2 + (E^2)^2}}{2kT} \quad (23)$$

Substituting formula (20) into (23) we obtain the equation of state for the ferroelectrics in which the appearance of polarization fluctuations is taken into account. Putting then $E_0 = 0$ we can write the relation

$$\frac{\sqrt{1 + \left(\frac{Jz}{4\Omega}\right)^2 \left(\frac{P}{P_0}\right)^2 \left(1 + \left(\frac{P_0}{P}\right)^2 \langle \delta^2 \rangle\right)^2}}{\frac{Jz}{4\Omega} \left(1 + \left(\frac{P_0}{P}\right)^2 \langle \delta^2 \rangle\right)} = \operatorname{th} \frac{2\Omega \sqrt{1 + \left(\frac{P}{P_0}\right)^2 \left(\frac{Jz}{4\Omega}\right)^2 \left(1 + \left(\frac{P_0}{P}\right)^2 \langle \delta^2 \rangle\right)^2}}{2kT} \quad (24)$$

which determines the temperature dependence of spontaneous polarization.

For $\langle \delta^2 \rangle = 0$ we obtain from Eq (24) that $P = 0$ if $T \geq T_c$ where T_c is given by (9). Below T_c we can observe the spontaneous polarization $P \neq 0$. When $\langle \delta^2 \rangle > 0$ it is evident from Eq (24) that the spontaneous polarization does not vanish at any temperature and tends to zero as the temperature goes to infinity. The behaviour of the spontaneous polarization following the presented model with included fluctuations explains the occurrence of tails in high temperature on natural way.

V. Shift of the phase transition temperature.

The spontaneous polarization given by Eq (24) does not vanish at the phase transition point, but it is keeping some value at this point as a continuous function of temperature without singularities. For this reason the definition of the phase transition temperature cannot be based on the condition $P = 0$, but it should be given by the conditions of more general character. As it is known [4] they are

$$E_0 = 0, \quad \frac{\partial E_0}{\partial P} = 0. \quad (25)$$

Using Eq (20) we can rewrite conditions (25) as the set of equations for the shifted phase transition temperature and the value of polarization \tilde{P}_c at \tilde{T}_c , namely

$$E_c^z = \frac{\tilde{J} z}{N \tilde{Y}} \tilde{P}_c \left[1 + \left(\frac{P_0}{\tilde{P}_c} \right)^2 \langle \delta^2 \rangle \right] \quad (26)$$

and

$$\left(\frac{\partial E_c^z}{\partial P} \right)_{P=\tilde{P}_c} = \frac{\tilde{J} z}{N \tilde{Y}} \left[1 - \left(\frac{P_0}{\tilde{P}_c} \right)^2 \langle \delta^2 \rangle + \left(\frac{P_0}{\tilde{P}_c} \right)^2 \tilde{P}_c \left(\frac{\partial \langle \delta^2 \rangle}{\partial P} \right)_{P=\tilde{P}_c} \right]. \quad (27)$$

In the case of molecular field approximation the condition (26) takes its form given by Eq (24), while the condition (27) can be derived by substituting (26) and (27) into the derivative of Eq (23) with respect to P. We have

$$\frac{\left(1 + \left(\frac{P_0}{\tilde{P}_c} \right)^2 \langle \delta^2 \rangle \right) \left(1 + \left(\frac{\tilde{J} z}{4\Omega} \right)^2 \left(\frac{P_0}{\tilde{P}_c} \right)^2 \left(1 + \left(\frac{P_0}{\tilde{P}_c} \right)^2 \langle \delta^2 \rangle \right)^2 \right)}{\left[1 + \left(\frac{P_0}{\tilde{P}_c} \right)^2 \langle \delta^2 \rangle + \left(\frac{P_0}{\tilde{P}_c} \right)^2 \tilde{P}_c \left(\frac{\partial \langle \delta^2 \rangle}{\partial P} \right)_{P=\tilde{P}_c} \right]} = 1 + \frac{2 \left(\frac{\tilde{J} z}{4\Omega} \right)^2 \left(\frac{P_0}{\tilde{P}_c} \right)^2 \left(1 + \left(\frac{P_0}{\tilde{P}_c} \right)^2 \langle \delta^2 \rangle \right)^2 \operatorname{Arth} \frac{\sqrt{1 + \left(\frac{\tilde{J} z}{4\Omega} \right)^2 \left(\frac{P_0}{\tilde{P}_c} \right)^2 \left(1 + \left(\frac{P_0}{\tilde{P}_c} \right)^2 \langle \delta^2 \rangle \right)^2}}{\frac{\tilde{J} z}{4\Omega} \left(1 + \left(\frac{P_0}{\tilde{P}_c} \right)^2 \langle \delta^2 \rangle \right)}}{\operatorname{sh} \left[2 \operatorname{Arth} \left(\frac{\sqrt{1 + \left(\frac{\tilde{J} z}{4\Omega} \right)^2 \left(\frac{P_0}{\tilde{P}_c} \right)^2 \left(1 + \left(\frac{P_0}{\tilde{P}_c} \right)^2 \langle \delta^2 \rangle \right)^2}}{\frac{\tilde{J} z}{4\Omega} \left(1 + \left(\frac{P_0}{\tilde{P}_c} \right)^2 \langle \delta^2 \rangle \right)} \right) \right]} \quad (28).$$

Eq (28) determines the value of spontaneous polarization P_c/P_0 at \tilde{T}_c . Its solution depends on the value of $\langle \delta^2 \rangle$ and its derivative with respect to P. Because of the fact that $\langle \delta^2 \rangle$ is an involved function of P and T, Eq (28), as well as Eq (23), is transcendental with respect to P and T. In

order to estimate the shift of phase transition temperature due to fluctuations we can treat $\langle \delta^2 \rangle$ as a number belonging to the interval $(0, \frac{1}{3})$ (see formula (22)). The derivative $\partial \langle \delta^2 \rangle / \partial P$ can be calculated from the asymptotic form of $\langle \delta^2 \rangle$ given by (22). In this case an analysis of Eq (28) shows that the positive solution for P_c/P_0 can belong to the interval $(1/2, 1)$. Taking into account the values of P_c/P_0 from this interval and applying the relation (22) between spontaneous polarization and mean square fluctuation, which should be fulfilled close to the phase transition temperature we can evaluate the shift of T_c , for instance, $\tilde{T}_c = 1.04 T_c$ for $\langle \delta^2 \rangle = 0.01$ and $\tilde{T}_c = 1.4 T_c$ for $\langle \delta^2 \rangle = 0.08$ which corresponds to $P_c = 1/2 P_0$.

VI. Conclusions

The aim of our paper has been to show how inhomogeneities due to spontaneous polarization fluctuations influence on equation of state for ferroelectrics. As we can see the fluctuations play an important role at the vicinity of phase transition point. In particular, the fluctuation shifts the phase transition temperature while the spontaneous polarization vanishes for temperature tending to infinity. The existence of the tail of polarization is then explained in natural way. More detailed analysis of the problem enables us to deduce the possibility of temperature hysteresis of the spontaneous polarization in the region of phase transition.

The obtained results show that the phase transition ferroelectrics is of diffuse character which was predicted in another way [4] too. The present considerations suggest that the nature of diffuse phase transition is justified, in the light of physical models for thermodynamic systems corresponding to the granular properties of matter [1], which are fully confirmed by experiments.

ФЛУКТУАЦИИ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

Резюме

Рассматривается влияние неоднородности спонтанной поляризации на уравнение состояния сегнетоэлектрического кристалла. Однородная система описывается с помощью модели псевдоспина для сегнетоэлектрического фазового перехода типа порядок-беспорядок. Эта модель является основой для получения уравнения состояния с учетом флуктуаций спонтанной поляризации. В результате получается изменение температурной зависимости спонтанной поляризации и смещение температуры фазового перехода.

References

1. Smoluchowski M. Molekular-kinetische Theorie der Opaleszenz von Gasen im kritischen Zustande, sowie einiger verwandter Erscheinungen. - Ann.Physik, 1908, vol.25, No.2, p.205-226.
2. Mrygonь B. Influence of density fluctuations on the equation of state. - J. of Statist. Phys., 1974, vol. 10, No.6, p.471-484.
3. Mrygonь B. Fluctuations and the magnetic equation of state. - Czechosl. J. of Phys., 1978, vol. B 28, p.696-704.
4. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. Рига, Зинатне, 1972. 311 с.
5. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М., Наука, 1971. 415 с.
6. Novakovič L. The pseudo-spin method in magnetism and ferroelectricity. New York, Pergamon, 1975.

Б.Н.Ролов, Л.Валента, В.Э.Куркевич

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

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ УЧЕТА ВЛИЯНИЯ ФЛУКТУАЦИЙ
КОНЦЕНТРАЦИЙ НА РАЗМЫТИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
В ФЕРРОМАГНИТНЫХ СПЛАВАХ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

I. Введение

Обширные исследования характера фазовых переходов в конденсированных системах весьма убедительно показывают, что кроме уже ранее известных точечных фазовых переходов имеются также так называемые размытые фазовые переходы (РФП). Последние характерны тем, что процесс фазового перехода растянут в некотором интервале температур или других переменных. В настоящее время есть определенное основание считать, что реальные фазовые переходы всегда представляются в виде РФТ. В сопоставление с этим точечные фазовые переходы соответствуют идеализированным модельным системам. Следовательно, физика РФТ есть физика реальных фазовых переходов в системах самого различного типа, особенно в твердых телах. По этой причине вполне понятно, что за последние годы интерес к РФТ существенно возрос и эта область стала важной частью физики твердого тела.

В теории РФП имеется ряд специфических задач по сравнению с теорией точечных ФП. К таким относятся: 1) выяснение причин, вызывающих появление РФП, 2) расчет или оценка интервала размытия фазового перехода конкретной физической системы, 3) расчет поведения основных физических характеристик системы. Центральным вопросом теории РФП несомненно является выяснение причин их появления. В настоящее время установлено, что основными общими причинами, приводящими к РФП, являются /1/: 1) крупномасштабная неоднородность физической системы, 2) флуктуации физических величин, характе-

ризующих состояние системы в области фазового перехода, 3) влияние различных внутренних и внешних полей, 4) поверхностные эффекты (фазовые переходы в небольших частицах, нитевидных кристаллах и тонких пленках). В конкретных случаях естественно не все вышеуказанные причины проявляются достаточно эффективно: Это часто приводит к тому, что в ряде случаев достаточно учесть только главную причину. Для выделения доминирующей причины однако необходимо иметь представление о роли других причин. Это приводит к тому, что общее решение проблемы РФП должно обязательно быть комплексным, с учетом всех причин. К сожалению, в настоящее время это не удается сделать ни для одной конкретной системы. Поэтому целесообразно провести анализ влияния отдельных причин. РФП весьма часто проявляются в сплавах и твердых растворах с ферромагнитной или сегнетоэлектрической подсистемой, в которых важную роль играют концентрации компонентов и их флуктуации.

В предлагаемой работе рассматривается влияние флуктуации концентрации компонентов на характер фазового перехода в ферромагнитных сплавах и сегнетоэлектрических твердых растворах.

2. Ферромагнитный сплав

Флуктуация концентрации компонентов в ферромагнитных сплавах приводит к тому, что ферромагнитный фазовый переход происходит не при одной температуре, а в некотором интервале температур, образующих область Кюри или РФП. Размытость фазового перехода, обусловленная флуктуациями концентрации, особенно отчетливо проявляется в сплавах после их отливки, а также в сплавах, одна из компонент которых неферромагнитна (явление ликвации). Различные примеси в реальных сплавах (углерод, сера, кислород, водород и др.), неравномерно распределяясь в решетке, также приводят к размытию.

Элементарный расчет "хвостов" намагниченности, носящий в основном иллюстративный характер, заключается в следующем /2,3/. Пусть сплав условно состоит из участков, которые от-

личаются друг от друга концентрацией и поэтому имеют несколько различные точки Кюри. Естественно предположить, что наибольшая часть объема приходится на ту часть системы, состав которой соответствует среднему составу сплава. Обозначим температуру Кюри этого объема через T_0 . Объемы участков образцов, точки Кюри которых θ отличаются от T_0 , будут тем меньше, чем больше разность $\theta - T$. Приближенно можно принять, что наиболее вероятным распределением $d\omega$, участков образца с различными температурами Кюри, будет распределение Гаусса:

$$d\omega(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\theta^2}{2V^2}} d\theta, \quad (1)$$

где $\theta = \theta - T_0$. Величина V характеризует эффект размытия ферромагнитного фазового перехода, т.е. РФП.

Согласно теории Ландау для ферромагнетиков локальная намагниченность $M^2 = M^2(\theta, \tau) = C(\theta - \tau)$, где $\tau = T - T_0 \leq \theta$, а C — постоянная, связанная с коэффициентами разложения термодинамического потенциала. Температурная зависимость полной спонтанной намагниченности неоднородного сплава с учетом флуктуаций состава может быть представлена в виде

$$M^2(\tau) = \int M^2(\theta, \tau) d\omega(\theta) = \frac{C\tau}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\tau^2}{2V^2}} \left[1 \pm \frac{\tau}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{|\tau/V|} e^{-\frac{v^2}{2}} dv \right], \quad (2)$$

где знак "+" в сплавах соответствует случаю $\tau < 0$, а знак "-" описывает РФП при $\tau > 0$. В случае $V = 0$ (случай идеального, однородного ферромагнетика) для намагниченности $M^2(T)$, получаем параболическую зависимость от температуры в соответствии с термодинамической теорией. При $V \neq 0$ кривая $M(T)$, начиная с некоторой температуры, проходит выше кривой, соответствующей идеально однородному ферромагнетика, и потом постепенно приближается к оси температур. С увеличением V , т.е. с увеличением степени размытия, отклонения увеличиваются; при $T = T_0$, чему соответствует $\tau = 0$, согласно (2) имеем $M(0) = C\sqrt{2\pi}^{-1/2}$

Если известно температурное поведение спонтанной намагниченности в области фазового перехода, то это позволяет определить все остальные физические характеристики и свойства ферромагнитного сплава, используя хорошо известные термодинамические соотношения. Таким образом, можно получить результаты, которые качественно согласуются с экспериментальными данными /2,3/.

Хотя вышеизложенный метод позволяет понять принцип образования РФП в ферромагнитных сплавах, неясными остаются некоторые вопросы энергетических соображений неоднородности состояния. Более точный метод был изложен в работах /4,5/ для объяснения РФП в ферромагнитных сплавах $36Ni_{64}Fe_{36}$ и $Ni-Cu$. Сущность метода заключается в следующем. Для конкретности рассмотрим сплав $Ni-Cu$. Вследствие флуктуаций концентрации намагниченность становится функцией пространственных координат, т.е. $\vec{M} = \vec{M}(\vec{r})$. Функция $\vec{M}(\vec{r})$ отражает пространственное распределение флуктуации концентраций. Термодинамический потенциал системы Φ является функционалом от $\vec{M}(\vec{r})$:

$$\Phi = \int \varphi [\vec{M}(\vec{r})] dV, \quad (3)$$

где $\varphi [\vec{M}(\vec{r})]$ - плотность термодинамического потенциала. Общее выражение для $\varphi [\vec{M}(\vec{r})]$ в случае ферромагнетика может быть представлено в виде

$$\varphi [\vec{M}(\vec{r})] = W_{об} + W_a + W_d + W_e + W_{тн}, \quad (4)$$

где $W_{об}$ - обменная энергия, W_a - энергия анизотропии, W_d - энергия размагничивания, W_e - энергия во внешнем магнитном поле, $W_{тн}$ - энергия магнетострикции. Все эти составляющие зависят от $\vec{M}(\vec{r})$. Отдельные слагаемые в (4) выражаются следующим образом:

$$W_{об} = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \alpha_{ik}(\vec{r}) \frac{\partial \vec{M}(\vec{r})}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial \vec{M}(\vec{r})}{\partial x_k} + f(M^2(\vec{r})), \quad (5)$$

$$W_d = K_A (M_1^2 M_2^2 + M_2^2 M_3^2 + M_3^2 M_1^2), \quad (6)$$

$$w_d = -\frac{1}{2} \mu \vec{M}(\vec{r}) \vec{H}^{(m)}(\vec{r}), \quad (7)$$

$$w_e = -\mu \vec{M}(\vec{r}) \vec{H}^{(e)}, \quad (8)$$

$$w_{ms} = -\frac{3\sigma_n}{2} [\lambda_{100} (M_1^2 \rho_1^2 + M_2^2 \rho_2^2 + M_3^2 \rho_3^2) + 2\lambda_{111} (M_1 M_2 \rho_1 \rho_2 + M_2 M_3 \rho_2 \rho_3 + M_3 M_1 \rho_3 \rho_1)]. \quad (9)$$

В формулах (5) по (9) использованы обозначения: α_{ik} - коэффициенты, характеризующие обменную энергию, $\vec{r} = \vec{r}(x, y, z)$ - радиус-вектор, $\vec{M} = \vec{M}(M_1, M_2, M_3)$ - вектор спонтанной намагниченности, $f(\vec{M}(\vec{r}))$ - функция модуля намагниченности, характеризующая объемную энергию, K_A - постоянная анизотропии, μ - магнитная проницаемость, $\vec{H}^{(w)}(\vec{r})$ - напряженность размагничивающего поля, $\vec{H}^{(e)}$ - напряженность внешнего магнитного поля, ρ_i ($i = 1, 2, 3$) - косинусы, характеризующие направление спонтанной намагниченности по отношению к кристаллографическим осям, λ_{100} , λ_{111} - коэффициенты магнетострикции, σ_n - внешние напряжения. Объемную составляющую $f(M^2(\vec{r}))$ для ферромагнитного сплава можно выразить в модифицированной форме разложения Ландау, аналогично тому, как это было предложено для сегнетоэлектрических твердых растворов с фазовым переходом второго рода

$$f(M^2(\vec{r})) = \varphi_0 + \alpha(p, T, x) M^2 + \frac{1}{2} \beta(p, T, x) M^4, \quad (10)$$

где α и β - коэффициенты разложения, зависящие от давления p , температуры T и концентрации x , φ_0 - плотность термодинамического потенциала неупорядоченного (парамагнитного) состояния.

Подставляя в формулу (3) выражения (4) и (10), получаем:

$$\varphi = \varphi_0 + \int \left[\sum_{i,k} \tilde{\beta}_{ik}(\vec{r}) M_i(\vec{r}) M_k(\vec{r}) + \sum_{i,k} \delta_{ik}(\vec{r}) M_i^2(\vec{r}) M_k^2(\vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_{i,k} \alpha_{ik}(\vec{r}) \frac{\partial \vec{M}(\vec{r})}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial \vec{M}(\vec{r})}{\partial x_k} - \mu \vec{M}(\vec{r}) \cdot (\vec{H}^{(e)}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \vec{H}^{(w)}(\vec{r})) \right] dV, \quad (11)$$

где

$$\tilde{\beta}_{ik} = \begin{pmatrix} -\frac{3}{2} \sigma_n \lambda_{100} \rho_1^2 + \alpha_1 & -\frac{3}{2} \sigma_n \lambda_{111} \rho_1 \rho_2 & \frac{3}{2} \sigma_n \lambda_{111} \rho_1 \rho_3 \\ -\frac{3}{2} \sigma_n \lambda_{111} \rho_1 \rho_2 & -\frac{3}{2} \sigma_n \lambda_{100} \rho_2^2 + \alpha_1 & -\frac{3}{2} \sigma_n \lambda_{111} \rho_2 \rho_3 \\ -\frac{3}{2} \sigma_n \lambda_{111} \rho_3 \rho_1 & -\frac{3}{2} \sigma_n \lambda_{111} \rho_3 \rho_2 & -\frac{3}{2} \sigma_n \lambda_{100} \rho_3^2 + \alpha_1 \end{pmatrix}, \quad (12)$$

$$\delta_{ik} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \beta & \frac{1}{2} K_A & \frac{1}{2} K_A \\ \frac{1}{2} K_A & \frac{1}{2} \beta & \frac{1}{2} K_A \\ \frac{1}{2} K_A & \frac{1}{2} K_A & \frac{1}{2} \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_2 \\ \gamma_2 & \gamma_1 & \gamma_2 \\ \gamma_2 & \gamma_2 & \gamma_1 \end{pmatrix}. \quad (13)$$

Вычисляя энергию размагничивания в случае ферромагнитного сплава Ni-Cu, что в общем случае представляет самостоятельную, весьма сложную математическую задачу, и пренебрегая энергией магнетострикции, вместо выражения (II) имеем

$$\Phi = \Phi_0 + \int \left(\sum_{i,k} \beta_{ik}(\vec{r}) M_i(\vec{r}) M_k(\vec{r}) + \sum_{i,k} \gamma_{ik}(\vec{r}) M_i^2(\vec{r}) M_k^2(\vec{r}) - \sum_{i,k} \alpha(\vec{r}) \frac{\partial M(\vec{r})}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial M(\vec{r})}{\partial x_k} - \mu \vec{M}(\vec{r}) \vec{H}^{(e)} \right) dV, \quad (14)$$

где

$$\beta_{ik}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \beta_1(\vec{r}) & 0 & 0 \\ 0 & \beta_1(\vec{r}) & 0 \\ 0 & 0 & \beta_1(\vec{r}) \end{pmatrix}, \quad \beta_1(\vec{r}) = \alpha - \frac{2}{3} \pi + \kappa V. \quad (15)$$

Величина κ есть постоянная, а V - характеризует дисперсию распределения (1).

Равновесному состоянию системы соответствует распределение флуктуаций концентраций, обеспечивающее минимум полного термодинамического потенциала, т.е. $\delta\Phi = 0$. В нашем случае

$$\Phi = \Phi_0 + \int_V \varphi \left(\vec{M}, \frac{\partial \vec{M}}{\partial x_1}, \frac{\partial \vec{M}}{\partial x_2}, \frac{\partial \vec{M}}{\partial x_3} \right) dV \quad (16)$$

и

$$\delta\varphi = \int \left[\frac{\partial\varphi}{\partial M_j} \delta M_j + \sum_k \frac{\partial\varphi}{\partial M_j^k} \delta M_j^k \right] dV, \quad (17)$$

где

$$M_j^k = \frac{\partial M_j}{\partial x_k}$$

Используем преобразования:

$$\int_V \sum_k \frac{\partial\varphi}{\partial M_j^k} \delta M_j^k dV = \int_V \sum_k \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{\partial\varphi}{\partial M_j^k} \delta M_j \right) dV - \int_V \left(\sum_k \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial\varphi}{\partial M_j^k} \delta M_j \right) dV, \quad (18)$$

$$\int_V \sum_k \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{\partial\varphi}{\partial M_j^k} \delta M_j \right) dV = \int_S \sum_k n_k \frac{\partial\varphi}{\partial M_j^k} \delta_s M_j, \quad (19)$$

где n_k - составляющие нормали к поверхности, а $\delta_s M_j$ - вариация намагниченности на поверхности. Чтобы интеграл (19) равнялся нулю при любой вариации $\delta_s M_j$, необходимо выполнение граничного условия

$$\sum_k n_k \left[\sum_i \alpha_{ki} \frac{\partial M_j}{\partial x_i} \right] = 0 \quad (20)$$

для любого j . Учитывая выражение (17) с учетом преобразований (18), (19) и условия (20), получаем уравнение Эйлера

$$\beta_1 M_i + 2\gamma_1 (M_i)^3 + 2\gamma_2 M_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^3 M_j^2 - \mu H_i^{(e)} - \frac{1}{2} \sum_{j,k} \left[\alpha_{jk} \frac{\partial^2 M_i}{\partial x_k \partial x_j} - \frac{\partial \alpha_{jk}}{\partial x_j} \frac{\partial M_i}{\partial x_k} \right] = 0. \quad (21)$$

Уравнение (21) позволяет в принципе найти распределение намагниченности, обеспечивающее минимум термодинамического потенциала. Однако в общем виде уравнение (21) практически не удается решить. Это можно сделать только путем дополнительных предположений, часто руководствуясь физическими особенностями данной группы веществ или даже отдельных конкретных веществ.

Математические трудности, как видно из уравнения (21), вызваны присутствием градиентных членов обменной энергии. К сожалению, в настоящее время отсутствуют убедительные доказательства возможности пренебрежения этими градиентными членами. Однако, если исходить из сильно упрощенных численных оценок, как это сделано в /4,5/ для ферромагнитного сплава Ni-Cu, тогда в случае отсутствия внешнего магнитного поля на основе (21) получаем:

$$\begin{aligned} \beta_1 M_1 + 2\gamma_1 M_1^3 + 2\gamma_2 M_1 (M_2^2 + M_3^2) &= 0, \\ \beta_1 M_2 + 2\gamma_1 M_2^3 + 2\gamma_2 M_2 (M_1^2 + M_3^2) &= 0, \\ \beta_1 M_3 + 2\gamma_1 M_3^3 + 2\gamma_2 M_3 (M_1^2 + M_2^2) &= 0. \end{aligned} \quad (22)$$

Коэффициенты β_1 , γ_1 и γ_2 в общем случае являются функциями давления, температуры и концентрации. Система (22) имеет четыре решения: одно решение $M_1 = M_2 = M_3 = 0$ для парамагнитной фазы и три решения: а) $M_1 = M_2 = 0$, $M_3 \neq 0$; б) $M_1 = 0$, $M_2 \neq 0$, $M_3 \neq 0$; в) $M_1 \neq 0$, $M_2 \neq 0$, $M_3 \neq 0$ - для ферромагнитной фазы. Последние три решения соответствуют различным ориентациям вектора намагниченности по отношению к кристаллографическим осям.

В общем случае можно предположить, что для бесконечной системы без учета поверхностных эффектов, градиентные члены от намагниченности дают малый вклад, если в распределении концентрации не наблюдаются существенные градиенты. В этом случае существенными могут быть только небольшие флуктуации концентрации, а их распределение можно считать гауссовским типа (1), где в этом случае следует заменить определение $\psi = \theta - T_0$ на $\psi = \tilde{x} - x$ (\tilde{x} - локальная концентрация, x - средняя концентрация по системе). Естественно, что величины ψ в обоих распределениях имеют разные численные значения, однако формально аналитически оба распределения имеют эквивалентную форму. Эта эквивалентность позволяет сразу написать среднюю намагниченность ферромагнитного сплава по аналогии с формулой (2)

$$M^2(T) = \int M^2(x, T) dw(\psi). \quad (23)$$

В этом случае $M^2(x, \zeta)$ могут быть найдены из системы (22). Интегрирование следует провести по допустимым концентрациям, учитывая их малость в соответствии с гауссовским распределением. Используя изложенную методику, в работах /3-5/ было получено хорошее описание экспериментальных данных в случае ферромагнитных сплавов Ni-Cu и 36Ni64Fe. Так, например, намагниченность имеет выраженный хвост, зависящий от величины V , т.е. дисперсии распределения флуктуации концентрации. Отсюда следует влияние на все остальные физические свойства.

3. Сегнетоэлектрический твердый раствор

Между сегнетоэлектриками и ферромагнетиками имеется много общего. Ферромагнетик описывается векторным полем намагниченности $\vec{M}(\vec{r})$, а для сегнетоэлектрика аналогичную роль играет векторное поле поляризации $\vec{P}(\vec{r})$. В обоих случаях существует определенное взаимодействие векторного поля с кристаллической решеткой, которое можно представить в виде энергии анизотропии. В сегнетоэлектриках оно очень велико, особенно в одноосных кристаллах. Причина здесь заключается в сильной анизотропии взаимодействия между ионами кристаллической решетки. В обоих случаях существует также взаимодействие между соответствующим векторным полем и упругими деформациями решетки. Возникающая спонтанная деформация в сегнетоэлектриках на несколько порядков больше, чем магнестрикция в ферромагнетиках. Причина здесь в том, что в сегнетоэлектриках во взаимодействии с искажениями решетки входят не только квадратичные члены по поляризации (электрострикция), но в определенных кристаллах и линейные члены (пьезоэлектрический эффект).

Вследствие вышеуказанного, учет флуктуации концентрации в сегнетоэлектриках во многом математически эквивалентен случаю ферромагнетика. Разница в основном состоит в значениях и порядке величины членов, входящих в плотность энергии, и в числе конфигурационных переменных, необходимых для полного описания. Роль обменной энергии в сегнетоэлектриках играет энергия корреляции, которая обычно, как и обменная энергия,

является положительно определенной формой пространственных производных от поляризации. К сожалению, физическая природа корреляционной энергии не до конца ясна. Некоторые авторы /6-8/ выводят энергию корреляции из электрического дипольного взаимодействия на основе более или менее качественных соображений. В работе /9/ константа δ , стоящая перед квадратом градиента поляризации в корреляционной энергии, интерпретируется не как вклад от дипольного взаимодействия, а феноменологически — как вид обменного взаимодействия. Согласно оценке работы /9/, произведение δa^2 (a — постоянная решетки) должно по порядку величины совпадать с энергией упорядочения сегнетоэлектрика. К сожалению, в этой работе не было дано никаких обоснований правильности таких оценок.

Из вышеуказанного следует, что задачу в случае сегнетоэлектрических твердых растворов с учетом флуктуаций концентрации компонент можно решать аналогично ферромагнитному случаю. Вместо формул (3) и (4) имеем

$$\Phi = \int \varphi [\vec{P}(\vec{r})] dV, \quad (24)$$

$$\varphi [\vec{P}(\vec{r})] = W_{\text{корр}} + W_{0\delta} + W_a + W_d + W_e + W_{es} + W_p, \quad (25)$$

где $W_{\text{корр}}$ — корреляционная энергия, $W_{0\delta}$ — объемная энергия, W_a — энергия анизотропии, W_d — энергия депольризации, W_e — энергия во внешнем электрическом поле, W_{es} — энергия электрострикции, W_p — энергия, связанная с пьезоэффектом. Последнее слагаемое характерно для сегнетоэлектриков. В настоящее время расчеты удается провести только при пренебрежении составляющих $W_{\text{корр}}$, W_{es} и W_p . Тогда система уравнений для нахождения равновесных значений поляризации в случае фазового перехода второго рода вполне совпадает с системой (22).

В случае сегнетоэлектриков с фазовым переходом второго рода

$$W_{\text{корр}} = \frac{i}{2} \sum A_{ik}(\vec{r}) \frac{\partial \vec{P}(\vec{r})}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial \vec{P}(\vec{r})}{\partial x_k}, \quad (26)$$

$$W_{об} = \varphi_0 + \alpha(p, T, x) P^2 + \frac{1}{2} \beta(p, T, x) P^4, \quad (27)$$

$$W_a = B(P_1^2 P_2^2 + P_2^2 P_3^2 + P_3^2 P_1^2), \quad (28)$$

$$W_d = -\frac{1}{2} \varepsilon \vec{P}(\vec{r}) \vec{E}^{(g)}, \quad (29)$$

$$W_e = -\varepsilon \vec{P}(\vec{r}) \vec{E}^{(e)}, \quad (30)$$

где A_{ik} - коэффициенты, характеризующие корреляционную энергию, $\vec{P} = \vec{P}(P_1, P_2, P_3)$ - вектор спонтанной поляризации, $\vec{r} = \vec{r}(x, y, z)$ - радиус-вектор, ε - диэлектрическая проницаемость, $\vec{E}^{(g)}(\vec{r})$ - напряженность деполаризующего поля, $\vec{E}^{(e)}(\vec{r})$ - напряженность внешнего электрического поля. Объемная часть плотности энергии, представленная в виде формулы (27), для сегнетоэлектрических твердых растворов исследована в работе /10/, где приводится подробный анализ влияния концентрации, давления и других факторов на характер фазового перехода.

В случае сегнетоэлектрического фазового перехода первого рода выражения (27) и (28) следует дополнить членами, содержащими шестую степень поляризации,

$$W_{об} = \varphi_0 + \alpha(p, T, x) P^2 + \frac{1}{2} \beta(p, T, x) P^4 + \frac{1}{3} \gamma(p, T, x) P^6, \quad (31)$$

$$W_a = B(P_1^2 P_2^2 + P_2^2 P_3^2 + P_3^2 P_1^2). \quad (32)$$

Аналогичное обобщение возможно провести и в формулах (5), (6) и (9) в случае ферромагнитного фазового перехода первого рода, которые теперь интенсивно исследуются /11/.

В случае пренебрежения корреляционной энергией, для оценки которой в сегнетоэлектрических материалах в настоящее время отсутствуют разумные оценки, задача исследования функционала (24) полностью эквивалентна нахождению минимума плотности термодинамического потенциала (25). Это существенно упрощает задачу, поскольку варьирование интеграла (24) и анализ уравнений Эйлера с граничными условиями заменяется решением простых алгебраических уравнений.

Далее остановимся еще на упрощенном описании флуктуации концентрации примеси в сегнетоэлектрических бинарных растворах весьма важной и большой группы сегнетоэлектриков со структурой перовскита.

Предполагается статистическое распределение ионов разного сорта в одинаковых кристаллографических положениях. Учитывая /3,10/, функцию распределения (1) можно представить в виде

$$\alpha w(\psi) = \text{const} e^{-\frac{n\psi^2}{2x(1-x)}} d\psi, \quad (33)$$

где x — средняя концентрации примеси по всему кристаллу, ψ — локальная концентрация, отсчитываемая от средней концентрации примеси кристалла, n — число "молекул" в области Келлига. Локальная концентрация примеси под влиянием флуктуации состава может изменяться от нуля до единицы или в нашей системе отсчета — от $-x$ до $1-x$. Учитывая явный вид (33), границы изменения концентрации примеси можно заменить от $-x$ до x в случае $x \leq 1/2$. Для случая $x > 1/2$ необходимо заменить x на $1-x$. Тогда из условия нормировки получим

$$\text{const} = \frac{1}{2 \sqrt{\frac{x(1-x)}{n}} \pi \left(\sqrt{\frac{x}{1-x}} n \right)}, \quad \Phi(x) = \int_0^x \frac{t^2}{2} dt, \quad (34)$$

где $\Phi(x)$ — интеграл ошибок.

В случае сегнетоэлектрического фазового перехода второго рода с учетом /10/ для усредненной спонтанной поляризации имеем

$$P^2(\tau) = -\frac{\text{const}}{\beta} \int_{\tau/a}^x \alpha'_0 (\tau - \alpha\psi) e^{-\frac{n\psi^2}{2x(1-x)}} d\psi, \quad (35)$$

где α'_0 , β и α — постоянные. Температура τ также как в случае формулы (2), отсчитывается от средней температуры фазового перехода кристалла. Постоянная α характеризует скорость изменения температуры фазового перехода под влиянием концентрации примеси. Предполагается, что $(\tau) \ll \alpha x$, т.е. температура кристалла находится в интервале флуктуации

температуры фазового перехода. Тогда из (35), вводя условную температуру $t = \tau/\alpha$, в приведенном виде имеем:

$$\overline{p^2(t)} = \frac{\alpha'_0 \alpha}{2\beta \Phi(\sqrt{\frac{x\eta}{1-x}})} \left\{ \sqrt{\frac{x(1-x)}{\eta}} \left[\exp\left(-\frac{t^2 \eta}{2x(1-x)}\right) - \exp\left(-\frac{x\eta}{2(1-x)}\right) \right] - t \left[\Phi\left(\sqrt{\frac{x\eta}{1-x}}\right) - \operatorname{sign} t \Phi\left(t \sqrt{\frac{\eta}{x(1-x)}}\right) \right] \right\}. \quad (36)$$

В случае предельного перехода на чистую первую или вторую компоненту бинарного раствора из (36) имеем

$$\overline{p^2(\tau)} = -\frac{\alpha'_0}{\beta} \alpha t, \quad (37)$$

т.е. размытие отсутствует. В точке макроскопического фазового перехода имеем

$$\overline{p^2(0)} = \frac{\alpha'_0 \alpha}{2\beta \Phi(\sqrt{\frac{x\eta}{1-x}})} \sqrt{\frac{x(1-x)}{\eta}} \left[1 - \exp\left(-\frac{x\eta}{2(1-x)}\right) \right]. \quad (38)$$

Выражение (36) позволяет ввести размытие как интервал температур, в котором квадрат поляризации меняется от значения, принимаемого в точке фазового перехода второго рода до нуля. Тогда $\Delta t = x$ и в общем случае, ограничиваясь точностью δ , имеем

$$\Delta t(x) = \sqrt{-\ln \left[\delta + \exp\left(-\frac{x\eta}{1-x}\right) \right] 2x(1-x) \frac{1}{\eta}}, \quad (39)$$

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

Согласно экспериментальным данным, величина α колеблется в достаточно широких пределах. В случае, если $\eta > 20 \frac{1-x}{x}$, выражение (38) после введения нового переменного

$T = \sqrt{\eta} t$ преобразуется к виду

$$\overline{p^2(\tau)} = \frac{\alpha'_0 \alpha}{\beta \sqrt{2\pi\eta}} \left\{ \sqrt{x(1-x)} \exp\left(-\frac{T^2}{2x(1-x)}\right) - T \left[\sqrt{\frac{\pi}{2}} - \operatorname{sign} T \Phi\left(\frac{T}{\sqrt{x(1-x)}}\right) \right] \right\}. \quad (40)$$

Следовательно, для достаточно больших η величина квадрата спонтанной поляризации может быть записана в приведенном виде не только относительно величины α , но и относительно числа η . Тогда индивидуальные свойства конкретного твер-

дого раствора проявляется лишь во множителе перед фигурными скобками. В точке фазового перехода-

$$\overline{\rho^2(0)} = \frac{\alpha'_0 a}{\rho} \sqrt{\frac{x(1-x)}{2\pi\eta}} \quad (41)$$

В случае, если кристалл находится при температуре, которая выходит за границы температуры фазового перехода, то для поляризации получим соотношение (37), что в совокупности с выражением (41) позволяет определить

$$\eta = \left(\frac{\overline{\rho^2(t)}}{\overline{\rho^2(0)}} \right)^2 \frac{x(1-x)}{2\pi t^2}, \quad (42)$$

где $|t| \geq x$. Следовательно, из кривой квадрата поляризации можно в принципе определить η , т.е. объем области Кендига. Как видно, упрощенный метод учета флуктуаций концентраций позволяет получить весьма интересную и ценную информацию.

Расчеты усложняются, если рассматривать сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода, где необходимо учесть более высокие члены разложения в термодинамическом потенциале. Как было показано /10/, усредненная спонтанная поляризация в этом случае может быть представлена в виде

$$\overline{\rho^2(t, x)} = D_0 \Psi_0(t, x) + D_1 \Psi_1(t, x) + D_2 \Psi_2(t, x), \quad (43)$$

где

$$D_0 = \rho_0^2 + \rho_1^2 x + \rho_2^2 x^2, \quad D_1 = \rho_1^2 + 2\rho_2^2 x, \quad D_2 = \rho_2^2, \quad (44)$$

$$\Psi_0(t, x) = \frac{1}{2\Phi\left(\sqrt{\frac{x\eta}{1-x}}\right)} \left[\Phi\left(\sqrt{\frac{x\eta}{1-x}}\right) - \operatorname{sign} t \Phi\left(\frac{t\sqrt{\eta}}{\sqrt{x(1-x)}}\right) \right], \quad (45)$$

$$\Psi_1(t, x) = \frac{\sqrt{\frac{x(1-x)}{\eta}}}{2\Phi\left(\sqrt{\frac{x\eta}{1-x}}\right)} \left[\exp\left(-\frac{\eta t^2}{2x(1-x)}\right) - \exp\left(-\frac{x\eta}{2(1-x)}\right) \right], \quad (46)$$

$$\Psi_2(t, x) = \frac{x(1-x)}{\eta} \Psi_0(t, x) + \frac{\sqrt{\frac{x(1-x)}{\eta}}}{2\Phi\left(\sqrt{\frac{x\eta}{1-x}}\right)} \left[t \exp\left(-\frac{\eta t^2}{2x(1-x)}\right) - x \exp\left(-\frac{\eta x}{2(1-x)}\right) \right]. \quad (47)$$

Кoeffициенты ρ_0^2 , ρ_1^2 и ρ_2^2 в общем случае зависят от T . В случае предельного перехода на чистое вещество ($x \rightarrow 0$) из (43) получаем обычное термодинамическое выражение для поляризации, так как $\Psi_0(t,0) = 1$, а $\Psi_1(t,0) = \Psi_2(t,0) = 0$.

Из вышеприведенных выражений (40) и (43) для спонтанной поляризации можно получить поведение всех остальных физических свойств в области фазового перехода /10/.

4. Сегнетоферромагнитные твердые растворы

Сегнетоферромагнетики представляют собой вещества, которые одновременно обладают сегнетоэлектрическими и ферромагнитными свойствами. Сегнетоферромагнитная фаза, обладающая определенной ориентацией электрических и магнитных моментов, состоит из двух подсистем - электрической и магнитной. Следовательно, сегнетоферромагнетик характеризует одновременно два параметра упорядочения - поляризация \vec{P} и намагниченность \vec{M} . Ввиду того, что электрическая и магнитная подсистемы в некоторой степени связаны между собой, то электрическими свойствами можно управлять магнитным полем, а магнитными свойствами - электрическим полем. Так как сегнетоферроэлектрики встречаются среди твердых растворов, то для правильного объяснения свойств этих материалов вблизи фазового перехода необходимо учитывать флуктуации состава.

При строгой постановке, задача учета влияния флуктуации концентрации сводится к исследованию своеобразной суперпозиции двух предыдущих задач ферромагнитных сплавов и сегнетоэлектрических твердых растворов. Математически это отражается в необходимости исследования функционала

$$\Phi = \int \varphi [P(\vec{r}), \vec{M}(\vec{r})] dV, \quad (48)$$

где

$$\varphi [\vec{P}(\vec{r}), \vec{M}(\vec{r})] = \varphi [\vec{P}(\vec{r})] + \varphi [\vec{M}(\vec{r})] + \Psi(M, P), \quad (49)$$

с учетом выражений (4) и (25). В настоящее время эта проблема не решена ввиду отсутствия подробной информации о соответствующих постоянных, характеризующих вклад отдельных видов энергии, а также из-за математических трудностей.

В упрощенном варианте учета флуктуации концентрации предполагается гауссовское распределение концентраций типа (I) с величинами V_1 и V_2 отдельно для каждой подсистемы/3/. Тогда целесообразно рассматривать два предельных случая. В первом случае взаимодействие между подсистемами считается слабым и вместо распределения (I) имеем

$$dw(\vartheta_M^t, \vartheta_P^t) = w(\vartheta_M^t) w(\vartheta_P^t), \quad (50)$$

где индексы М и Р характеризуют ферромагнитную и сегнетоэлектрическую системы. Вводя $t = T - T_{0M} \approx T - T_{0P}$ (T_{0M}, T_{0P} - точки Кюри ферромагнитной и сегнетоэлектрической подсистемы соответственно, предполагается близость значений T_{0M} и T_{0P}), для усредненных значений имеем

$$P^2(t) = A Q^+(t, V_1) R^+(t, V_2), \quad t > 0, \quad (51)$$

$$P^2(t) = A Q^-(t, V_1) R^-(t, V_2), \quad t < 0, \quad (52)$$

$$M^2(t) = B Q^+(t, V_2) R^+(t, V_1) + C Q^+(t, V_1) R^+(t, V_2), \quad t > 0, \quad (53)$$

$$M^2(t) = B Q^-(t, V_2) R^-(t, V_1) + C Q^-(t, V_1) R^-(t, V_2), \quad t < 0, \quad (54)$$

где

$$Q^\pm(t, V) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{V}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{V^2}{2}\right) - t \left[1 \mp \Phi\left(\frac{\sqrt{2}}{V} |t|\right) \right] \right\}, \quad (55)$$

$$R^\pm(t, V) = \frac{1}{2} \left[1 \mp \Phi\left(\frac{\sqrt{2}}{V} |t|\right) \right]. \quad (56)$$

При $V_1 = V_2 = 0$ имеем обычные выражения для Р и М. Постоянные А, В и С связаны с разложением термодинамического потенциала сегнетоферромагнитного кристалла /3/.

Второй определенный случай имеет место, когда причины флуктуации в ферромагнитной и сегнетоэлектрической системах одни и те же, что соответствует жесткой связи между подсистемами. Предполагая, что $T_{0M} - T_{0P} = \Delta t$, имеем

$$P^2(t) = \frac{A}{2} \left\{ \frac{V}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{t^2}{2}\right) - t \left[1 \mp \Phi\left(\frac{\sqrt{2}}{V} |t|\right) \right] \right\}, \quad (57)$$

$$M^2(t) = \frac{B}{2} \left\{ \frac{V}{\sqrt{\pi}} \exp \left[-\frac{(t-\Delta t)^2}{V^2} \right] - (t-\Delta t) \left[1 + \Phi \left(\frac{\sqrt{2}}{V} (t-\Delta t) \right) \right] \right\} + \frac{C}{A} P^2(t). \quad (58)$$

5. В а к л ю ч е н и е

Из вышеизложенных соображений следует, что феноменологическое описание флуктуаций концентрации компонент позволяет качественно правильно объяснить поведение основных закономерностей в области фазового перехода. Однако следует отметить, что расчеты подобного типа могут быть практически проведены лишь в отсутствии градиентных членов. Учет влияния последних, по-видимому, является весьма актуальной задачей дальнейшего развития феноменологического рассмотрения влияния флуктуации.

Л и т е р а т у р а

1. Ролов Б.Н. Развитие фазовые переходы. Рига, Зинатне, 1972. 312 с.
2. Белов К.П. Магнитные превращения. М., Физматгиз, 1959. 260 с.
3. Ролов Б.Н. Физические свойства развитых фазовых переходов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1974. 176 с.
4. Chvoj Z. The temperature dependence of some thermodynamic quantities of ferromagnetic alloys in the region of magnetic phase transition. - Czechosl. J. Phys., 1978, vol. B28, No. 6, p. 663-674.
5. Chvoj Z. Některé vlastnosti ferromagnetických binárních slitin Ni-Cu v oblasti magnetického fázového přechodu, Kandidátska disertační práce. Matematicko-fyzikální fakulta Karlovy university, Praha, 1975. 121 p.

6. Merz W.J. Domain formation and domain wall motions in ferroelectric BaTiO_3 single crystals. - Phys.Rev., 1954, vol.95, No.3, p.690-698.
7. Mitsui T., Furuichi J. Domain structure of Rochelle salt and KH_2PO_4 . - Phys.Rev., 1953, vol.90, No.2, p.193-202.
8. Гинзбург В.Л. Несколько замечаний о фазовых переходах второго рода в микроскопической теории сегнетоэлектриков. - ФТТ, 1960, т.2, вып.9, с.2031-2043.
9. Хирнов В.А. К теории доменных стенок в сегнетоэлектриках. - ЖЭТФ, 1958, т.35, вып.5, с.1175-1180.
10. Ролов Б.Н., Юрневич В.Э. Термодинамика фазовых переходов в сегнетоактивных твердых растворах. Рига, Зинатне, 1978. 216 с.
- II. Вонсовский С.В. Магнетизм. М., Наука, 1971. 1032 с.

М. Марван , Я. Лангер , В. Э. Юркевич

Карлов Университет (Прага)

ЛГУ им. П. Стучки (Рига)

ВАРИАЦИОННЫЙ ПРИНЦИП ЭЛЕКТРОСТАТИКИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ С УЧЕТОМ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ

1. Введение

При анализе упорядоченных систем конечных размеров (тонкие пленки, нитевидные кристаллы, частицы сферической или эллипсоидальной формы) особого внимания заслуживает учет поверхностной энергии. В отдельных случаях её вклад в общий энергетический баланс не только сравним с объемной составляющей, но и превышает её. Анализ поведения такой системы в конечном итоге сводится к решению вариационной задачи по минимизации её энергии.

Частный случай этой задачи для сегнетоэлектрических частиц сферической формы при равномерном распределении параметра упорядочения (поляризации) по всему объему системы, а также случай сегнетоэлектрических тонких пленок был рассмотрен в рамках модифицированной теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира /1,2/. Здесь предполагалось, что поверхностная и объемная составляющие плотности энергии системы могут быть представлены в виде ряда по четным степеням поляризации. В несколько более общем виде проблема рассмотрена в работе /3/, однако здесь пренебрегается поверхностной составляющей энергии, а также предполагается, что объемная плотность энергии системы является постоянной величиной и не зависит от координаты.

Данная работа представляет собой обобщение работ /1+3/, когда аналитическое рассмотрение задачи проведено в общем виде, не конкретизируя общий вид объемной и поверхностной составляющих плотности энергии системы. В качестве независимого переменного выберем поляризацию системы. Кроме того,

в объемной плотности термодинамического потенциала системы учтем члены, содержащие пространственные градиенты поляризации системы. Принятые предположения дают возможность получить ряд физических следствий: а) материальное соотношение, определяющее основные закономерности поведения системы, будет содержать градиентные члены, определяющие пространственное распределение характеристик системы; б) граничные условия на поверхности системы (поверхностная энергия локализована на поверхности сегнетоэлектрика) являются условиями на границах двух диэлектриков в отличие от работы /3/, где рассмотрены условия на границе диэлектрик-проводник.

Для дальнейшего анализа предположим, что некоторая замкнутая поверхность Σ является границей двух диэлектриков, где диэлектрик "1" находится внутри области ограниченной этой поверхностью, а диэлектрик "2" - извне. Термодинамический потенциал такой системы может быть представлен в виде

$$\Phi = \int_V [f^v(P_i, \frac{\partial P_i}{\partial x_j}) + \epsilon_0 E_i E_i] dV + \int_{\Sigma} f^s(P_i) d\Sigma, \quad (I)$$

где f^v определяет объемную плотность термодинамического потенциала, f^s - поверхностную плотность термодинамического потенциала, индексы "v" и "s" описывают соответственно объемную и поверхностную составляющие, \vec{E} - Максвелловское поле, \vec{P} - поляризация системы, ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума. Интегрирование в (I) ведется по всему объему, занимаемому обоими диэлектриками. Покажем, что экстремум функционала (I) при условии

$$\text{div } \vec{P} + \text{div}(\epsilon_0 \vec{E}) = 0 \quad (2)$$

равносилен избыточному уравнению Максвелла и материальному соотношению.

2. Основные соотношения

Для решения поставленной задачи воспользуемся методом множителей Лагранжа /3/, что позволяет преобразовать (1) с учетом (2) к следующему виду

$$\varphi^* = \int_V \left[f^y(P_i, \frac{\partial P_i}{\partial x_i}) + \epsilon_0 E_i E_i + \varphi(x) \delta_{ij} \frac{\partial P_i}{\partial x_j} + \varphi(x) \epsilon_0 \delta_{ij} \frac{\partial E_i}{\partial x_j} \right] dV + \int_{\Sigma} f^0(P_i) d\Sigma, \quad (3)$$

где δ_{ij} - символ Кронекера, а $\varphi(x)$ - множитель Лагранжа. Независимыми переменными являются компоненты векторов P и E . Из условия экстремума энергии системы во всех точках рассматриваемой системы (кроме точек на поверхности Σ) получаем простую систему уравнений

$$\frac{\partial f^y}{\partial P_i} - \frac{\partial}{\partial x_e} \frac{\partial f^y}{\partial P_i} + \delta_{ie} \frac{\partial \varphi}{\partial x_e} = 0, \quad (4)$$

$$E_i + \delta_{ie} \frac{\partial \varphi}{\partial x_e} = 0 \quad \text{или} \quad \vec{E} = -\text{grad } \varphi. \quad (5)$$

Последнее уравнение по существу равносильно электростатическому уравнению Максвелла $\text{rot } \vec{E} = 0$. Кроме того, полученная система путем элементарных преобразований может быть сведена к уравнению

$$\frac{\partial f^y}{\partial P_i} - \frac{\partial}{\partial x_e} \frac{\partial f^y}{\partial P_i} = E_i, \quad (6)$$

которое может рассматриваться как материальное соотношение, определяющее поведение системы. Электростатическое уравнение Максвелла $\text{rot } \vec{E} = 0$ позволяет получить непрерывность касательных составляющих вектора E на поверхности Σ , т.е.

$$E_{t1} = E_{t2}, \quad (7)$$

а также непрерывность потенциала (согласно /3/, по физическому смыслу φ есть потенциал системы)

$$\varphi_1 = \varphi_2. \quad (8)$$

Предполагая наиболее простую форму зависимости между индукцией и полем системы

$$D_i = P_i + \epsilon_0 E_i, \quad (9)$$

условие (2) можно записать в форме $\text{div } \vec{D} = 0$. Для нормальных составляющих вектора электрической индукции вытекают следующие граничные условия

$$D_{n1} - D_{n2} = \eta_{\Sigma} \quad (10)$$

где η_{Σ} представляет собой поверхностную плотность заряда на границе раздела двух диэлектриков. Полученные уравнения могут быть использованы для упрощения аналитической формы поверхностного члена первой вариации потенциала (3), который согласно (3) можно представить в форме

$$\int_{\Sigma} \left[\left(n_j \frac{\partial f^v}{\partial p_i} + n_j \varphi \delta_{ij} + \frac{\partial f^s}{\partial p_i} \right) \delta p_i \right]_{1,2} d\Sigma + \int_{\Sigma} [n_j \varphi \delta_{ij} \delta \epsilon_i]_{1,2} d\epsilon_i \quad (11)$$

Здесь \vec{n} определяет нормаль к поверхности раздела между диэлектриками и направлена из диэлектрика "1" в диэлектрик "2". Символ $[A]_{1,2}$ определяется как разность между величинами $[A]_1$ и $[A]_2$, т.е. $[A]_{1,2} = [A]_1 - [A]_2$, где $[A]_1$ и $[A]_2$ определяют предел при приближении к границе раздела со стороны диэлектрика "1" или диэлектрика "2" соответственно. Учитывая, что на границе двух диэлектриков граничные условия получены для E и D , соотношение (11) на основе формулы (9) можно привести к более удобному для анализа виду

$$\int_{\Sigma} \left[- \left(n_j \frac{\partial f^v}{\partial p_i} + \frac{\partial f^s}{\partial p_i} \right) \epsilon_0 \delta \epsilon_i \right]_{1,2} d\Sigma + \int_{\Sigma} \left[\left(n_j \frac{\partial f^v}{\partial p_i} + n_j \varphi \delta_{ij} + \frac{\partial f^s}{\partial p_i} \right) \delta D_i \right]_{1,2} d\epsilon_i \quad (12)$$

где в качестве варьируемых переменных выступают E и D . Это позволяет наложить определенные ограничения на поведение системы при переходе из области диэлектрика "1" в область диэлектрика "2". Принимая во внимание, что согласно проведенному выше анализу нет жестких ограничений на поведение нормальной составляющей E и тангенциальной составляющей D , на основе (12) получаем следующие уравнения на поверхности раздела диэлектриков со стороны диэлектрика "1"

$$\left[n_j \frac{\partial f^v}{\partial p_i} n_i + \frac{\partial f^s}{\partial p_i} n_i \right]_{n,1} = 0, \quad \left[n_j \frac{\partial f^v}{\partial p_i} + \frac{\partial f^s}{\partial p_i} \right]_{t,1} = 0, \quad (13)$$

где символы $[A]_{n,1}$ и $[A]_{t,1}$, определяют соответственно нормальную и тангенциальную составляющие величины A со стороны диэлектрика "1". Аналогичные условия можно записать и со стороны диэлектрика "2". Имеем

$$\left[n_j \frac{\partial f^v}{\partial P_i} n_i + \frac{\partial f^s}{\partial P_i} n_i \right]_{n,2} = 0, \quad \left[n_j \frac{\partial f^v}{\partial P_i} + \frac{\partial f^s}{\partial P_i} \right]_{t,2} = 0. \quad (14)$$

Учитывая непрерывность тангенциальной составляющей переменной E , на основе (12) получаем дополнительное уравнение

$$\left[n_j \frac{\partial f^v}{\partial P_i} + \frac{\partial f^s}{\partial P_i} \right]_{t,1} = \left[n_j \frac{\partial f^v}{\partial P_i} + \frac{\partial f^s}{\partial P_i} \right]_{t,2} \quad (15)$$

Аналогичным образом, принимая во внимание непрерывность δD_n (сама величина D_n согласно (10) прерывна, так как η_{Σ} задано и имеет конечную величину) имеем

$$\left[n_j \frac{\partial f^v}{\partial P_i} n_i + \frac{\partial f^s}{\partial P_i} n_i \right]_{n,1} = \left[n_j \frac{\partial f^v}{\partial P_i} n_i + \frac{\partial f^s}{\partial P_i} n_i \right]_{n,2} \quad (16)$$

Сейчас несколько конкретизируем диэлектрик "2", рассматривая его как "обыкновенный" в том смысле, что для него выполняются условия

$$\frac{\partial f^v}{\partial P_i} = 0, \quad \frac{\partial f^s}{\partial P_i} = 0. \quad (17)$$

Это означает, что уравнения (14) обращаются в тождества, правые части уравнений (15) и (16) тождественно равны нулю, а сами уравнения совпадают полностью с уравнениями (13).

Таким образом, в рамках проведенного анализа показано, что вариационный принцип электростатики сегнетоэлектриков с учетом поверхностной энергии и выполнением условия (2) приводит к дифференциальному уравнению (6), определяющему основные физические характеристики системы. Кроме обычных граничных условий (7), (8) и (10) в этом случае на поверхности системы должны выполняться ещё и соотношения (13). Полученные результаты в конкретизированной форме уже были использованы в работах /1,2/. В данной работе авторы считали полезным провести общее рассмотрение проблемы и более строгое обоснование граничного условия (13).

~~65~~

ЛИТЕРАТУРА

1. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Application of the Landau-Ginzburg-Devonshire theory of microferroelectrics. - Bull. Amer. Phys. Soc., 1976, vol. 21, No. 4, report KJ2, p. 685.
2. Маджулис И.Я., Фомино Я.Я., Држевич В.Э., Ролов Б.Н. Поведение основных характеристик сегнетоэлектрических пленок вблизи фазового перехода второго рода. - Размытые фазовые переходы. Рига, 1978, с. 48-68.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М., Изд-во физ.-мат. лит., 1959, с. 69-114.

В.Н.Кузовков, С.Кобе

ЛГУ им.П.Стучки (Рига)

Секция физики Дрезденского Технического университета
(Дрезден, ГДР)

К ВОПРОСУ ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДОВ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛЯ ДЛЯ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМ

Для исследования вопроса о пригодности методов молекулярного поля для неупорядоченных и аморфных систем рассмотрим модельную систему, описывающую стохастически неупорядоченный сплав, с оператором Гамильтона

$$\mathcal{H} = - \frac{J}{2} \sum_{i,j} \alpha_{ij} c_i c_j s_i s_j - \mu_0 H \sum_i c_i s_i, \quad (1)$$

где $\alpha_{ij} = 1$, если узлы i и j являются ближайшими соседями, и нулю в противном случае, J - обменный интеграл. Спинные переменные S_j принимают значения ± 1 . Структурные переменные $C_j = 1$, если узел j занят ферромагнитным атомом и $C_j = 0$ для неферромагнитных атомов. Предполагается, что в расположении ферромагнитных атомов отсутствует корреляция. Структурное среднее $\bar{C}_j = P$ дает концентрацию ферромагнитных атомов в сплаве.

Задача определения температуры фазового перехода как функции концентрации $T_c(p)$ и критической концентрации p_c ($T_c(p_c) = 0$) неразрешима точно для двух- и трехмерных решеток и должна исследоваться приближенными статистическими методами. Для упорядоченного случая ($p=1$) кластерные методы (развитие метода молекулярного поля) дают относительно хорошие значения T_c . Так, например, согласно Бете / 1 /

$$T_c(1) = \frac{2J}{k} \frac{1}{\ln \frac{z}{z-2}}, \quad (2)$$

где $z = \sum \alpha_{ij}$ есть число ближайших соседей. Другие методы /2,3/, ограничивающиеся уравнениями для одно- и двухчастичных функций распределения, дают весьма схожие результаты.

Для неупорядоченного случая ($\rho < 1$) эмпирически зависимость T_0 от ρ можно оценить, заменяя в (2) число ближайших соседей z его структурным средним значением $\bar{z} = z\rho$:

$$T_0(\rho) = \frac{2J}{k} \frac{1}{\ln \frac{z\rho}{z\rho - 2}} \quad (3)$$

Результаты работ /3,4/ получены при аналогичных предположениях, они отличаются друг от друга весьма незначительно.

В другой группе работ /5,6,7/ было показано, что из уравнений молекулярного поля для аморфных систем следуют нефизические результаты (к примеру, заметное повышение T_0 вследствие структурных флуктуаций обменных интегралов). Различие между двумя этими направлениями состоит в способе проведения стохастического усреднения.

Известно, что результаты, получаемые с помощью метода молекулярного поля (или кластерных методов) не зависят от размерности пространства системы. В формуле (2) T_0 полностью определяется лишь величиной z . Правомерен поэтому вопрос, в состоянии ли эти методы вообще учесть детали структуры, к примеру, влияние стохастических флуктуаций структуры на T_0 .

Восприимчивость на один спин определяется средним значением χ_i величины

$$\chi_i = \frac{M_0^2}{kT} \frac{\partial}{\partial h} \langle s_i \rangle > c_i \quad (4)$$

$\langle s_i \rangle$ есть статистическое (термодинамическое) среднее значение переменной s_i при температуре T , $h = \frac{M_0 H}{kT}$ является безразмерным внешним полем. Для вычисления $\langle s_i \rangle$ используем уравнения приближения Бете, обладающие наиболее простой математической структурой.

Общее выражение для функции распределения кластера, состоящего из центрального атома i и z ближайших соседей, есть

$$P^{(z+1)}(s_i, \{s_j\}) = w(\{s_j\}) \varphi_i(s_i) \prod_j [\xi_{ij}(s_i, s_j)]^{d_{ij}}, \quad (5)$$

где

$$\varphi_i(s_i) = \exp(h c_i s_i), \quad \xi_{ij}(s_i, s_j) = \exp(\theta c_i c_j s_i s_j),$$

$\theta = \frac{J}{kT}$, а $\{s_j\}$ обозначает спиновые переменные ближайших

соседей узла i . В приближении Бете для функции $w(\{s_i\})$ применяется аппроксимация

$$w(\{s_i\}) = \frac{1}{q_i} \prod_j [t_{ij}(s_j)]^{a_{ij}} \quad (6)$$

Величина q_i находится из нормировки

$$\sum_{s_i, \{s_j\}} \rho^{(z+1)}(s_i, \{s_j\}) = \frac{1}{q_i} \sum_{s_i} \varphi_i(s_i) \prod_j \left[\sum_{s_j} \xi_{ij}(s_i, s_j) t_{ij}(s_j) \right]^{a_{ij}} = 1. \quad (7)$$

Неопределенные параметры определяются из следующего условия самосогласования: одночастичная функция распределения $\rho^{(i)}(s_i)$, которую можно рассчитать из $\rho^{(z+1)}(s_i, \{s_j\})$, должна равняться одночастичной функции распределения для узла i , рассчитываемой с помощью функции $\rho^{(z+1)}(s_e, \{s_l\})$ при $a_{ie} = 1$. Из (5) и (6) следует

$$\rho^{(i)}(s_i) = \frac{1}{q_i} \varphi_i(s_i) \prod_j \left[\sum_{s_j} \xi_{ij}(s_i, s_j) t_{ij}(s_j) \right]^{a_{ij}} \quad (8)$$

С другой стороны, при $a_{ie} = 1$

$$\rho^{(i)}(s_i) = \frac{\partial(\ln q_e)}{\partial(\ln t_{ei}(s_i))} \quad (9)$$

Из равенства (8) и (9) получается система уравнений для параметров $t_{ij}(s_j)$, определяющая эти параметры с точностью до произвольного множителя типа $\exp(\lambda_{ij})$. Полагаем $t_{ij}^{(-1)} = 1$ и $t_{ij}^{(+1)} = t_{ij}$. Вводим $\varphi_i = \exp(h_i C_i)$, $\xi_{ij} = \exp(\theta_{ij} C_i C_j)$ и определяя

$$y_i = \varphi_i^2 \prod_j \left[\frac{\xi_{ij}^2 t_{ij} + 1}{t_{ij} + \xi_{ij}^2} \right]^{a_{ij}}, \quad (10)$$

получаем для узла i

$$\rho^{(i)}(+1_i) = \frac{y_i}{1 + y_i}$$

и систему уравнений

$$y_i \frac{1}{\xi_{ei}^2 t_{ei} + 1} + \frac{\xi_{ei}^2}{t_{ei} + \xi_{ei}^2} = \frac{y_e + 1}{y_i + 1} \quad (11)$$

Определяем

$$x_{ij} = \frac{\xi_{ij}^2 t_{ij} + 1}{t_{ij} + \xi_{ij}^2} \quad (12)$$

и находим из (10)

$$x_{ei} = z_{ei} + (z_{ei}^2 + y_e)^{1/2},$$

$$z_{ei} = \frac{1}{2} (1 + y_i)^{-1} [\xi_{ei}^2 (y_i - y_e) + \xi_{ei}^{-2} (1 - y_i y_e)]. \quad (13)$$

Из (10) и (12) получаем

$$\ln y_i = 2 \ln \varphi_i + \sum_j \alpha_{ij} \ln x_{ij}. \quad (14)$$

С помощью $\rho^{(1)}(s_i)$ можно вычислить среднее значение $\langle s_i \rangle$:

$$\langle s_i \rangle = \frac{y_i - 1}{y_i + 1} = \text{th}(h_i), \quad (15)$$

где $h_i = \frac{1}{2} \ln y_i$ — есть безразмерное молекулярное поле. Для вычисления T_0 рассмотрим парамагнитную область. Здесь возможно рассматривать h и h_i как малые параметры и произвести линеаризацию уравнения (14):

$$h_i = c_i h + \sum_j \alpha_{ij} c_i c_j (-\alpha h_i + \beta h_j), \quad (16)$$

где $\alpha = \frac{(v-1)^2}{4v}$, $\beta = \frac{v^2-1}{4v}$, $v = \exp(2\theta)$.

Поскольку величины c_i равны 0 или 1, $h_i c_i = h_i$. Из (16) следует

$$h_i (1 + \alpha \sum_j \alpha_{ij} c_j) = c_i (h + \beta \sum_j \alpha_{ij} h_j). \quad (17)$$

Величина

$$u_i = c_i \frac{\partial \langle s_i \rangle}{\partial h} = \frac{\partial h_i}{\partial h},$$

так что

$$u_i (1 + \alpha \sum_j \alpha_{ij} c_j) = c_i (1 + \beta \sum_j \alpha_{ij} u_j). \quad (18)$$

Восприимчивость системы $\chi = \bar{\chi}_i = \frac{\mu^2}{kT} \bar{u}_i$

В приближении молекулярного поля система уравнений имеет вид

$$\langle s_i \rangle = \text{th} \left[c_i \left(h + \theta \sum_j a_{ij} c_j \langle s_j \rangle \right) \right], \quad (19)$$

и вместо (18) имеем

$$u_i = c_i \left(1 + \theta \sum_j a_{ij} u_j \right). \quad (20)$$

В приближении Цернике / 2, 3 /

$$\langle s_i \rangle = \langle \text{th} [c_i (h + \theta \sum_j a_{ij} c_j s_j)] \rangle. \quad (21)$$

и статистическое среднее $\langle \dots \rangle$ вычисляется с помощью функции

$$\prod [p^{(i)}(s_j)] a_{ij}.$$

Здесь, как и в уравнениях (18) и (20), уравнения для параметров u_i имеют общую форму

$$u_i = u_i(\{u_j\}, c_i, \{c_j\}). \quad (22)$$

Для системы без дефектов ($c_i = 1$, $i = 1, 2, \dots, N$) все u_i равны, из (18) следует $u = [1 + z(\alpha - \beta)]^{-1}$ и результат (2).

Стохастическое усреднение (18) дает бесконечную систему уравнений для функций $\overline{u_i}$, $\overline{u_i c_j}$, $\overline{u_i c_k c_j}$... и т.д.

Приближение

$$\overline{u_i c_j} = \overline{u_i} \cdot \overline{c_j} = up \quad (23)$$

приводит к уравнению $u = p [1 + zp(\alpha - \beta)]^{-1}$ и соотношению (3) для $T_C(p)$. Подобный же результат можно получить, полагая в правой части (18) $u_j = u$ и проводя затем стохастическое усреднение. Если систему уравнений (18) решить точно для небольшого кластера ферромагнитных атомов, помещенного в неферромагнитную матрицу, то можно обнаружить, что рассматриваемая (конечная) система испытывает фазовый переход, если число атомов в кластере n по порядку величины больше Z . T_C кластера растет с числом атомов кластера и практически достигает значения $T_C(1)$ уже при $n \sim Z$. Вследствие конечной вероятности встретить подобный кластер (с числом атомов $n \sim Z$) в стохастически неупорядоченном сплаве, а также поскольку взаимодействие подобных кластеров не может понизить T_C в системе, следует заключить, что система уравнений

(18) должна давать $T_c(p) = T_c(I)$ для любых $p \neq 0$. Этот результат явно не физичен. Известно, что конечные системы не испытывают фазовых переходов. Уравнения (22) противоречат этому общему результату. Отсюда следует, что эти уравнения неприменимы для системы со структурными флуктуациями, а также для конечных систем при попытке учета поверхностных явлений.

Фазовый переход есть результат многочастичных корреляций. Для корректного описания свойств конечных систем эти корреляции надо учитывать сравнительно точно, что в настоящее время практически невозможно. Метод молекулярного поля и аналогичные приближения ограничиваются лишь одночастичными или двухчастичными (для ближайших соседей) функциями распределения, в этих приближениях определяющую роль играют локальные свойства структуры. Поэтому в неупорядоченной системе флуктуации структуры обладают столь сильным влиянием на T_c и другие физические величины (согласно уравнениям (22)), которое в действительности не реализуется.

Эти результаты не зависят от конкретной формы оператора Гамильтона системы. Рассмотрим к примеру вместо (I)

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \alpha_{ij} J_{ij} s_i s_j - \mu_0 H \sum_i s_i \quad (24)$$

для аморфной системы со стохастическим распределением обменных интегралов J_{ij} . Шлехта / 6,7 / показал, что T_c приближенно полностью характеризуется максимальным значением T_i ($\kappa T_i = \sum_j \alpha_{ij} J_{ij}$). В действительности для фазового перехода существенны не эти локальные свойства, а дальнедействующие термодинамические корреляции. Поэтому приближенные методы /6,7/ неприменимы для описания систем со структурными флуктуациями.

Проведенные здесь на примере системы с гамильтонианом (I) исследования наглядно показывают неприменимость метода молекулярного поля и кластерных методов для описания неупорядоченных систем. Следует обратить внимание на то, что для этих систем второе (стохастическое) усреднение необходимо проводить после первого (статистического), которое на прак-

тике реализуется в рамках приближенных методов. Нефизические результаты получаются всегда, когда после очень грубого статистического усреднения (к примеру, на основе уравнения (18)) делается попытка учесть детали структуры. Эта ошибка делалась различными авторами /5,6,7/. В подобных случаях было найдено значительное увеличение T_c , что часто приводило к различным необоснованным предположениям о действительных свойствах неупорядоченных или аморфных систем (см. к примеру /8/).

Погрешности уравнений (22), обусловленные использованием приближенных статистических методов, были в ряде работ /3,4/ "компенсированы" вследствие новых приближений типа (23), что приводило к "физическим результатам" типа (3). Эти результаты, как мы видели, не могут быть получены при строгом проведении стохастического усреднения и носят чисто эмпирический характер. Таким образом качественное описание неупорядоченных или аморфных систем уравнениями типа (3) не может быть в настоящее время получено с помощью известных приближений теории фазовых переходов.

Л и т е р а т у р а

1. Bethe H. Statistical theory of superlattices. - Proc.Roy. Soc., 1935, vol. A 150, p.552-575.
2. Zernike F. The propagation of order in co-operative phenomena. Part 1. The AB case. - Physica, 1940, vol. 7, No.7, p. 565-585.
3. Mamado H., Takano F. New approximate method for Ising system. - J.Phys.Soc.Jap., 1968, vol.25, No.3, p.675-686.
4. Matsudaira N. Ising Ferromagnets with Random Impurities. - J.Phys.Soc.Jap., 1973, vol.35, No.6, p.1593-1599.
5. Кобе С., Хандрих К. Влияние флуктуации структуры на магнитные свойства аморфного ферромагнетика. - ФТТ, 1971, т.13, вып.3, с.887-889.

6. Šlechta J. A study of Structurally disordered single-element magnetic materials beyond the homogeneous molecular field approximation. - Phys.Stat.Sol.(b), 1975, vol.67, No.2, p.595-607.
7. Šlechta J. A self-consistent calculation of magnetic properties of single-element amorphous materials beyond the homogeneous molecular field approximation. - Phys. Stat.Sol.(b), 1975, vol.70, No.2, p.531-536.
8. Bobak A. Influence of an inhomogeneity of the effective field on the properties of a disordered Heisenberg ferromagnet. - Phys.Stat.Sol.(b), 1977, vol.83, No. 2, p. K169-K171. †

Пловдивский университет им.Паисия Хилендарского (Пловдив, БНР)

АНОМАЛЬНЫЙ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ТТС С ПРИМЕСЯМИ

Пироэлектрический эффект в ТТС при комнатной температуре был исследован Севейджем и Миллером /1/. Чайновис /2/ продолжил эти измерения в сторону низких температур вплоть до -140°C . При нагревании предварительно поляризованного при комнатной температуре кристалла, пироэлектрический сигнал проходит через пик в точке Кюри, затем быстро падает до нуля, после чего возникает снова, но уже имеет противоположный знак. Было также обнаружено, что знак остаточного сигнала не менялся, если на кристалл при комнатной температуре было наложено поляризующее поле противоположного направления. Эти неожиданные эффекты Чайновис объяснил, исходя из предположения о накоплении компенсационных зарядов около так называемых остаточных доменов.

Малек и Шанусо /3/, в отличие от Чайновиса, предположили существование точечных и полярных дефектов в кристалле. Кеве и др. /4/ и /5/ обнаружили, что замещение в кристалле ТТС глицина - I молекулой L - аланина и рентгеновское облучение ТТС вызывает появление полярных дефектов, ориентируемых внешним полем. Полярный дефект можно рассматривать, как малую область кристалла, поляризация которой отличается от поляризации вне его - дефектная область, имеет размеры порядка сферы Лоренца. Они обнаружили также существование дипольных дефектов. Ориентация дипольных дефектов может происходить под действием внешнего поля. Гаврилова /6/ обнаружила существование 3-х областей устойчивости доменной структуры: 1) на $1-3^{\circ}$ ниже точки Кюри T_c - область формирования (разрушения) доменной структуры; 2) на $3-10^{\circ}$ ниже T_c - область устойчивости доменной структуры; 3) на $15-25^{\circ}$ ниже T_c - область неустойчивости доменной структуры. Измерения проводились компенсационным статистическим методом пироэлектрических свойств ТТС, ТТСел, ТТФБ.

Нами исследовался пьезоэлектрический эффект в ТГС с добавками кобальта - 0,5%, 1%, 2% и 4% и бихромата калия, путем записи пиротока при непрерывном нагреве образца с постоянной скоростью 0,6°/мин. Исследовались кристаллы с естественной униполярностью и после предварительной поляризации, которая проводилась при температуре ниже и выше Кюри, при $E_p = 1000$ в/см и 100 в/см. Направление электрического поля было как против поля естественной униполярности, так и в том же направлении.

Образцы отжигались в термостате путем нагревания до 80°C со средней скоростью 0,6°/мин, а затем медленно охлаждались со средней скоростью, 1°/мин до определенной температуры, при которой они были поляризованы. Поляризация производилась в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазе с напряженностью электрического поля ± 1 кв/см и ± 100 в/см в двух антипараллельных направлениях.

Для естественно униполярного (неполяризованного) образца наблюдается резкое уменьшение пиротока и минимум в точке Кюри (рис. I, кривая 3).

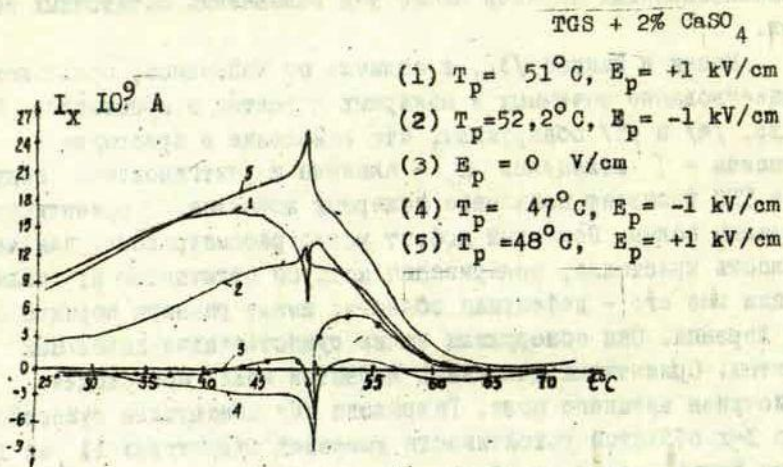


Рис. I. Температурная зависимость пьезоэлектрического тока кристалла ТГС+2% Co O_4 подвергнутого поляризации против поля естественной униполярности и в том же направлении - $E_p = \pm 1$ кв/см.

У образцов с примесями 0,5%, 1% и 2% кобальта наблюдаются некоторые интересные закономерности. На рис.1 показаны кривые пиротока для образцов поляризованных в электрическом поле с напряженностью 1 кв/см в двух антипараллельных направлениях в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазах. Когда поляризация производится в сегнетоэлектрической фазе, с электрическим полем в положительном направлении, наблюдаются кривые вида 5 с небольшим максимумом в точке Кюри. Кроме того, наблюдается освобождение значительного поляризационного заряда в большом температурном интервале. Аналогичные кривые получены при поляризации в параэлектрической фазе с обратной полярностью напряженности электрического поля (кривая 2). Следует отметить, что максимум в точке фазового перехода не имеет форму пика, он очень маленький и тупоконечный. Если поляризация производится в параэлектрической фазе с напряженностью 1 кв/см в положительном направлении и в сегнетоэлектрической фазе с той же полярностью поля, то наблюдаются на порядок меньше вполне аналогичные кривые пиротока, которые обладают минимумом в форме пика в точке фазового перехода (рис.1, кривая 1, и рис.2, кривая 2). Эти кри-

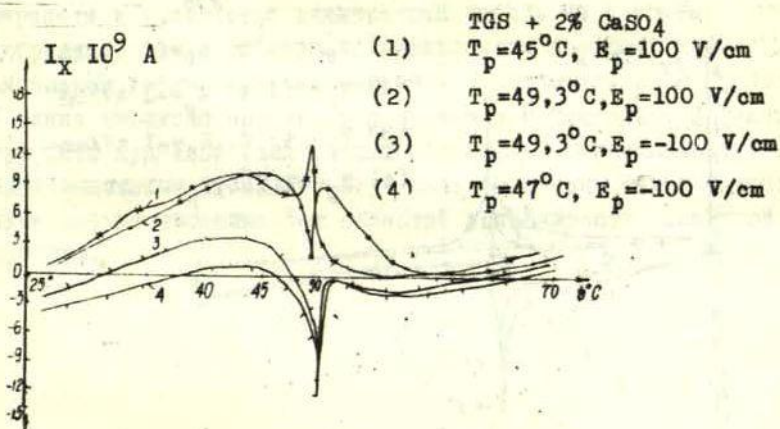


Рис.2. Температурная зависимость пирозлектрического тока кристалла TGS+2% Co O₄ подвергнутого поляризации против поля естественной удиполярности и в том же направлении. - $E_p = \pm 100 \text{ в/см}$.

вые аналогичны кривым естественно униполярного образца (рис. 1, кривая 3). Аналогично этой кривой ведут себя также кривые 3 и 4 на рис. 2, которые относятся для поляризованных образцов в параэлектрической фазе в поле с напряженностью 100 в/см с противоположными направлениями и в сегнетоэлектрической фазе при температурах 47°C и $49,3^{\circ}\text{C}$. Интересные закономерности представлены на рис. 2, кривые 1 и 2. В этом случае образцы поляризованы в сегнетоэлектрической фазе полем напряженностью 100 в/см, но при разных температурах.

У образцов чистого ТГС наблюдается только пикообразные максимумы. Значительный поляризационный заряд не освобождается. Здесь наблюдается закономерность, аналогичная образцам с примесями: чтобы получить максимум в форме пика необходимо поляризовать образец в сегнетоэлектрической фазе с положительным направлением напряженности поля или в параэлектрической фазе, но с отрицательным направлением поля (рис. 3, кривые 1 и 2). Если же образцы наблюдаются в сегнетоэлектрической фазе с отрицательным направлением напряженности, наблюдаются пикообразные минимумы в точке Кюри.

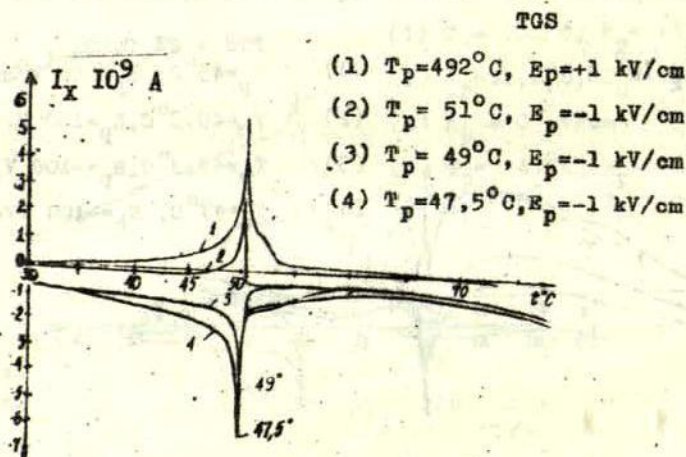


Рис. 3. Температурная зависимость пирозлектрического тока кристалла ТГС, подвергнутого поляризации против поля естественной униполярности и в том же направлении - $E_p = 1$ кВ/см.

Мы предполагаем, что наблюдаемые нами аномалии объясняются ориентированными эффектами, связанными с перестройкой доменной структуры и образованием электретного заряда под воздействием внешнего электрического поля.

Когда поляризация сегнетоэлектрического кристалла под действием внешнего электрического поля изменяет свое направление на противоположное, то доменная структура должна, очевидно, претерпевать радикальные изменения. Напряженность электрического поля должна быть достаточно большая, чтобы могла быть достигнута полная переполаризация, т.е. изменение поляризации равно $2P_C$. Когда кристалл естественно униполярный, в нем обнаруживается внутреннее поле, направление которого совпадает с направлением спонтанной поляризации и при нагревании протекает пироток. Когда накладывается внешнее, поляризующее поле в параэлектрической фазе, то из-за отсутствия доменной структуры создается только индуцированная поляризация, которая намного меньше спонтанной поляризации. Она создает деполяризующее поле E . Оно компенсирует внутреннее поле и, когда формируется доменная структура при переходе в сегнетоэлектрическую фазу, уже наблюдается пик обратной полярности и выделяется электретный заряд. Мы считаем, что электретный эффект объясняется появлением полярных дефектов и дипольных дефектов, ориентируемых внешним полем. В работе /8/ также выражено мнение, что полярные и дипольные дефекты могут быть причиной электретных эффектов в сегнетоэлектриках. Наблюдаемые нами аномалии могут быть объяснены также с точки зрения сосуществования 3-х областей устойчивости доменной структуры.

Л и т е р а т у р а

1. Savage A., Miller R.C. Asymmetric hysteresis loops and the pyroelectric effect in triglycine sulfate. - J. Appl. Phys., 1959, vol. 30, No. 11, p. 1646-1648.
2. Chynoweth A.G. Pyroelectricity, internal domains and interface charges in triglycine sulfate. - Phys. Rev., 1960, vol. 177, No. 5, p. 1235-1243.
3. Malek Z., Chanussot G. Comportement pyroélectrique du sulfate de glycocolle dans la région paraélectrique. - C.r. Acad. Sci., 1970, vol. 270, No. 20, p. B 1297-B1300.
4. Keve E.T., Bye K.L., Whipps P.W., Arnis A.D. Structural inhibition of ferroelectric switching in triglycine sulphate. I. Additives. - Ferroelectrics, 1971, vol. 3, No. 1, p. 39-48.
5. Bye K.L., Keve E.T. Structural inhibition of ferroelectric switching in triglycine sulfate. II. X-irradiation field treatment. - Ferroelectrics, 1972, vol. 4, No. 2, p. 87-95.
6. Гаврилова Н.Д., Новик В.К., Копчик В.А., Иванова С.В. Влияние условий предварительной поляризации на пироэлектрические свойства некоторых сегнетозлектриков. - Изв. АН СССР. Сер. физич., 1969, т. 33, № 2, с. 306-308.
7. Бородин В.В. и др. Пироэффект в кристаллах и керамике сегнетозлектриков. - Изв. АН СССР. Сер. физич., 1967, т. 31, № II, с. 1818-1820.
8. Селюк Б.В. Феноменологическая теория электретных эффектов в сегнетозлектриках. - ФТТ, 1978, т. 20, вып. 2, с. 570-577.

ТЕРМОДИНАМИКА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ*

1. Введение

Интерес к сегнетоэлектрическим нитевидным кристаллам (НК) объясняется не только важностью данной проблемы для понимания сущности сегнетоэлектричества, но и большими возможностями технического применения, позволяющими прежде всего сократить объем аппаратуры и оборудования. Основные физические свойства сегнетоэлектрических кристаллов зависят от внешнего электрического поля, гидростатического давления, концентрации примеси и других факторов. Однако изменение объема и формы сегнетоэлектрического кристалла может изменять как количественно, так и качественно поведение физических характеристик кристалла.

Исследование микросегнетоэлектрических кристаллов проводилось на основе модифицированной теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира (Л-Г-Д), когда величина поверхностной энергии по сравнению с объемной достаточно велика $/I-15/$.

2. Термодинамика одиночного сегнетоэлектрического нитевидного кристалла

При критически малых объемах сегнетоэлектрических кристаллов вклад поверхностной энергии становится существенным, а термодинамический потенциал системы равен сумме поверхностной и объемной энергий. Плотность термодинамического потенциала зависит от поляризации, формы поверхности кристалла и симметрии кристаллической решетки. Для НК симметрия решетки ниже симметрии формы, и плотность поверхностной энергии будет иметь ту же симметрию, что и плотность объемной энергии. Поэтому поверхностную энергию кристалла можно

* Доклад, представленный на III Всесоюзной научной конференции "Нитевидные кристаллы для новой техники", Воронеж, сентябрь 1978 г.

также представить в форме Л-Г-Д, а общую плотность термодинамического потенциала всей системы записать в виде

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_0 + (\alpha^v + \frac{\alpha^s}{R}) P^2 + \frac{1}{2} (\beta^v + \frac{\beta^s}{R}) P^4 + (\beta_1^v + \frac{\beta_1^s}{R}) P_x^2 P_y^2 + \\ + (\beta_1^v + \frac{\beta_1^s}{R}) (P_y^2 P_z^2 + P_x^2 P_z^2) + \frac{1}{3} (\gamma^v + \frac{\gamma^s}{R}) P^6 + \\ + (\gamma_1^v + \frac{\gamma_1^s}{R}) P_x^2 P_y^2 (P_x^2 + P_y^2) + (\gamma_1^v + \frac{\gamma_1^s}{R}) [P_y^2 P_z^2 (P_y^2 + P_z^2) + \\ + P_x^2 P_z^2 (P_x^2 + P_z^2)] + (\gamma_2^v + \frac{\gamma_2^s}{R}) P_x^2 P_y^2 P_z^2, \end{aligned} \quad (I)$$

где P - поляризация, R - радиус цилиндрического НК, α , β , β_1 , γ , γ_1 и γ_2 - коэффициенты термодинамического разложения. Индексы "v" или "s" определяют вклад объемной или поверхностной энергии. Для кристаллов обычных размеров вклад поверхностной энергии незначителен и в пределе $R \rightarrow \infty$ выражение (I) приобретает классическую форму разложения Л-Г-Д.

Из (I) можно определить значения поляризации P_0 и радиуса кристалла R_0 , при которых одновременно минимизируется термодинамический потенциал:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P_i} = 0, \quad i = x, y, z, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial R} = 0. \quad (2)$$

Рассмотрим более подробно фазовый переход (ФП) между сегнетоэлектрической и параэлектрической фазами и поведение основных свойств кристаллов как функции размеров НК. Анализ проведен отдельно для ФП второго рода (ФП II) и ФП первого рода (ФП I).

3. Фазовые переходы второго рода

В этом случае коэффициент α^v может быть представлен в виде

$$\alpha^v = \alpha'_0 (T - T_0^v), \quad (3)$$

где α'_0 связано с постоянной Кюри-Вейсса, а T_0^v - температура ФП кристалла достаточно большого объема, когда поверхностными эффектами можно пренебречь. Для малых объемов из (I) получаем

$$T_0(R) = T_0^v - \frac{\alpha^s}{\alpha_0^v} \cdot \frac{1}{R} = T_0^v - \frac{C_w \alpha^s}{2\pi R} \quad (4)$$

Тогда радиус, минимизирующий термодинамический потенциал,

$$R_0 = -\frac{1}{3} \frac{\alpha^s}{\alpha^v} = \frac{\alpha^s}{6\pi} \cdot \frac{C_w}{T_0^v - T} \quad (5)$$

откуда $\alpha^s > 0$, так как $R_0 > 0$. Таким образом, уменьшение размеров сегнетоэлектрического кристалла ведет за собой уменьшение температуры ФП. Кроме того, из (5) следует, что при ФП процесс фазового изменения состояния кристалла является точечным и происходит одновременно во всем кристалле. Дальнейший анализ условий равновесия позволяет получить ряд дополнительных ограничений на коэффициенты термодинамического разложения

$$\alpha^s > 0, \beta^s > 0, \gamma^s > 0, (\beta^s)^2 - 4\alpha^s \gamma^s > 0. \quad (6)$$

Как показали экспериментальные исследования [16, 17], упорядочение в кристалле существует только до определенного минимального объема, ниже которого поляризация системы отсутствует при любой температуре. Расчет этого объема можно провести путем анализа коэффициента термодинамического разложения при R^2 , а также приближенно оценить из условий устойчивости упорядоченной фазы:

$$R_{\min} = \frac{C_w}{2\pi} \cdot \frac{\alpha^s}{T_0^v - T} = \frac{4\alpha^s \gamma^s - (\beta^s)^2}{2[\beta^s \beta^v - 2(\gamma^s \alpha^v + \gamma^v \alpha^s)]} \quad (7)$$

Таким образом, даже небольшое изменение объема кристалла, находящегося в области температуры ФП, может привести к ФП и изменить фазовое состояние кристалла.

Учитывая, что коэффициенты термодинамического разложения, характеризующие вклад поверхностной энергии, определяют основные закономерности всех физических характеристик кристалла, можно оценить влияние объема кристалла на общее поведение системы. Так, например, из условия $\beta^s > 0$ следует, что поляризация частицы для заданного расстояния $\Delta T = T_0(R) - T$ температуры ФП падает с уменьшением радиуса.

Известно, что приложение внешнего электрического поля Е размывает сегнетоэлектрический ФП. Аналогичного эффекта можно добиться также (при наличии поля) путем изменения объема

кристалла. Действительно, полуширина ряда термодинамических характеристик точки ФП увеличивается, хотя качественно ФП (от точечного к размытому) за счет лишь одной вариации объема кристалла не изменяется. Поведение основных термодинамических характеристик кристалла в области ФП может быть представлено следующим образом:

$$\Delta T(R) = \Delta T_0 \left[1 + \frac{\beta^S}{R\rho^V} \right]^{1/3}, \quad A(R) = A_0 \left[1 + \frac{\beta^S}{R\rho^V} \right]^{-1/3}, \quad (8)$$

где ΔT_0 и A_0 определяют полуширину и амплитуду термодинамических свойств при значительных размерах кристалла (вклад поверхностной энергии пренебрежимо мал).

Как было отмечено выше, внешнее электрическое поле увеличивает температуру ФП системы и размывает сам процесс ФП. С другой стороны, уменьшение объема кристалла уменьшает температуру ФП. Таким образом, путем вариации объема и электрического поля можно изменить характер ФП от точечного к размытому при постоянной температуре ФП. Это происходит при следующем соотношении между полем и радиусом НК

$$E = \frac{(\alpha^S)^{2/2}}{0,79 \sqrt{\beta^V}} \cdot \frac{1}{R^{3/2} \left(1 + \frac{\beta^S}{R\rho^V} \right)^{1/2}} \quad (9)$$

4. Фазовые переходы первого рода

Для ФП коэффициент α^V представляется в виде

$$\alpha^V = \alpha_0^V + \alpha_0^I (T - T_0^V), \quad (10)$$

откуда, учитывая вклад поверхностной энергии, получаем

$$\alpha^V = \alpha_0^V + \frac{\alpha_0^S}{R} + \left[\alpha_0^I (T - T_0^V) + \frac{\alpha_0^S}{R} \right] \quad (11)$$

Из (11) видно, что температура ФП в этом случае может быть представлена так же, как и для ФПИ, соотношением (4). Кроме того, учитывая, что в этом случае термодинамический потенциал изменяется в точке ФП непрерывно, получаем соотношение

$$3\left(\beta^V + \frac{\beta^S}{R}\right)^2 = 16\left(\alpha_0^V + \frac{\alpha_0^S}{R}\right)\left(\gamma^V + \frac{\gamma^S}{R}\right), \quad (12)$$

что, в свою очередь, дает ряд дополнительных соотношений

$$3(\beta^v)^2 = 16\alpha_0^v \gamma^v, \quad 3(\beta^s)^2 = 16\alpha_0^s \gamma^s, \quad 3\beta^v \beta^s = 8(\alpha_0^v \gamma^s + \alpha_0^s \gamma^v), \quad (13)$$

приводимых к виду

$$\delta = \frac{\gamma^s}{\gamma^v} = \frac{\beta^s}{\beta^v} = \frac{\alpha_0^s}{\alpha_0^v}, \quad (14)$$

где δ — некоторая постоянная. Одновременно условия устойчивости показывают, что

$$(\beta^s)^2 - 16\alpha_0^s \gamma^s < 0, \quad (15)$$

откуда следует, что γ^s и α_0^s имеют одинаковые знаки. С учетом $\gamma^v > 0$, $\alpha_0^v > 0$ и $\beta^s < 0$ из (14) и (15) вытекает, что коэффициенты γ^s , α_0^s и α^s имеют одинаковые знаки, а β^s знак, противоположный знаку α^s .

Экспериментальные данные /16,17/ показывают, что для BaTiO_3 и KN_2PO_4 уменьшение объема кристалла ведет к повышению температуры ФП. Отсюда

$$\alpha_0^s < 0, \quad \alpha^s < 0, \quad \gamma^s < 0, \quad \beta^s > 0. \quad (16)$$

Следовательно, кристалл, находящийся в параэлектрической фазе, путем непрерывного уменьшения его объема можно перевести из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую фазу, однако при дальнейшем уменьшении объема система достигает предела, ниже которого электрическое упорядочение не может существовать. Из условия устойчивости фазы имеем

$$R_{\min} \approx \frac{C_1}{C_2 - \frac{4\pi}{C_w} (\tau - \tau_0^v) \gamma^s}, \quad C_1 > 0, \quad C_2 > 0, \quad (17)$$

что с учетом (II) может быть преобразовано к виду

$$R_{\min} = \frac{C_1 + 2\gamma^s \alpha^s}{C_2}. \quad (18)$$

Это позволяет найти граничную температуру, выше которой кристалл уже невозможно вернуть в упорядоченное состояние путем уменьшения объема:

$$T_{\max} = T_0^v - \frac{C_w}{2\pi} \frac{\alpha^s C_2}{C_1 + 2\alpha^s \gamma^s} \quad (19)$$

Полученные выше результаты дают возможность представить термодинамический потенциал сегнетоэлектрического НК в окрестности точки ФП в виде

$$\varphi = \varphi_0 + \left[\frac{2\pi}{C_w} (T - T_0(R)) + \alpha_0^v \left(1 + \frac{\delta}{R}\right) \right] P^2 + \\ + \frac{1}{2} \beta^v \left(1 + \frac{\delta}{R}\right) P^4 + \frac{1}{3} \gamma^v \left(1 + \frac{\delta}{R}\right) P^6 - PE, \quad (20)$$

где δ согласно (16) меньше нуля. Из (20) вытекает ряд интересных результатов. Так, например, поляризация в точке ФП

$$P^2 = -\frac{3}{4} \cdot \frac{\beta^v}{\gamma^v} \cdot \frac{1 + \delta/R}{1 + \delta/R} = -\frac{3}{4} \cdot \frac{\beta^v}{\gamma^v}, \quad (21)$$

как это наблюдалось и экспериментально [16, 17], не зависит от объема частицы. С учетом $\delta < 0$ можно показать, что уменьшение объема кристалла для заданного $\Delta T = T_0(R) - T$ ведет к увеличению диэлектрической проницаемости.

Общий анализ поведения термодинамических характеристик для ФП может быть проведен в безразмерных величинах

$$T_r = \frac{\alpha_0^v \gamma^v}{(\beta^v)^2} + \frac{2\pi}{C_w} \cdot \frac{\gamma^v}{(\beta^v)^2} \cdot \frac{T - T_0(R)}{1 + \delta/R}, \quad P_r = P(T, R) \left(-\frac{\gamma^v}{\beta^v}\right)^{1/2}, \\ E_r = \frac{E}{2} \cdot \frac{(\gamma^v)^{3/2}}{(-\beta^v)^{5/2}} \cdot \frac{1}{1 + \delta/R}, \quad (22)$$

где P_r , T_r и E_r — соответственно, безразмерная поляризация, температура и электрическое поле. Отсюда следует, что новые физические характеристики, такие, как диэлектрическая проницаемость ϵ , нелинейность N , пьезомодуль d , могут быть представлены в виде

$$\epsilon_r = \epsilon(T, R) \frac{(\beta^v)^2}{\gamma^v} (1 + \delta/R), \quad N_r = N(T, R) \frac{(-\beta^v)^{5/2}}{(\gamma^v)^{3/2}} (1 + \delta/R), \\ d_r = d(T, R) \frac{(-\beta^v)^{3/2}}{(\gamma^v)^{1/2}} (1 + \delta/R). \quad (23)$$

5. Выводы

Таким образом, объем сегнетоэлектрического НК является равноправным термодинамическим параметром, позволяющим изменять поведение основных свойств кристалла в окрестности ФП. Сочетание этого метода с влиянием концентрации примеси в твердых растворах, гидростатического давления или внешнего электрического поля может быть использовано для получения материалов с заранее заданными свойствами.

Авторы выражают искреннюю благодарность проф. Г.Стенли (США) и проф. В.Кенцигу (Швейцария) за постоянное внимание к работе, полезные советы и обсуждение полученных результатов.

Литература

1. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Application of the Landau-Ginzburg-Devonshire theory of microferroelectrics. - Bull. Amer. Phys. Soc., 1976, vol. 21, No. 4, p. 685.
2. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamics of microferroelectrics. - Ferroelectrics, 1977, Vol. 15, No. 1, p. 129-134.
3. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н., Стенли Г. Термодинамика сегнетоэлектрических кристаллов малого объема. - Размытые фазовые переходы, Рига, 1977, с. 48-77.
4. Rolov B.N., Yurkevich V.E. Thermodynamics of solid solutions with ferroactive subsystem. MIT, Cambridge, USA, 1976. 298 p.
5. Rolov B.N., Yurkevich V.E. Role of geometric effects in ferroactive crystals. - Abstracts of the IV Intern. meet. In ferroelectricity. Leningrad, 1977, p. 101.
6. Маджулис И.Я., Фомина Я.Я., Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Сегнетоэлектрические фазовые переходы второго рода в тонких пленках. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1978, № 1, с. 65-74.
7. Маджулис И.Я., Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамический потенциал с размерным эффектом. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1978, № 2, с. 35-38.
8. Rolov B.N., Yurkevich V.E. Crystallographic symmetry of the ferroelectric thin films. - Collected abstracts XI Intern. congress of crystallography. Warszawa, Poland, 1978, report 13, 3-5.

9. Rolov B.N., Yurkevich V.E. Size effects of ferroelectric crystals. - Collected abstracts Intern.conference on solid films and surface. Tokyo, 1978, report C7-5.
10. Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Роль геометрических эффектов в сегнетоактивных кристаллах. - Размытые фазовые переходы. Рига, 1978, с.42-47.
11. Маджулис И.Я., Фомино Я.Я., Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Поведение основных характеристик сегнетоэлектрических тонких пленок вблизи фазового перехода второго рода. - Размытые фазовые переходы. Рига, 1978, с.48-68.
12. Фомино Я.Я., Маджулис И.Я., Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Сегнетоэлектрические тонкие пленки в окрестности точки фазового перехода второго рода. - Размытые фазовые переходы. Рига, 1978, с.69-76.
13. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Основные закономерности поведения сегнетоэлектрических тонких пленок во внешних электрических полях. - Размытые фазовые переходы. Рига, 1978, с.77-92.
14. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н., Марван М.В. Анизотропический эффект в сегнетоэлектрических тонких пленках. - Размытые фазовые переходы. Р., 1978, с.93-102.
15. Юркевич В.Э., Марван М.В., Ролов Б.Н. Учет анизотропии в сегнетоэлектрических тонких пленках. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.Физ. и техн.наук, 1978, № 4, с. 20-27.
16. Anlicher M., Brugger H.R., Känzig W. Das Verhalten von kolloidalen Seignetteelektika III, Bariumtitanat $BaTiO_3$. - Helv.Phys.Acta, 1954, vol.27, fasc. 2, p.99-124.
17. Jaccard C., Känzig W., Peter M. Das Verhalten von kolloidalen Seignetteelektika I, Kaliumphosphat KH_2PO_4 . - Helv.Phys.Acta, 1953, vol.26, fasc. 6, p.521-544.

КИНЕТИКА ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

I. КИНЕТИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД

I. Введение

Одним из определяющих факторов при переполяризации сегнетоэлектрического кристалла является процесс роста доменов посредством движения доменных стенок. Поэтому объяснение зависимости тока переключения i от поля связано с вычислением скорости движения доменных стенок. Непосредственное измерение скорости стенок v в принципе возможно, хотя на результаты сильное влияние оказывает методика измерения, сложность доменных конфигураций в реальных кристаллах и большие скорости стенок уже при обычных полях /1,2/. Более надежна информация для тока переключения. Весьма показательна зависимость $i(E)$ для BaTiO_3 /1,2/. В области полей $E \sim 1 + 10^2$ кВ/см $i(E) \sim (E - E_0)^\gamma$ с $E_0 \sim 1$ кВ/см, в полях $E > 10^2$ кВ/см зависимость становится нелинейной. Отклонение от линейности наблюдается и в области малых полей, где $i(E)$ обращается в нуль при $E_0 < E_0$. Эта часть кривой обычно аппроксимируется эмпирической зависимостью $i(E) \sim \exp(-\frac{E}{E_0})$. О существовании $E_0 \neq 0$ свидетельствуют значения коэрцитивного поля при комнатной температуре, лежащие в пределах 0,5+2 кВ/см /1/. Таким образом при малых $E (E_0 < E < E_0)$ $i(E)$ предположительно ведет себя как $(E - E_0)^\gamma$ с $\gamma > 1$. Значения E_0 и E_0 , а также наклон кривых существенно зависят от температуры. Теоретические оценки коэрцитивного поля, а также поля, приводящего к перемещению 180° -доменную стенку, на несколько порядков превосходят экспериментальные значения.

Малые экспериментальные значения E_0 не столь загадочны. В /3/ изложена феноменологическая теория движения 180° стенок. Рассматривалось полученное методами неравновесной термодинамики нелинейное уравнение диффузии

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \Delta \cdot S - \frac{\partial}{\partial S} \varphi(S), \quad (I)$$

описывающее изменение параметра порядка (поляризации) системы $S(\vec{r}, t)$. $\varphi(s)$ - плотность термодинамического потенциала, являющаяся в феноменологической теории фазовых переходов (ФП) функцией s . Для решения (1), отвечающего доменной стенке, получено общее выражение

$$v \sim \Delta \varphi, \quad (2)$$

где $\Delta \varphi = \varphi_1 - \varphi_0$ - разность плотностей термодинамических потенциалов доменов с поляризацией по полю и против поля. Множитель пропорциональности определялся в основном параметрами стенки.

Результат (2) достаточно нагляден: "движущей силой" является разность плотностей термодинамических потенциалов двух структур. Система стремится к состоянию, отвечающему минимуму термодинамического потенциала. Для 180° -стенки

$$\Delta \varphi = -2 P_s E + O(E^3), \quad (3)$$

где P_s - спонтанная поляризация. Нелинейные добавки существенны при больших E и малых значениях P_s (особенно для ФП второго рода). Таким образом, согласно (2), $v \sim E$, т. е. $E_c = E_0 = 0$. Следует выяснить причину конечности E_c .

Известно, что толщина доменной стенки в BaTiO_3 $h \sim 10^{-7}$ см, т.е. порядка постоянной решетки a . Следовательно, в (1) некорректное рассмотрение стенки как непрерывной среды. При движении доменной стенки менее выгодная структура сменяется более выгодной. Смену структуры всегда можно интерпретировать как некоторый ФП. В отличие от обычных структурных ФП, связанных с перестройкой структуры во всем объеме кристалла, данный ФП следует рассматривать как кинетический, поскольку его важнейшие свойства связаны именно с зависимостью от времени процесса перестройки структуры.

Как и при всяком ФП процесс перестройки связан с сильно развитыми флуктуациями структуры, в данном случае флуктуациями формы и положения границы раздела двух структур; за счет которых и происходит движение стенки. Эти флуктуации можно интерпретировать как появление, рост или исчезновение выступов на стенке. Для ФП характерно наличие особенностей физических свойств системы. Важнейшей характеристикой кинетичес-

ного ФП следует считать скорость доменной стенки V . Зависимость $V(E)$ неаналитична и отражает особенности $i(E)$.

Ставится задача теоретического объяснения этой зависимости, а также возможных отклонений от нее, характерных для ряда сегнетоэлектриков /1,2/, исходя из представлений о кинетическом ФП. Выбранный подход требует рассматривать проблему как задачу сильно взаимодействующих тел и должен использовать математический аппарат теории ФП.

2. Флуктуационная теория доменных стенок

Для характеристики кинетики необходимо найти возможность описывать произвольные структуры, возникающие при движении доменной стенки, т.е. ввести выбранное определенным образом поле упорядочения. В силу уже высказанных соображений поле упорядочения не может являться непрерывной функцией координат.

С макроскопической точки зрения структуру системы на характерных масштабах $R \gg h$ можно описывать функцией включения $\eta(\vec{r})$, равной единице, если точка \vec{r} попадает в объем, занятый энергетически более выгодной структурой, и нулю в противоположном случае. При этом структура системы представляется составленной из двух связанных гомогенных областей. Структура самой стенки не учитывается, её толщина полагается равной нулю. На тех же масштабах произвольной структуре можно поставить в соответствие термодинамический потенциал

$$\Phi(\eta) = \int d\vec{r} [\varphi_0 + \Delta\varphi \cdot \eta(\vec{r})] + \sigma S(\eta). \quad (4)$$

В формуле (4) σ — плотность поверхностной энергии, $S(\eta)$ — площадь поверхности стенки. Таким образом описание длинноволновых флуктуаций поля упорядочения можно провести вполне корректно. Известно, что именно длинноволновые флуктуации поля упорядочения определяют для ФП термодинамические особенности системы. Можно ожидать поэтому, что в теории доменных стенок важную роль должны играть величины $\Delta\varphi$ и σ . Это подтверждает в частности и формула (2).

Рассмотрим теперь описание структуры на малых масштабах $R \sim h$, т.е. коротковолновых флуктуаций поля упорядочения. В этой области должны сказываться дискретные свойства системы.

Функция включения $\eta(\vec{r})$ как макроскопическое понятие может быть определена лишь на характерных масштабах $R \gg \ell \gg a$. Параметр ℓ дает минимальный размер возможных структурных изменений в системе, ниже которого выделение из гетерогенного состояния составляющих его однородных элементов невозможно. В любой кристаллической системе фурье-компоненты параметров системы ограничены по значению волнового вектора $|\vec{k}| \leq k_{\max} \sim \frac{\pi}{a}$. Для функции включения $\eta(\vec{r})$ из существования ℓ следует ограничение

$$|\vec{k}| \leq k'_{\max} \sim \frac{\pi}{\ell} \quad (5)$$

Будем рассматривать $\eta(\vec{r})$ как поле упорядочения системы. Из теории ФП известно, что коротковолновые флуктуации поля упорядочения несущественно влияют на термодинамические особенности системы. В частности можно допускать определенные погрешности в описании как структуры на малых масштабах, так и соответствующей ей энергии. Эти соображения позволяют аппроксимировать энергии флуктуирующих структур выражением (4) при дополнительном условии на поле упорядочения (5).

В результате сделанных допущений задача сводится к исследованию кинетики модельной системы. Любая модельная система базируется на определенных приближениях. Следует ожидать к примеру, что погрешности, связанные с использованием (4), возрастают для тонких доменных стенок, где велика роль коротковолновых флуктуаций. Эти погрешности не должны, однако, приводить к качественному изменению зависимости $\chi(E)$. Кроме того, задачи теории ФП исследуются приближенными методами. Разделение погрешностей модельного описания и погрешностей методов на практике невозможно. Несмотря на перечисленные трудности, излагаемая теория способна дать полуколичественные результаты.

Модельная система принадлежит к решеточному типу. Условие (5) учитывается разбиением объема системы на кубические ячейки с линейным размером $\ell/4$. Положение каждой ячейки задаем целочисленными (расстояние измеряется в единицах ℓ) координатами $j = (x, y, z)$. Вводим переменную состояния ячейки η_j , принимающую значения 0 и 1. Полем упорядочения системы является вектор $\vec{\eta} = (\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N)$.

Небольшая толщина доменных стенок позволяет заключить, что возникающие в процессе движения стенки флуктуации её поверхности не приводят к слишком рыхлой структуре стенки. Если считать ось z направлением движения доменной стенки, то вполне допустимо пренебрежение конфигурациями, в которых ось z пересекает поверхность стенки более одного раза, т.е. конфигурациями нависания. Это допущение позволяет записать термодинамический потенциал, играющий роль гамильтониана для поля упорядочения, в виде

$$\beta H(\vec{\eta}) = -\alpha \sum_j \eta_j + \varkappa N_{10} + \Omega(\vec{\eta}), \quad (6)$$

где

$$\beta = (kT)^{-1}, \quad \alpha = -\beta \Delta \varphi l^3, \quad \varkappa = \beta \phi l^2.$$

В формуле (6) первый член соответствует объемному слагаемому, второй — поверхностному, сформулированному как взаимодействие между соседними ячейками (N_{10} — число пар ближайших соседей, различающихся состоянием). $\Omega(\vec{\eta})$ обращается в бесконечность для всех конфигураций нависания. Это означает, что для любых трех ячеек, расположенных вдоль оси z , причем $z'' > z' > z$, запрещены комбинации переменных $\eta_j = \eta_j'' = 0$, $\eta_j = 1$ или $\eta_j' = \eta_j'' = 1$, $\eta_j = 0$.

3. Кинетическое уравнение

Процесс движения доменной стенки отображается в модели как случайная последовательность элементарных событий — изменений значений переменных состояния η_j . Этот стохастический процесс описывается функцией распределения $\rho(\vec{\eta})$, дающей вероятность в момент времени t встретить произвольную конфигурацию системы $\vec{\eta}$. Кинетическое уравнение для подобной решеточной системы может быть записано в виде /5/

$$\tau \frac{d}{dt} \rho(\vec{\eta}) = \sum_{j=1}^N \left[\sum_{\eta_j'} f(\eta_j) \rho(\vec{\eta}_j) - \rho(\vec{\eta}) \right], \quad (7)$$

где τ — кинетический коэффициент, $\vec{\eta}_j = (\eta_1, \dots, \eta_{j-1}, \eta_j', \eta_{j+1}, \dots, \eta_N)$ — функция

$$f(\eta_j) = \exp(-\beta H(\vec{\eta})) \left[\sum_{\eta_j} \exp(-\beta H(\vec{\eta}_j)) \right]^{-1} \quad (8)$$

определяет равновесную вероятность нахождения ячейки j в состоянии η_j при условии, что все остальные переменные системы фиксированы, т.е. локально равновесное состояние. Условие обращения в нуль членов суммы по j в (7) дает точные соотношения равновесной статистической физики. Таким образом, согласно (7), процесс установления равновесного состояния системы есть результат стремления системы к установлению локально равновесного состояния в каждой точке. Для системы с гамилтонианом (6) функция (8) зависит лишь от переменных шести ближайших соседей. Роль $\Omega(\vec{\eta})$ сводится к тому, что для запретных конфигураций в кластере, состоящем из ячейки и её ближайших соседей, функция (8) обращается в нуль. Если в качестве начального условия рассмотреть конфигурацию, в которой $\eta_j = 1$ при $z \rightarrow -\infty$ и $\eta_j = 0$ при $z \rightarrow +\infty$, то в системе в любой момент времени будут отсутствовать вдоль оси z пары $\eta_j = 0, \eta_{j'} = 1$ с $z' < z$. Это условие позволит далее весьма просто вычислить двухчастичные функции распределения вдоль оси z .

Определим одночастичную функцию распределения

$$\rho^{(1)}(\eta_j) = \sum_{\vec{\eta}} \rho(\vec{\eta}) \delta_{\eta_j} \eta_j \quad (9)$$

Справедливы условия нормировки

$$\sum_{\eta_j} f(\eta_j) = 1, \quad \sum_{\vec{\eta}} \rho(\vec{\eta}) = 1.$$

Поскольку функции (8) зависят лишь от переменных кластера, уравнение для (9), которое можно получить из (7), будет содержать в правой части семичастичную функцию распределения

$$\rho^{(7)}(\{\eta_j\}) :$$

$$\tau \frac{d}{dt} \rho^{(1)}(\eta_j) = \sum_{\{\eta_j\}} f(\eta_j) \rho^{(7)}(\{\eta_j\}) - \rho^{(1)}(\eta_j) \quad (10)$$

Здесь $\{\eta_j\}$ означает совокупность переменных ближайших соседей ячейки j и переменную η_j .

Используем кластерное приближение / 6 /

$$\rho^{(2)}(\{\eta_j\}) = \rho^{(1)}(\eta_j) \prod_{l=1}^6 \frac{\rho^{(2)}(\eta_j, \eta_l)}{\rho^{(1)}(\eta_j)} \quad (II)$$

Решение, отвечающее стенке, движущейся вдоль оси z , обладает определенной симметрией. Одночастичные функции распределения зависят только от координаты $z = \eta$. Обозначаем

$$\rho^{(1)}(\eta_j) = C_n(\eta), \quad \eta = \eta_j \quad (I2)$$

Среди двухчастичных функций распределения различаем "вертикальные":

$$\rho^{(2)}(\eta_j, \eta_l) = A_n(\eta, \eta'), \quad (I3)$$

где $\eta = \eta_j, \eta' = \eta_l, j = (x, y, z), l = (x, y, z+1)$ и "горизонтальные":

$$\rho^{(2)}(\eta_j, \eta_l) = B_n(\eta, \eta'), \quad (I4)$$

где $\eta = \eta_j, \eta' = \eta_l, j = (x, y, z), l = (x \pm 1, y, z)$ или $l = (x, y \pm 1, z)$.

В силу условия $\sum_n C_n(\eta) = 1$ достаточно получить уравнение только для $\sum_n C_n(\eta)$. Определим

$$G_{\eta' \eta''}(\eta) = \sum_{\eta_1, \eta_2, \eta_3, \eta_4} f^{(4)} \prod_{l=1}^4 \frac{B_n(\eta, \eta_l)}{C_n(\eta)} \quad (I5)$$

Переменная η' описывает состояние нижнего соседа, а η'' - верхнего. Индекс $l = 1, 2, 3, 4$ нумерует четыре ближайших соседа в плоскости xy . Учитывая связь двухчастичной и одночастичной функций распределения

$$\sum_{\eta'} B_n(\eta, \eta') = C_n(\eta), \quad (I6)$$

а также отмеченные свойства функции (8) для запрещенных конфигураций, имеем

$$G_{11}(\eta) = 1, \quad G_{00}(\eta) = 0 \quad (I7)$$

Приближение (II) дает поэтому возможность записать (IO) в виде

$$\tau \frac{d}{dt} C_n(t) = \frac{A_{n-1}(1,1) A_n(1,1)}{C_n(1)} + \sum_{\eta} \frac{A_{n-1}(1,\eta) A_n(\eta,0)}{C_n(\eta)} G_{10}(\eta) +$$

$$+ \sum_{\eta} \frac{A_{n-1}(0,\eta) A_n(\eta,1)}{C_n(\eta)} G_{01}(\eta) - C_n(t). \quad (18)$$

Для "вертикальной" функции распределения справедливо тождество

$$A_n(0,1), \quad (19)$$

поскольку конфигурация $\eta_j = 0$, $\eta_j = 1$ с $z' < z''$ не реализуется. Учитывая условия

$$\sum_{\eta'} A_n(\eta, \eta') = C_n(\eta), \quad (20)$$

$$\sum_{\eta} A_n(\eta, \eta') = C_{n+1}(\eta'), \quad (21)$$

имеем

$$A_n(1,1) = C_{n+1}(1); A_n(1,0) = C_n(1) - C_{n+1}(1); A_n(0,0) = 1 - C_n(1). \quad (22)$$

"Вертикальная" функция распределения полностью определяется одночастичной функцией. Подстановка (19) и (22) в (18) дает

$$\tau \frac{d}{dt} C_n(t) = (C_n(t) - C_{n+1}(t))(G(t) - 1) - (C_{n-1}(t) - C_n(t))G(0), \quad (23)$$

здесь $G(\eta) = G_{10}(\eta)$. Явный вид $G(\eta)$ можно получить, вычисляя значения функции (8) с помощью определения $H(\vec{\eta})$ в (6).

$$G(\eta) = C_n^{-4}(\eta) \sum_{m=0}^4 \binom{4}{m} f_m B_n^m(\eta, 1) B_n^{4-m}(\eta, 0), \quad (24)$$

где

$$f_m = [\exp(-\alpha - 2\alpha(m-2)) + 1]^{-4}. \quad (25)$$

Для двухчастичной функции распределения $B_n(\eta, \eta')$ условие (16) приводит к независимости лишь одной из компонент, к примеру $B_n(1,1)$, т.к.

$$B_n(1,0) = B_n(0,1) = C_n(t) - B_n(1,1); B_n(0,0) = 1 + B_n(1,1) - 2C_n(t). \quad (26)$$

В уравнении для $B_n(t, t)$ снова пригодно приближение (II), так что система уравнений замыкается:

$$\tau \frac{d}{dt} B_n(t, t) = 2 \left[(C_n(t) - C_{n+1}(t)) \left(D(t) - \frac{B_n(t, t)}{C_n(t)} \right) + (C_{n-1}(t) - C_n(t)) D(t) \right] \quad (27)$$

где

$$D(\eta) = C_n^{-4}(\eta) \sum_{m=0}^3 \binom{3}{m} f_{m+1} B_n^{m+1}(\eta, t) B_n^{3-m}(\eta, 0) \quad (28)$$

4. Результаты

Систему уравнений (23) и (27) удобно решать с начальными условиями

$$C_n(t) = B_n(t, t) = \begin{cases} 1, & n \leq M \\ 0, & n > M, \end{cases} \quad (29)$$

отвечающими идеально гладкой доменной стенке, и исследовать стационарное состояние.

Определим ряд параметров, характеризующих доменную стенку. Наличие в (6) $\Omega(\vec{\eta})$ приводит к тому, что реализуются лишь такие конфигурации системы, что для любых x и y в направлении оси z параметры $\eta_j = 1$ до пересечения поверхности стенки и $\eta_j = 0$ после пересечения. Локальное положение доменной стенки можно поэтому охарактеризовать величиной

$$L_{x,y} = l \sum_{\vec{\eta}} \eta_j, \quad (30)$$

где среднее значение

$$\bar{L}_{x,y} = L = l \sum_{\vec{\eta}} \rho(\vec{\eta}) \sum_{\vec{\eta}} \eta_j = l \sum_n C_n(t) \quad (31)$$

следует сопоставить координате доменной стенки в направлении движения. Тогда скорость доменной стенки

$$v = \frac{dL}{dt} = \frac{l}{\tau} \sum_n \frac{d}{dt} C_n(t), \quad t' = t/\tau. \quad (32)$$

Величина $u = \frac{\tau}{l} v$ есть безразмерная скорость движения доменной стенки. Величина u осциллирует с периодом, отвечающим перемещению стенки на расстояние l , поэтому в дальнейшем под

$u = u(\alpha, \infty)$ будем понимать усредненное значение скорости. Осцилляции отражают в уравнениях механизм роста: появление и разрастание на стенке выступов. Анализ системы уравнений показывает, что $u(\alpha, \infty) = -u(-\alpha, \infty)$, $\lim_{\alpha \rightarrow \infty} u(\alpha, \infty) = 1$.

Если (30) дает локальное положение стенки, то под толщиной доменной стенки следует понимать удвоенное значение дисперсии положения:

$$\dot{h}^2 = 2 \left(\overline{L_{x,y}^2} - \overline{L_{x,y}}^2 \right)^{1/2}, \quad (33)$$

поскольку эти величины характеризует размер переходного слоя от одной структуры к другой. Для вычисления $\overline{L_{x,y}^2}$ необходимо использовать парные "вертикальные" функции распределения. Аналогично формуле (22) всех их можно выразить через $C_n(1)$. Окончательный результат:

$$h^2/4\ell^2 = \sum_n C_n(1)(1-C_n(1)) + 2 \sum_{n'} (1-C_{n'}(1)) \sum_{n > n'} C_n(1). \quad (34)$$

Как и u величина h осциллирует, поэтому в дальнейшем под h будем понимать h_{max} .

Удобно ввести еще одну характеристику доменной стенки, вместе с h описывающую интенсивность флуктуаций поверхности. Определим параметр рыхлости структуры δ как отношение площади полной поверхности стенки к площади поверхности в состоянии (29):

$$\delta = 1 + 4 \sum_n B_n(1,0).$$

Как было отмечено, для разрешенных конфигураций величина $L_{x,y} \cdot \ell^{-1}$ является целым числом. Возможно, поэтому, представление для гамильтониана системы, не использующее $\Omega(\vec{n})$.

Введем переменные состояния $n_j, j = (x,y)$, возможные значения которых есть целые числа. Вектор состояния $\vec{n} = (n_1, n_2, \dots, n_j, \dots)$. Тогда

$$\beta H(\vec{n}) = -\alpha \sum_j n_j + \frac{\infty}{2} \sum_{i,j} a_{ij} |n_i - n_j|, \quad (35)$$

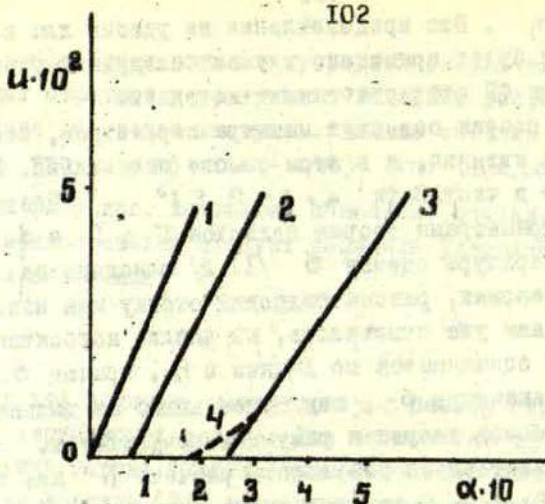
где $a_{ij} = 1$ для ближайших соседей и нулю в остальных случаях, $\sum a_{ij} = 4$. В (35) показано, что избыточная поверхностная энергия возникает при образовании выступов и впадин на стен-

ке, когда $n_i \neq n_j$. Это представление не удобно для исследования кинетики и будет применено в нашей следующей работе для выяснения природы ФП статистическими методами.

Излагаемая теория содержит минимум параметров, необходимых для описания явления, и в этом смысле оптимальна. Использование (3) дает в частности $\alpha = 2\beta P_0 E \ell^3$. Поэтому неопределенными параметрами теории являются τ , ℓ и σ . Существующие в литературе оценки σ /1, 2/ основаны на феноменологических теориях, рассматривающих стенку как непрерывную среду, что, как уже отмечалось, не вполне корректно. В этих теориях σ оценивается по данным $h/2$, причем $\sigma \sim 10$ эрг/см². Данное значение σ , как будет видно из дальнейшего, приводит в излагаемой теории к разумным результатам.

На рисунке представлены результаты расчета u для значений $\alpha = 0,6; 0,8; 1,0$. Соответствующие значения $h/\ell = 1,5; 1,2; 1,1$, а параметра $\delta = 2,2; 1,8; 1,2$. Зависимость $u(\alpha, \alpha_0)$ обладает следующими особенностями. Для $u \ll 1$ величина u линейно зависит от α : $u \sim (\alpha - \alpha_0)$. Значение α_0 определяется величиной α : $\alpha_0 = 0$ при $\alpha < \alpha_0 \approx 0,6$. Зависимость с $\alpha_0 = 0$ можно было ожидать из общих соображений, в этой области значений α $h \gg \ell$, параметр δ также велик, и становится справедливым континуальное приближение работы /3/.

Полученная зависимость может быть сопоставлена экспериментальным кривым в области линейности, поскольку $\alpha \sim E$. Необходимо, однако, выяснить вопрос, почему в теоретических кривых отсутствует область нелинейности при $\alpha < \alpha_0$ ($E_c \leq E < E_0$). Есть веские основания связать отсутствие зависимости вида $u \sim (\alpha - \alpha_c)^\delta$ при $\alpha < \alpha_0$ с характером приближений, вносимых аппроксимацией (II). Приближенные статистические методы, в частности кластерное приближение (II), не позволяют вычислить критические индексы (типа γ) для моделей в теории ФП, а дают лишь асимптотику кривых для больших значений соответствующих параметров. Так для ферромагнетиков методы предсказывают для обратной восприимчивости зависимость вида $(T - T_0)$. В действительности эта зависимость соответствует асимптотике обратной восприимчивости для больших T , в области же $T_c \leq T < T_0$ зависимость нелинейна $(T - T_c)^\delta$ с критическим индексом $\gamma > 1$. Следовательно приближенные методы дают лишь полуколичественные результаты.



Зависимость $u(\alpha, \varepsilon)$. Значения ε : 1) 0,6; 2) 0,8; 3) 1,0. Кривая 4 качественно иллюстрирует отклонение от линейности в области $\alpha < \alpha_0$, наблюдаемое в эксперименте.

Согласно [7], для комнатных температур асимптотика i (В) сегнетоэлектрика BaTiO_3 соответствует $E_0 \approx 4$ кв/см. Теоретическим кривым с $\alpha_0 \sim E_0 \neq 0$ отвечают значения $\varepsilon > \varepsilon_0$. В этой области значений ε имеем $h \approx l$. Полагая $l = 10^{-7}$ см, $\sigma = 10$ эрг/см², $P_s = 26 \cdot 10^{-6}$ кул/см², получаем оценки: $\varepsilon = 0,8 > \varepsilon_0$, $\alpha_0 \approx 4 \cdot 10^{-2}$. Сравнение с данными рис. показывает, что полученные значения ε и α_0 отвечают теоретическим кривым, так что варьирование σ и l в принципе позволяет получить совпадение теоретических и экспериментальных кривых в области $E > L_0$. Величина α_0 быстро возрастает при увеличении ε . Если считать $\sigma = \text{const}$, то отсюда следует, что при понижении температуры величина E_0 также должна возрастать. Это наблюдается и в эксперименте [7].

Изложенный математический аппарат можно применить и к описанию движения 90°-стенок, подбирая иные значения τ , l , σ и вместо (3) используя аппроксимацию

$$\Delta \varphi = -P_s E + O(E^2). \quad (32)$$

Нелинейность $i(E)$ при больших полях может быть вызвана нелинейностями в поведении (3) и (32).

5. Заключение

Развитая теория движения доменных стенок позволяет объяснить основные закономерности в зависимости $\psi(E)$ и, следовательно, $i(E)$. Из теории естественно вытекают малые значения порогового поля E_0 (и $E_0 < E_0$), а также возможность обращения этих величин в нуль. Пороговое поле E_0 появляется у тонких доменных стенок с относительно большим значением поверхностной энергии σ ($\sigma > \sigma_0$). Согласно теории, зависимость $\psi(E)$ неаналитична и отражает особенности процесса переполаризации, который следует рассматривать как кинетический ФП. Необходимо сделать замечание по поводу возможности интерпретации поведения $i(E)$ при $E < E_0$ как результата зарождения доменов /1/. Если считать, что зависимость $i(E) \sim (E - E_0)$ полностью определяется боковым движением доменных стенок, то при $E < E_0$ скорость их движения должна обратиться в нуль. Процесс же зарождения доменов должен проявляться лишь тогда, когда возникает возможность их роста. Поэтому и поведение $i(E)$ при $E < E_0$ должно отражать закономерность движения стенок.

Изложенный подход к проблеме движущихся доменных стенок можно применить и при изучении закономерностей так называемых термических стенок /2/. Для сегнетоэлектриков с ФП первого рода неполярное состояние сменяется полярным не одновременно во всем объеме кристалла, а путем образования и роста зародышей новой фазы. Согласно /8/, в узком интервале температур, включающем температуру ФП T_c , структура кристалла является неупорядоченной, участки новой фазы возникают стохастически. Однако появление этих участков новой фазы не приводит к полной смене фаз, о чем свидетельствует наличие температурного гистерезиса $\Delta T \sim 1$ °К. Следовательно, для роста зародышей новой фазы необходимо изменение температуры $|T - T_c|$,

превосходящее определенное пороговое значение. Максимальная скорость разрастания зародыша может быть оценена как скорость движения термической стенки. Существенно, что скорость движения термической стенки зависит от разности $T - T_0$, так же, как скорость доменной стенки зависит от $E/2$. Изоморфизм двух стенок позволяет использовать уже полученные результаты. При переходе из полярного в неполярное состояние

$$\Delta\phi \approx \frac{Q_0}{kT_0} (T - T_0), \quad (33)$$

где Q_0 - теплота перехода единицы объема. Следовательно параметр $\alpha \sim (T - T_0)$.

Известен ряд работ (см. /1,2/), где скорость роста доменов принимается пропорциональной $\exp(-\frac{\Delta\phi}{kT})$, где $\Delta\phi$ - изменение термодинамического потенциала при появлении выступа или зародыша. Этот подход вызывает принципиальные возражения в связи с его односторонностью, так как вообще не рассматриваются обратные процессы уничтожения неоднородностей структуры. А именно эти процессы и приводят к появлению пороговых полей.

Л и т е р а т у р а

1. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М., Мир, 1965. 555 с.
2. Барфут Дж. Введение в физику сегнетоэлектрических явлений. М., Мир, 1970. 352 с.
3. Rolov B.N., Kuzovkov V.N., Yurkevich V.E. On the calculation of domain wall motion in perovskite-type ferroelectric crystals. - Acta Physica Polonica, 1977, vol. A52, No. 3, p. 383-387.
4. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Статистика процесса перестройки кристаллической решетки в области сегнетоэлектрического фазового перехода. - Изв. АН СССР. Сер. физич., 1975, т. 39, № 4, с. 910-913.
5. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Кинетические уравнения в теории фазовых переходов. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1977, № 6, с. 22-41.

6. Mamada H., Takano F. New approximate method for Ising system. - J.Phys.Soc.Jap., 1968, vol.25, No.3, p.675-686.
7. Merz W.J. Domain formation and domain wall motions in ferroelectric BaTiO₃ single crystals. - Phys.Rev., 1954, vol.95, No.3, p.690-698.
8. Känzig W. Röntgenuntersuchungen über die Seignettelektrizität von Bariumtitanat. - Helv.Phys.Acta, 1951, vol.24, fasc.2, p.175-216.

В.Н.Кувзовков, Б.Н.Ролов

ЛГУ им. ...Стучки (Рига)

КИНЕТИКА ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ
П. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

1. Введение

В [1] была изложена кинетическая теория движущихся доменных стенок. Показано, что ненулевые значения порогового поля E_0 в зависимости скорости движения стенок от электрического поля $V(E) \sim (E-E_0)$ могут наблюдаться лишь для узких доменных стенок со слабо развитыми флуктуациями поверхности. Для таких стенок важную роль начинает играть ограниченность спектра значений волнового вектора \vec{k} для компонент Фурье поля упорядочения, позволяющая дать решеточную модель явления.

Возможно в частности представление, в котором гамильтониан поля упорядочения $\vec{n} = (n_1, n_2, \dots, n_j, \dots)$ имеет вид [1]

$$\rho H(\vec{n}) = -\alpha \sum_j n_j + \frac{\alpha}{2} \sum_{i,j} \alpha_{ij} |n_i - n_j|, \quad (1)$$

где $\beta = (kT)^{-1}$, переменные n_j принимают значения $n_j = 0, 1, 2, \dots, N (N \rightarrow \infty)$, $j = (x, y)$ задает целочисленные координаты квадратной решетки, $\alpha_{ij} = 1$ при $|i-j| = 1$ и нуль в остальных случаях ($\sum_j \alpha_{ij} = 4$),

$$\alpha = -\beta \Delta \Phi l^3, \quad (2)$$

$$\alpha = \beta \sigma l^2. \quad (3)$$

В выражениях (2) и (3) $\Delta \Phi$ есть разность плотностей термодинамических потенциалов более и менее энергетических выгодных структур, разделенных доменной стенкой, σ - плотность поверхностной энергии, l - элементарная длина, следующая из ограниченности спектра флуктуаций по волновому

вектору ($|\vec{\kappa}| < \pi/\ell$). Конфигурации системы представляют собой выступы и впадины на идеально гладкой поверхности. Выступы и впадины сложной формы и больших размеров в модели представляются составленными из элементарных ячеек объема ℓ^3 . В (I) опущены постоянные члены, отвечающие термодинамическому потенциалу менее выгодной структуры и поверхностной энергии гладкой стенки.

Изменение всех параметров n_j на единицу, что отвечает в модели передвижению доменной стенки на расстояние ℓ , не меняет, как это и должно быть, поверхностную энергию в (I).

Исследование кинетики системы показало /1/, что существуют значения $\alpha > \alpha_0$, для которых скорость движения доменной стенки отлична от нуля лишь при $\alpha > \alpha_0(\alpha)$. Для сегнетозлектрической доменной стенки этот результат отвечает наличию порогового поля E_0 , а для термической стенки в сегнетозлектриках - пороговой разности температур /1/. Обращение скорости роста стенки в нуль при $0 \leq \alpha < \alpha_0$ следует интерпретировать как наличие ряда метастабильных состояний стенки, устойчивых относительно флуктуаций её поверхности. Существование этих состояний из (I) непосредственно не следует, поскольку передвижению стенки, согласно (I), отвечает уменьшение $\beta \mathcal{H}(\vec{n})$.

Если принять, что метастабильные положения стенки существуют, то их можно исследовать в модели (I) с помощью аппарата равновесной статистической физики. Согласно /1/, движение доменных стенок представляет собой кинетический ФП. Выясним математическую природу этого ФП.

2. Функции распределения

Рассмотрим вместо выражения (I) более общее

$$\beta \mathcal{H}(\vec{n}) = - \sum_j \alpha_j n_j + \frac{\alpha}{2} \sum_{i,j} \alpha_{ij} |n_i - n_j| \quad (4)$$

Определим $\langle n \rangle$ как среднее положение стенки. Распределение вероятностей, отвечающее этому положению, есть большое каноническое распределение

$$p(\vec{n}) = \frac{1}{Z} \exp(\lambda \sum_i n_i - \beta \mathcal{H}), \quad Z = \sum_{\vec{n}} \exp(\lambda \sum_i n_i - \beta \mathcal{H}), \quad (5)$$

причем λ находится из условия

$$\sum_i \langle n_i \rangle = \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda} = \sum_i \langle n \rangle, \quad (6)$$

$$\langle n_i \rangle = \sum_{\vec{n}} n_i \rho(\vec{n}). \quad (7)$$

Из (5) можно найти

$$-\ln Z = \psi - \sum_i \lambda \langle n \rangle, \quad (8)$$

где $\psi = \beta F$ определяет свободную энергию системы F . Для заданного значения $\langle n \rangle$ $\rho(\vec{n})$ отвечает условию минимума ψ как функционала $\rho(\vec{n})$

$$\psi = \sum_{\vec{n}} \rho(\vec{n}) [\beta H(\vec{n}) + \ln \rho(\vec{n}) - \lambda \sum_i (n_i - \langle n \rangle)] \quad (9)$$

при дополнительном условии

$$\sum_{\vec{n}} \rho(\vec{n}) = 1. \quad (10)$$

Метастабильные состояния, если они существуют, отвечают условию

$$\frac{\partial \psi}{\partial \langle n \rangle} = \sum_i \lambda = 0, \quad \lambda = 0 \quad (11)$$

и должны давать многозначные решения для $\rho(\vec{n})$.

Для получения качественных результатов используем приближение молекулярного поля

$$\rho(\vec{n}) = \prod_j \rho^{(j)}(n_j), \quad (12)$$

представляющее многочастичную функцию распределения как произведение одночастичных. Определим

$$\rho^{(j)}(n_j) = A_j(n), \quad n = n_j. \quad (13)$$

Подставляя (12) в (9) и учитывая условие нормировки

$$\sum_n A_j(n) = 1 \quad (14)$$

с помощью неопределенных множителей Лагранжа ($\gamma_i + 1$):

$$\psi^* = \psi + \sum_i (\gamma_i + 1) (1 - \sum_n A_i(n)), \quad (15)$$

получаем

$$\begin{aligned} \Psi^* = & - \sum_i \alpha_i \sum_n n A_i(n) + \frac{\alpha}{2} \sum_{i,j} \alpha_{ij} \sum_{n,m} |n-m| A_i(n) A_j(m) + \\ & + \sum_i \sum_n A_i(n) \ln n A_i(n) - \lambda \sum_i \left(\sum_n n A_i(n) - \langle n \rangle \right) + \\ & + \sum_i (\gamma_i + 1) \left(1 - \sum_n A_i(n) \right). \end{aligned} \quad (16)$$

Условие минимума

$$\frac{\partial \Psi^*}{\partial A_i(n)} = 0$$

дает

$$A_i(n) = \exp(\gamma_i + (\alpha_i + \lambda)n - \alpha \sum_j \alpha_{ij} \sum_m |n-m| A_j(m)), \quad (17)$$

где γ_i находится из (14):

$$\exp(-\gamma_i) = \sum_n \exp((\alpha_i + \lambda)n - \alpha \sum_j \alpha_{ij} \sum_m |n-m| A_j(m)). \quad (18)$$

Полагая теперь $\alpha_i = \alpha$, $A_i(n) = A(n)$ можно искать метастабильные состояния системы. Проще всего их находить последовательными приближениями, задавая нулевое приближение в виде $A^{(0)}(n) = \delta_{nn'}$, где $n' \sim \frac{N}{2}$ (для ослабления влияния границ с $n=0$ и $n=N$). Как и ранее решение существует лишь при $\alpha > \alpha_0$ (численное значение α_0 занижено по сравнению с /1/, т.к. в /1/ использовалось более сильное приближение). Этим значениям α отвечает такое $\alpha_0(\alpha)$, что при изменении α в пределах $-\alpha_0 \leq \alpha \leq \alpha_0$ $\langle n \rangle$ меняется в пределах $(n' - 0,5, n' + 0,5)$. Найденные решения $A(n)$ быстро убывают при увеличении $|n-n'|$. При изменении n' на единицу Ψ меняется на $-\Sigma \alpha$, однако переход из одного локального минимума в следующий невозможен из-за потенциального барьера. Поскольку α и λ входят в (17) в виде суммы и увеличению α при $\lambda = 0$ отвечает возрастание $\langle n \rangle$, сдвиг стенки на $\delta \langle n \rangle > 0$ можно получить, полагая соответствующее $\lambda > 0$, так что изменение

$$\delta \Psi = \sum_i \lambda \delta \langle n \rangle > 0. \quad (19)$$

Полученные результаты можно трактовать следующим образом. При $\alpha > \alpha_0$, $\alpha < \alpha_0$ устойчивым состоянием доменной стенки становится неподвижное. Флуктуации поверхности стенки столь подавлены, что в процессе флуктуационного движения стенка не способна передвинуться на расстояние порядка ℓ . Математи-

чески это отражается в появлении потенциальных барьеров для ψ . При $\alpha = \alpha_0$ эти барьеры исчезают. Как уже говорилось, решеточная задача возникает при моделировании длинноволнового спектра флуктуаций порядка ($|\vec{k}| < \frac{\pi}{L}$), т.е. в волновом представлении. Особенно модели типа потенциальных барьеров также относятся к \vec{k} -представлению и их не следует непосредственно переносить на координатное представление. Выясним, что происходит со структурой стенки при приближении α к α_0 .

3. Устойчивость системы

Определим "восприимчивость" системы $\chi = \frac{\delta \langle n \rangle}{\delta \alpha}$. При $\alpha = \alpha_0$ малое изменение α приводило к потере устойчивости системы и $\chi = +\infty$. Переход из неподвижного состояния стенки в движущееся можно интерпретировать как ФП.

Рассмотрим корреляционные функции

$$\Gamma(i-j) = \langle (n_i - \langle n_i \rangle)(n_j - \langle n_j \rangle) \rangle, \quad (20)$$

где среднее вычисляется с помощью (1). Эти же функции можно рассчитать, используя в (5) выражение (4) и полагая в окончательных результатах все $\alpha_i = \alpha$:

$$\Gamma(i-j) = \frac{\partial}{\partial \alpha_j} \langle n_i \rangle, \quad \langle n_i \rangle = \frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha_i}. \quad (21)$$

Считая величины $\delta \alpha_j = \alpha_j - \alpha$ и $\delta \langle n_j \rangle = \langle n_j \rangle - \langle n \rangle$ малыми добавками, можем переписать (21) в виде

$$\delta \langle n_i \rangle = \sum_j \Gamma(i-j) \delta \alpha_j. \quad (22)$$

Полагая в (22) все $\delta \alpha_j = \delta \alpha$, получаем

$$\chi = \sum_j \Gamma(j) \quad (23)$$

Для нахождения $\Gamma(j)$ используем уравнения (17). Малые параметры $\delta \alpha_j$ приводят к малым добавкам для одночастичных функций распределения $\delta A_i(n) = A_i(n) - A(n)$. Выполняется условие

$$\sum_n \delta A_i(n) = 0. \quad (24)$$

По определению

$$\delta \langle n_i \rangle = \sum_n n \delta A_i(n). \quad (25)$$

Связь $\delta A_i(n)$ с $\delta \alpha_j$ можно найти, производя линеаризацию системы (17) по малым параметрам

$$\delta A_i(n) = A(n) [(n - \langle n \rangle) \delta \alpha_i - \varepsilon \sum_j \alpha_{ij} \sum_m (|n-m| - \sum_k A(k) |k-m|) \delta A_j(m)]. \quad (26)$$

Условия (24) можно учесть, полагая в (26) $n = 1, 2, \dots, N$ и выражая $\delta A_i(0)$ как

$$\delta A_i(0) = - \sum_{n=1}^N \delta A_i(n). \quad (27)$$

Получаем

$$\delta A_i(n) = A(n)(n - \langle n \rangle) \delta \alpha_i + \frac{1}{4} \sum_j \alpha_{ij} \sum_m \Omega_{nm} \delta A_j(m), \quad (28)$$

где

$$\Omega_{nm} = A(n) [n - |n-m| - \sum_{k=1}^N A(k) (k - |k-m|)] \cdot 4\varepsilon, \quad (29)$$

$n, m = 1, 2, \dots, N$. Аналогично (22) можно определить величины $P_n(j)$:

$$\delta A_i(n) = \sum_j P_n(i-j) \delta \alpha_j. \quad (30)$$

Использование (22), (25) и (30) позволяет записать

$$\Gamma(j) = \sum_{n=1}^N n P_n(j). \quad (31)$$

Представим величины $\Gamma(j)$, $P_n(j)$, $\delta A_j(n)$ и $\delta \alpha_j$ в виде интегралов типа

$$\Gamma(j) = \frac{1}{(2\pi)^2} \iint_{-\pi}^{\pi} e^{i(\vec{u}_j)} \Gamma(\vec{u}) d\vec{u}, \quad (32)$$

где $\vec{u} = (u_x, u_y)$, $\vec{u}_j = u_x \cdot x + u_y \cdot y$. Аналогично определяются $P_n(\vec{u})$, $\delta A_{\vec{u}}(n)$ и $\delta \alpha_{\vec{u}}$. Можно найти, что

$$P_n(\vec{u}) = J(\vec{u}) \sum_{m=1}^N \Omega_{nm} P_m(\vec{u}) + A(n)(n - \langle n \rangle), \quad (33)$$

$$J(\vec{u}) = \frac{1}{2} (\cos u_x + \cos u_y). \quad (34)$$

Пусть Ω_k , $k = 1, 2, \dots, N$ есть собственные значения матрицы Ω_{nm} , тогда детерминант

$$\det(\delta_{nm} - J(\vec{u}) \Omega_{nm}) = \prod_{k=1}^N (1 - J(\vec{u}) \Omega_k) \quad (35)$$

и решение для $\Gamma(\vec{u})$ можно записать в виде

$$\Gamma(\vec{u}) = \sum_{k=1}^N \frac{B_k}{1 - J(\vec{u}) \Omega_k} \quad (36)$$

Коэффициенты B_k находятся при решении (33). Корреляционная функция имеет вид

$$\Gamma(j) = \sum_k B_k \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{e^{i(j|\vec{u}|)} d\vec{u}}{1 - J(\vec{u}) \Omega_k} \quad (37)$$

Поскольку волновой вектор $\vec{k} = e^{-i} \vec{u}$, формула (37) подтверждает, что решетчатая модель описывает флуктуации порядка, ограниченные по значению $|\vec{k}|$. Согласно (23), область стабильности неподвижного состояния стенки соответствует области сходимости ряда $\sum_j \Gamma(j)$. Подставляя (37) в (23), находим

$$\chi = \sum_k B_k \frac{1}{1 - \Omega_k} \quad (38)$$

Точке потери устойчивости соответствует обращение в единицу одного из собственных значений Ω_k . Для $\Omega_k \ll 1$ интеграл в (37) ведет себя как символ Кронекера δ_{j0} , малые Ω_k описывают короткодействующие вклады в (37). Для $\Omega_k \rightarrow 1$ интеграл в (37) пропорционален

$$\frac{1}{r^{1/2}} \exp(-r/r_0), \quad (39)$$

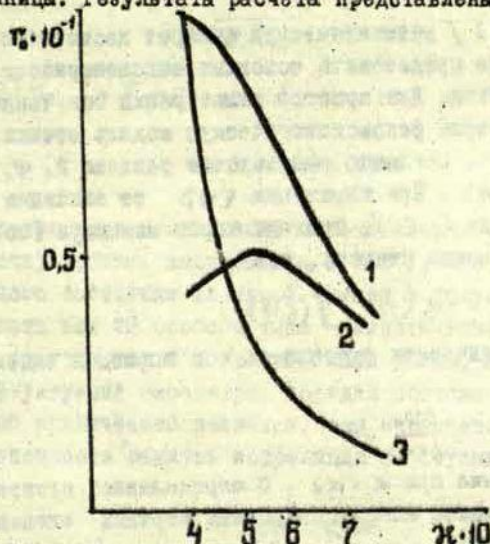
где $r^2 = x^2 + y^2$, $r_0^2 = 2\Omega_k(1 - \Omega_k)$. Величина r_0 есть радиус корреляции флуктуаций поверхности стенки, она обращается в бесконечность при $\Omega_k = 1$, когда корреляции в расположении

выступов и впадин на стенке становятся дальнедействующими. Появление степени $r^{-1/2}$ и зависимость $r_0^2 \sim (1 - \Omega_k)^{-1}$ связаны с приближением (12), поэтому (39) следует рассматривать лишь качественно. Система с гамильтонианом (1) является двумерной. Для всех двумерных систем приближение (12) дает зависимость (39). Для двумерной модели Ивинга известно точное поведение

$$\Gamma(f) \sim \frac{1}{r^{1/4}} \exp(-r/r_0) \quad (40)$$

качественно соответствующее (39).

В результате численного решения уравнений установлено, что лишь два из собственных значений Ω_1 и Ω_2 имеют порядок единицы. Результаты расчета представлены на рисунке.



Характеристики устойчивости неподвижного состояния доменной стенки ($\alpha = 0$): 1) Ω_1 ; 2) Ω_2 ;

3) $r_0 = \left(\frac{2\Omega_1}{1-\Omega_1} \right)^{1/2}$

При $\alpha \rightarrow \alpha_0$ к единице стремится лишь Ω_1 ; причем $(1 - \Omega_1) \sim (\alpha_0 - \alpha)$. Отсюда радиус корреляции $r_0 \sim (\alpha_0 - \alpha)^{-1/2}$. Радиус корреляции флуктуаций поверхности стенки характеризует средние размеры флуктуационно возникающих выступов. (в

плоскости xu). Для больших значений α при $\alpha = 0$ эти выступы малы ($r_0 \sim 1$). При $\alpha \rightarrow \alpha_0$ флуктуации поверхности стенки приводят к разрастанию в плоскости xu первоначально малых выступов, но лишь при $\alpha > \alpha_0$ это разрастание не ограничено по величине ($r_0 \rightarrow \infty$), выступы разрастаются в плоскости xu и стенка передвигается на расстояние порядка высоты выступов.

При $\alpha \rightarrow \alpha_0$ устойчиво неподвижное состояние стенки (первая "фаза"). При $\alpha > \alpha_0$ система испытывает ФП и переходит в движущееся состояние (вторая "фаза"). При $\alpha < \alpha_0$ область существования первой фазы сводится к точке $\alpha = 0$.

4. Феноменологическая модель движущейся стенки

Развитый в / I / математический аппарат достаточно сложен, чтобы наглядно представить основные закономерности движения доменной стенки. Для простой иллюстрации полученных результатов рассмотрим феноменологическую модель стенки. Определим $\psi = \sum \psi_0$. Согласно результатам раздела 2, ψ_0 является функцией $\langle n \rangle$. При изменении $\langle n \rangle$ от значения n' до $n'+1$ ψ_0 меняется на $(-\alpha)$, проходя через максимум (потенциальный барьер). Можно считать, что

$$\psi_0 = -\alpha \langle n \rangle + g(\langle n \rangle), \quad (41)$$

где $g(\langle n \rangle)$ периодическая функция $\langle n \rangle$ с периодом единица. Условие минимума

$$\frac{\partial \psi_0}{\partial \langle n \rangle} = 0$$

должно давать решение при $\alpha < \alpha_0$. С определенной степенью точности $g(\langle n \rangle)$ можно аппроксимировать первыми членами разложения в ряд Фурье

$$g(\langle n \rangle) = \text{const} - \frac{\alpha_0}{2\pi} \cos 2\pi \langle n \rangle, \quad (42)$$

отвечающими указанным требованиям. Используем кинетическое уравнение неравновесной термодинамики

$$\frac{d}{dt} \langle n \rangle = -\xi \frac{\partial \psi_0}{\partial \langle n \rangle}, \quad (43)$$

где ξ - кинетический коэффициент. Для упрощения формул измеряем время в единицах ξ . Определяем $\bar{v} = \frac{d}{dt} \langle n \rangle$. Из (43) при использовании (42) можно получить

$$\frac{1}{(2\pi)^2} \left(\frac{d\bar{v}}{dt} \right)^2 + \bar{v}^2 (\bar{v}^2 - 2\bar{v}\alpha + \alpha^2 - \alpha_0^2) = 0. \quad (44)$$

При $\alpha < \alpha_0$, $t \rightarrow \infty$ решение уравнения (44) есть $\bar{v} = 0$, а при $\alpha \geq \alpha_0$

$$\bar{v} = \frac{\alpha^2 - \alpha_0^2}{\alpha + \alpha_0 \sin(2\pi t \sqrt{\alpha^2 - \alpha_0^2})}. \quad (45)$$

Осцилляции \bar{v} в (45) отражают механизм роста (появление и распространение в плоскости x_y выступов), но не являются наблюдаемыми. Усреднение (45) дает

$$\bar{\bar{v}} = \sqrt{\alpha^2 - \alpha_0^2}. \quad (46)$$

При $\alpha \gg \alpha_0$, $\bar{\bar{v}} = \alpha$.

5. Заключение

Проведенные в настоящей работе исследования подтверждают точку зрения, высказанную в / I /, что переход из неподвижного состояния доменной стенки в подвижное можно трактовать как ФП особого типа - кинетический ФП. Как и любой ФП он становится возможным лишь тогда, когда интенсивность флуктуаций параметров порядка системы достигает определенной критической величины, что отражается в обращении в бесконечность радиуса корреляции флуктуаций поверхности стенки.

Литература

1. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Кинетика переполаризации сегнетоэлектриков. I. Кинетический фазовый переход. (См. статью наст. сб.)

В.С.Быстров, Б.Н.Ролов

ЛГУ им.П.Стучки (Рига)

СОСТОЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ В ОКРЕСТНОСТИ ТОЧКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПЕРВОГО РОДА ПРИ БОЛЬШИХ ФЛУКТУАЦИЯХ ПОЛЯРИЗАЦИИ

I. Введение

Взаимодействие электрона с неоднородностью параметра упорядочения системы при выполнении определенных условий может приводить к локализации электрона вблизи этой неоднородности. Это взаимодействие электрона с флуктуациями внутреннего параметра системы приводит к образованию стабильных квазичастиц — флуктуонов. В случае больших флуктуаций, когда возникают зародыши неравновесной фазы и образуются локализованные состояния электронов в области таких зародышей, соответствующие квазичастицы называют также фазонами /1-5/. Обзор современного состояния теории флуктуонов приведен в /3/. Флуктуоны достаточно подробно исследованы в ферро- и парамагнетиках, в твердых и жидких растворах и в ряде других систем /4,5/. В сегнетоэлектриках последовательное исследование роли флуктуонных состояний предпринято только в самое недавнее время.

Данная работа посвящена исследованию флуктуонных состояний электронов в сегнетоэлектрике в случае сильных флуктуаций поляризации. Для выяснения основных закономерностей влиянием упругих деформаций и анизотропией пока пренебрегаем. Наличие реальных дефектов кристалла (примесей, вакансий и других) и поверхности, ограничивающей кристалл, не учитываем. Полярным эффектом /6,7/ также пренебрегаем, считая, что в сегнетоэлектрике он влияет на физические свойства достаточно далеко от точки фазового перехода в параэлектрической фазе. В работе рассматривается идеальный сегнетоэлектрический кристалл в окрестности точки фазового перехода первого рода между тетрагональной сегнетоэлектрической и кубической параэлектрической фазами.

2. Электрон в сегнетоэлектрическом кристалле

Электрон, движущийся в зоне проводимости сегнетоэлектрического кристалла, взаимодействует с областью флуктуации поляризации как заряд, создающий электрическое поле, с системой диполей. Это взаимодействие происходит за счет поперечных кулоновских сил [8,9]. Поскольку флуктуации поляризации захватывают достаточно большие области, много больше постоянной решетки d , к описанию этого взаимодействия применимо макроскопическое приближение. Это соответствует предположению, что индукция поля мало меняется на расстоянии порядка постоянной решетки. В этом случае потенциальную энергию взаимодействия электрона с флуктуацией поляризации можно записать в виде

$$V(\vec{r}) = -g \cdot P(\vec{r}) = -G \frac{\vartheta}{\rho} [P'(\vec{r}) - P_e]. \quad (1)$$

Здесь P_e - равновесное значение поляризации, ϑ и ρ - объем и дипольный момент (соответствующий спонтанной поляризации) элементарной ячейки данной фазы. Константа взаимодействия представляет собой некоторое усредненное однородное электрическое поле электрона, а константа $G > 0$ есть соответствующая энергетическая константа. В макроскопическом приближении зависимость g и G от расстояния до центра области флуктуации поляризации не учитывается. Энергетическая константа взаимодействия G , должна быть мала по сравнению с шириной зоны проводимости и запрещенной зоны E_g , но велика по сравнению с kT (энергией взаимодействия с фононами) [1]:

$$E_g \ll G \ll kT. \quad (2)$$

В рассматриваемых условиях эффективный радиус облака локализованного электрона много больше постоянной решетки. В этом случае можно применить метод эффективной массы [6,10]. Это соответствует замене истинного гамильтониана электрона, движущегося в идеальном периодическом кристалле, некоторым упрощенным, с эффективным потенциалом (1), отсчитываемым от дна зоны проводимости и с заменой массы электрона на эффективную массу. В адиабатическом приближении энергия электрона, дви-

хущегося в поле (I), может быть записана

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu} \int |\nabla \psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} - G \frac{\psi}{P} \int P(\vec{r}) |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r}, \quad (3)$$

где μ - эффективная масса электрона.

Задача определения волновой функции электрона и поляризации является самосогласованной и нелинейной задачей. Наиболее вероятное, установившееся после локализации электрона, распределение поляризации $P(\vec{r})$ само определяется электронной плотностью и соответствующим эффективным полем электрона

$$E_{\text{эфф}} = G \frac{\psi}{P} |\psi(\vec{r})|^2 - g |\psi(\vec{r})|^2. \quad (4)$$

Самосогласованное состояние может быть определено из условия минимума изменения термодинамического потенциала системы - электрон в сегнетоэлектрике:

$$\Delta \Phi_s = \min_{\psi, P} [\mathcal{F}(\psi(\vec{r}), P(\vec{r}))], \quad \mathcal{F}[\psi(\vec{r}), P(\vec{r})] = \frac{\hbar^2}{2\mu} \int |\nabla \psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} - g \int P(\vec{r}) |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} + \Delta \Phi[P(\vec{r})]. \quad (5)$$

Здесь $\Delta \Phi[P(\vec{r})]$ - изменение термодинамического потенциала сегнетоэлектрика при флуктуации поляризации. Ниже рассмотрим подробнее эту величину.

3. Термодинамический потенциал при флуктуациях поляризации.

Рассмотрим окрестность точки фазового перехода первого рода. В случае сильных флуктуаций отклонение спонтанной поляризации от равновесного значения может достигать значительных величин и приводить к образованию зародышей неравновесной фазы. На границе фаз возникает неоднородное распределение поляризации, которое можно описать некоторой функцией распределения

$$P(\vec{r}) = P_0 \cdot f(\vec{r}). \quad (6)$$

Здесь P_0 - установившаяся разность значений между поляризацией в равновесной фазе и в центре области неравновесной фазы, $f(\vec{r})$ - функция распределения.

Полное изменение термодинамического потенциала системы при образовании области неравновесной фазы с учетом поверхностной энергии:

$$\Delta \Phi = \int_V \Delta \varphi(\vec{r}) d\vec{r} + \int_S \sigma(\vec{r}) d\vec{s}, \quad (7)$$

где $\Delta \varphi(\vec{r}) = \varphi'(\vec{r}) - \varphi_e$ - изменение плотности объемной части термодинамического потенциала, $\sigma(\vec{r})$ - плотность поверхностной энергии.

В параэлектрической фазе при температурах выше температуры Кюри T_0^V равновесное значение $P_e = 0$ и, соответственно, $\varphi_e = 0$. Тогда

$$\Delta \varphi(\vec{r}) = \alpha^V P_e^2(\vec{r}) + \frac{\beta^V}{2} P_e^4(\vec{r}) + \frac{\gamma^V}{3} P_e^6(\vec{r}) + \delta_0 [\nabla P(\vec{r})]^2, \quad (8)$$

где α^V , β^V , γ^V - объемные коэффициенты разложения Ландау-Гинзбурга-Девоншира /II, I2/, δ_0 - коэффициент при корреляционной энергии /II/. В сегнетоэлектрической фазе при $T < T_0^V$ равновесное значение $P_e \neq 0$ и согласно /II, I2/:

$$P_e = -\frac{\beta^V}{2\alpha^V} \left[1 + \left(1 - \frac{4\alpha^V \delta_0^V}{(\beta^V)^2} \right)^{1/2} \right]. \quad (9)$$

Соответствующее изменение $\Delta \varphi$ имеет вид:

$$\Delta \varphi(\vec{r}) = \varphi'(\vec{r}) - \varphi_e = \sum_{n=2}^6 \frac{1}{n!} \frac{\partial^n \varphi_e}{\partial P_e^n} P_e^n(\vec{r}), \quad (10)$$

где

$$\varphi_e = \alpha^V P_e^2 + \frac{\beta^V}{2} P_e^4 + \frac{\gamma^V}{3} P_e^6. \quad (11)$$

Плотность поверхностной энергии согласно работе /I3/ можно представить в виде разложения по поляризации P_s на поверхности раздела фаз:

$$\sigma = \alpha^S P_s^2 + \frac{\beta^S}{2} P_s^4 + \frac{\gamma^S}{3} P_s^6, \quad (12)$$

где α^S , β^S , γ^S - поверхностные коэффициенты разложения.

Далее в данной работе рассматриваются флуктуации только в параэлектрической фазе (при $T > T_0^V$). В этом случае из (7), (8) и (12) получаем следующее уравнение для распределения поляризации

$$\nabla^2 P(\vec{r}) - \delta_0^{-1} [\alpha^V P(\vec{r}) + \beta^V P^3(\vec{r}) + \gamma^V P^5(\vec{r})] = 0, \quad (13)$$

при граничном условии

$$\nabla P(\vec{r})|_S - \delta_0^{-1} [P_s + \beta^S P_s^3 + \gamma^S P_s^5] = 0. \quad (14)$$

В общем виде решение задачи (13) с условием (14) достаточно громоздко и в данной работе не рассматривается. Здесь нас интересуют свойства интегрального выражения термодинамического потенциала (7), в случае, когда такое решение уже известно, или задано некоторой моделью распределения поляризации на границе фаз (6). Например, для сферически симметричной области радиуса R , когда переходный слой $a \ll R$, функция распределения имеет вид /14/

$$f(r) = \left[1 + \exp\left(2 \frac{r-R}{a}\right) \right]^{-1/2} \quad (15)$$

Если рассматривать плоский слой, то в случае фазового перехода второго рода справедливо распределение /12/

$$P(r) = P_0 \operatorname{th}\left(\frac{r}{a}\right). \quad (16)$$

В случае фазового перехода первого рода зависимость $P(r)$ для слоя усложняется и выражается через эллиптические функции, но её качественный характер аналогичен (16) /12/. По данным /12/ для BaTiO_3 наиболее выгодными являются распределения с малой толщиной переходного слоя. Из теории ядра также известно, что потенциал ядра с учетом переходного поверхностного слоя может быть описан потенциалом Вудса-Саксона /15/

$$V(r) = V_0 \left[1 + \exp\left(\frac{r-R}{a}\right) \right]^{-1}. \quad (17)$$

Этот потенциал аналогичен потенциалу $V(r) = q P(r) = q P_0 f(r)$, с $f(r)$ из (15). Таким образом, класс функций распределения $f(r)$, представляет собой некоторые функции типа функций включения или функций фазового состояния /12, 16/, описывающих явления в области фазового перехода и, в пределе $a/R \rightarrow 0$, переходящих в функцию скачка (функцию Хевисайда):

$$f(r) = H(r-R) = \begin{cases} 1, & r \leq R \\ 0, & r > R \end{cases} \quad (18)$$

Преобразуя термодинамический потенциал (7) с учетом (6), (8) и (12), получим:

$$\Delta \Phi = \left\{ \alpha^V \int_V f^2(\vec{r}) d\vec{r} + \delta_0 \int_V [\nabla f(\vec{r})]^2 d\vec{r} + \right. \\ \left. + \alpha^S \int_S f^2(\vec{r}) d\vec{s} \right\} P_0^2 + \frac{1}{2} \left[\beta^V \int_V f^4(\vec{r}) d\vec{r} + \beta^S \int_S f^4(\vec{r}) d\vec{s} \right] P_0^4 + \quad (19)$$

$$+\frac{1}{3} [\gamma^v \int f^6(\vec{r}) d\vec{r} + \gamma^s \int f^6(\vec{r}) d\vec{s}] P_0^6.$$

В этом выражении коэффициенты при степенях P_0 сложным образом зависят от ряда параметров. Для выяснения основных закономерностей в данной работе в дальнейшем рассматривается случай сферически симметричного изотропного распределения поляризации. В этом случае граница раздела фаз есть сфера радиуса R . Тогда (19) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \Delta\Phi = 4\pi R^3 \{ & [\alpha^v R^{-3} \int f^2(r) r^2 dr + \delta_0 R^{-3} \int [\nabla f(r)]^2 r^2 dr + \\ & + \alpha^s R^{-1} f^2(R)] P_0^2 + \frac{1}{2} [\beta^v R^{-3} \int f^4(r) r^2 dr + \beta^s R^{-1} f^4(R)] P_0^4 + \\ & + \frac{1}{3} [\gamma^v R^{-3} \int f^6(r) r^2 dr + \gamma^s R^{-1} f^6(R)] P_0^6. \end{aligned} \quad (20)$$

Вводя здесь обобщенные коэффициенты

$$\begin{aligned} \alpha^* &= \alpha^v \mathcal{J}_1 + \delta_0 \mathcal{J}_2 + \alpha^s R^{-1} f^2(R), \\ \beta^* &= \beta^v \mathcal{J}_2 + \beta^s R^{-1} f^4(R), \quad \gamma^* = \gamma^v \mathcal{J}_3 + \gamma^s R^{-1} f^6(R), \end{aligned} \quad (21)$$

где $\mathcal{J}_n = R^{-3} \int f^{2n}(r) r^2 dr$, $n = 1, 2, 3$,

$$\mathcal{J}_4 = R^{-3} \int [\nabla f(r)]^2 r^2 dr, \quad (22)$$

величину $\Delta\Phi$ можно представить в виде:

$$\Delta\Phi = 4\pi R^3 \left(\alpha^* P_0^2 + \frac{\beta^*}{2} P_0^4 + \frac{\gamma^*}{3} P_0^6 \right). \quad (23)$$

То есть термодинамический потенциал принимает вид обычного разложения Ландау-Гинзбурга-Девоншира относительно установившегося значения поляризации P_0 в центре области флуктуации. Разделяя обобщенные коэффициенты (21) на объемную и поверхностную компоненты, получим:

$$\begin{aligned} \alpha^* &= \alpha_v^* + \alpha_s^* R^{-1}, & \beta^* &= \beta_v^* + \beta_s^* R^{-1}, \\ \gamma^* &= \gamma_v^* + \gamma_s^* R^{-1}, \end{aligned} \quad (24)$$

где

$$\alpha_v^* = \alpha^v \mathcal{J}_1, \quad \beta_v^* = \beta^v \mathcal{J}_2, \quad \gamma_v^* = \gamma^v \mathcal{J}_3, \quad (25)$$

$$\alpha_s^* = \alpha^s f^2(R) + \delta_0 \mathcal{J}_4 R, \quad \beta_s^* = \beta^s f^4(R), \quad \gamma_s^* = \gamma^s f^6(R).$$

Для фазового перехода первого рода коэффициент α^V представляется в виде /II-13/

$$\alpha^V = \alpha_0^V + \alpha_0^I (T - T_0^V). \quad (26)$$

Учитывая вклад поверхностной энергии, получаем

$$\begin{aligned} \alpha^* &= [\alpha_0^V \mathcal{F}_1 + \alpha_0^S f^2(R) R^{-1}] + [\alpha_0^I \mathcal{F}_1 (T - T_0^V) + \alpha_0^S R^{-1}] - \\ &= [\alpha_{ov}^* + \alpha_{os}^* R^{-1}] + [\alpha_{10}^* (T - T_0^V) + \alpha_s^* R^{-1}], \end{aligned} \quad (27)$$

где

$$\alpha_{ov}^* = \alpha_0^V \mathcal{F}_1, \quad \alpha_{10}^* = \alpha_0^I \mathcal{F}_1. \quad (28)$$

Таким образом $\Delta \Phi$ приобретает вид, совпадающий с видом термодинамического потенциала в работах /13, 16/:

$$\begin{aligned} \Delta \Phi &= 4\pi R^3 [(\alpha_v^* + \alpha_s^* R^{-1}) P_0^2 + \frac{1}{2} (\beta_v^* + \beta_s^* R^{-1}) P_0^4 + \\ &+ \frac{1}{3} (\gamma_v^* + \gamma_s^* R^{-1}) P_0^6]. \end{aligned} \quad (29)$$

В таком случае к (29) применимы результаты работ /13, 16/ с учетом вида обобщенных коэффициентов (24), (25), (27) и (28). Температура фазового перехода первого рода в этом случае может быть представлена в виде:

$$T_0(R) = T_0^V - \frac{\alpha_s^*}{\alpha_{10}^* R} = T_0^V - \frac{\alpha^S f^2(R) + \delta_0 \mathcal{F}_1 R}{\alpha_0^I \mathcal{F}_1 R}, \quad (30)$$

а анализ условий устойчивости приводит к соотношениям:

$$\frac{\gamma_s^*}{\gamma_v^*} = \frac{\beta_s^*}{\beta_v^*} = \frac{\alpha_{os}^*}{\alpha_{ov}^*} = \delta < 0, \quad (31)$$

и значения $\alpha_s^* < 0$.

Отсюда следует интересный вывод: если флуктуация такова, что не образуется область неравновесной фазы и плотность поверхностной энергии $\delta = 0$ (т.е. и $\alpha_s^* = 0$), то за счет влияния градиентного члена ($\delta_0 \neq 0$) точка фазового перехода все равно сдвигается. Причем, так как величина корреляционной энергии положительна, должно происходить снижение температуры фазового перехода, в то время как при образовании поверхности

раздела фаз $\alpha_s^* < 0$ и $T_0(R) > T_0^v$. Рассматривая, в таком случае, модель сферической прямоугольной потенциальной ямы, соответствующей функции распределения (18), можно исследовать зависимость условий фазового перехода от величины корреляционного члена ($\alpha_s^* = \delta_0 \bar{\epsilon}_4 R = \alpha_{\delta}^*$ при $\alpha^s = 0$), производя расчеты при различных значениях α^s .

Таким образом, полученные результаты, позволяют записать изменение термодинамического потенциала при образовании области неравновесной фазы в окрестности точки фазового перехода первого рода (при $T > T_0^v$) в виде:

$$\Delta\Phi = 4\pi R^3 \left\{ [\alpha_{10}^* (T - T_0(R)) + \alpha_{0v}^* (1 + \delta R^{-1})] P_0^2 + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \beta_v^* (1 + \delta R^{-1}) P_0^4 + \frac{1}{3} \gamma_v^* (1 + \delta R^{-1}) P_0^6 \right\}, \quad (32)$$

где обобщенные коэффициенты разложения задаются соотношениями (21), (22), (24), (25), (27) и (28), а $T_0(R)$ выражается в виде (30).

4. Состояния электронов

Задача определения состояния электронов, локализованных в области флуктуационного потенциала (1), из минимума функционала (5) приводит к системе нелинейных дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(\vec{r}) - g P(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \\ \nabla^2 P(\vec{r}) - \delta_0^{-1} [P(\vec{r}) + \beta^v P^3(\vec{r}) + \gamma^v P^5(\vec{r})] = \frac{g}{2\delta_0} |\psi(\vec{r})|^2, \end{cases} \quad (33)$$

с условием на поверхности (12), а также граничными условиями в нуле и на бесконечности

$$\psi'(0) = \psi(\infty) = P'(0) = P(\infty) = 0, \quad (34)$$

и условием нормировки волновой функции

$$\int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 0. \quad (35)$$

Эта задача не имеет точного решения. Возможны различные приближенные методы, основанные на теории возмущений /17, 18/ или на прямом вариационном методе /1-6/. Прямые вариационные методы основаны, как правило, на использовании пробной волновой функции электрона. В рассматриваемом случае, представляется

более удобным использование пробной функции распределения поляризации (6). Это приводит к соответствующей пробной функции потенциала (1). Варьирование и нахождение минимума функционала (5) по параметрам потенциала возможно проводить в том случае, если потенциал является суммарным эффективным потенциалом, что и осуществляется в рассматриваемом случае. Следовательно, такой подход справедлив к задаче локализации электрона в области флуктуации поляризации. Предлагаемый метод можно назвать методом параметрического потенциала. Как показано в /19,20/, для такого типа задач (самосогласованные состояния электрона), задание некоторого потенциала, зависящего от параметров, эквивалентно заданию пробной волновой функции электрона, соответствующей решению уравнения Шредингера с таким потенциалом (первое уравнение системы (33)) и зависящим от вариационных параметров, входящих в данный потенциал. Таким образом, метод параметрического потенциала, есть своеобразный прямой вариационный метод и, следовательно, дает для энергии основного состояния электрона E_0 приближенное значение, лежащее выше истинного значения E_0 /20/. Сравнение точности метода можно провести, если получить E_0 другим известным более точным методом (например, численное решение самосогласованной задачи (33) на основе непрерывного аналога метода Ньютона /18/)

Применяя метод параметрического потенциала, с достаточно хорошим приближением в качестве пробного потенциала можно взять потенциал Вудса-Саксона (17). Решения уравнения Шредингера с таким потенциалом хорошо известны /15/. Методами теории деформированного ядра /21/ в модели такого потенциала можно впоследствии учесть анизотропию поляризации. В данном случае нас не интересует волновые функции электрона, а непосредственно энергия его основного состояния. Эта энергия, при равном нулю орбитальном моменте электрона определяется из решения уравнения, вытекающего из свойств волновых функций и устанавливающего связь между E и V_0 при данных значениях параметров R и a /15/:

$$\operatorname{tg} \left[x_0 \xi - \sum_{n=1}^{\infty} \left(\operatorname{arctg} \frac{2 \xi \kappa_0 a}{n} - 2 \operatorname{arctg} \frac{\xi \kappa_0 a}{n + \kappa_0 a (1 - \xi^2)^{1/2}} \right) \right] = \quad (36)$$

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

где $\xi = p' - p_0$, $\kappa_0 = (2\mu V_0 / \hbar^2)^{1/2}$, $x_0 = R\kappa_0$.

Решение этого уравнения $\xi(\alpha, R, V_0)$ позволяет определить энергию основного состояния электрона

$$E = -V_0 [1 - \xi^2(\alpha, R, V_0)]. \quad (37)$$

В предельном случае $\alpha \rightarrow 0$ (переходный слой стремится к нулю) сумма, стоящая в круглых скобках (36), обращается в нуль. Тогда (36) переходит в уравнение для уровней энергии в сферической потенциальной яме глубиной V_0 и радиусом R [15]:

$$\operatorname{tg}(x_0 \xi) = -\xi(1 - \xi^2)^{-1/2}. \quad (38)$$

Далее подробнее рассматривается этот предельный случай. Обобщенные коэффициенты упрощаются и функционал (5) имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(V_0, R) = & \frac{4}{3} \pi R^3 \left\{ [\alpha'_0 (T - T_0(R)) + \alpha''_0 (1 + \delta \cdot R^{-1})] (g^{-1} V_0)^2 + \right. \\ & + \frac{1}{2} \rho^V (1 + \delta R^{-1}) (g^{-1} V_0)^4 + \frac{1}{3} \gamma^V (1 + \delta R^{-1}) (g^{-1} V_0)^6 + \\ & \left. + E(V_0, R) \right\}, \quad E(V_0, R) = -V_0 [1 - \xi^2(V_0, R)]. \end{aligned} \quad (39)$$

В этом случае условия минимума функционала (39) по параметрам R и V_0 можно записать:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial R} = & 4\pi R^2 (g^{-1} V_0)^2 \left\{ [\alpha'_0 (T - T_0^V + \frac{2}{3} \frac{\alpha^S}{\alpha'_0 R}) + \alpha''_0 (1 + \frac{\rho}{3} \frac{\delta}{R})] + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \rho^V (1 + \frac{\rho}{3} \frac{\delta}{R}) (g^{-1} V_0)^2 + \frac{1}{3} \gamma^V (1 + \frac{\rho}{3} \frac{\delta}{R}) (g^{-1} V_0)^4 \right\} + \frac{\partial E(V_0, R)}{\partial R}, \end{aligned} \quad (40)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V_0} = & \frac{8}{3} \pi R^3 g^{-2} V_0 \left\{ [\alpha'_0 (T - T_0^V + \frac{\alpha^S}{\alpha'_0 R}) + \alpha''_0 (1 + \frac{\delta}{R})] + \right. \\ & \left. + \rho^V (1 + \frac{\delta}{R}) (g^{-1} V_0)^2 + \gamma^V (1 + \frac{\delta}{R}) (g^{-1} V_0)^4 \right\} + \frac{\partial E(V_0, R)}{\partial V_0}. \end{aligned} \quad (41)$$

Параметры R и V_0 можно определить, решая численно систему (40), (41) или методом прямой минимизации функционала (39). Однако, в случае энергии $E(V_0, R)$, определяемой выражением типа (38), можно показать, что

$$\frac{\partial E(V_0, R)}{\partial R} = 2 \frac{V_0}{R} \frac{\partial E(V_0, R)}{\partial V_0}, \quad (42)$$

где

$$\frac{\partial E(V_0, R)}{\partial V_0} = - \left[(1 - \xi^2) + \frac{x_0 \xi^3}{x_0 \xi - \operatorname{tg}(x_0 \xi)} \right].$$

Исключая из (40), (41) с помощью (42) производные от энергии, получим уравнение, определяющее поляризацию (в области неравновесной фазы при наличии электрона, локализованного в этой области) в зависимости от радиуса R :

$$\alpha_0 + \beta_0 P_0^2 + \gamma_0 P_0^4 = 0, \quad (43)$$

где

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \alpha_0' (T - T_0^v + 2\alpha_0^s (\alpha_0' R)^{-1}) + \alpha_0^v (1 + 2\delta R^{-1}), \\ \beta_0 &= \frac{1}{2} \beta^v (5 + 6\delta R^{-1}), \quad \gamma_0 = \frac{1}{3} \gamma^v (9 + 10\delta R^{-1}), \quad P_0 = g^{-1} V_0. \end{aligned} \quad (44)$$

Уравнение (43) аналогично обычному уравнению, определяющему равновесное значение поляризации при фазовом переходе первого рода /II/, но с некоторыми "эффективными" коэффициентами α_0 , β_0 , γ_0 (44). Его решение

$$P_0^2 = -0,5 \beta_0 \gamma_0^{-1} [1 + (1 - 4\alpha_0 \gamma_0 \beta_0^{-2})^{1/2}] \quad (45)$$

существует при условии

$$D = \beta_0^2 - 4\alpha_0 \gamma_0 \geq 0, \quad (46)$$

что с учетом (44) приводит к квадратичной форме по R . Корни этой квадратичной формы

$$R_{1,2} = -0,5 BA^{-1} [1 \mp (1 - 4ACB^{-2})^{1/2}], \quad (47)$$

где коэффициенты

$$\begin{aligned} A &= \frac{25}{4} \beta^v{}^2 - 12\alpha^v \gamma^v, \\ B &= 15\delta \beta^v{}^2 - \frac{4}{3} \gamma^v (18(\alpha^s + \alpha_0^v \delta) + 10\alpha^v \delta), \\ C &= 9\beta^v{}^2 \delta^2 - \frac{20}{3} \gamma^v \delta (\alpha^s + \alpha_0^v \delta). \end{aligned} \quad (48)$$

Для существования действительных корней должно выполняться условие $B^2 - 4AC \geq 0$. Считая, что это условие выполняется и корни R_1 и R_2 существуют, получим, что условие (46) выполняется при $R_2 > R > R_1$, если $T > T_0$ ($A < 0$), и при $R_1 > R > R_2$,

если $T < T_e$ ($A > 0$) . Здесь $T_e = T_0^v - \frac{\alpha_0^v}{\alpha_0^s} + \frac{25 \cdot \beta^v}{48 \cdot \alpha_0^s \gamma^v}$.

В случае $C = 0$ имеется только один корень

$$R_0 = -BA^{-1} , \quad (49)$$

и область выполнения условия (46) будет: $R > R_0$ при $T < T_e$ и $R < R_0$ при $T > T_e$. Значение $C = 0$ выполняется также при $\delta = 0$. В этом случае $B = -24 \gamma^v \alpha^b$, а значение A не изменяется . Если рассматривать обобщенные коэффициенты α_s^* (25), то получим, что это соответствует $\delta = 0$. В таком случае вся поверхностная энергия возникает только за счет градиента поляризации в объемной части термодинамического потенциала (8). Следовательно, если в этом случае под α^s понимать её значение как $\alpha_s^* = \delta_0 \text{ЭК} = \alpha_s^*$ (при действительном $\alpha^s = 0$), то R_0 в (49) определяет радиус фазона только при наличии корреляционной поверхностной энергии без поверхностной энергии (12), возникающей вследствие образования поверхности раздела фаз. Можно сказать, что в этом случае фазон переходит во флуктуон.

Проведенное рассмотрение справедливо и для случая обобщенных коэффициентов α^* , β^* , γ^* (21). Необходимо только учесть значение интегральных коэффициентов (22), зависящих от функции распределения (6) и энергию электрона определить в поле соответствующего потенциала (1). В случае потенциала Вудса-Саксона необходимо рассматривать выражение (36), учитывающее наличие переходного слоя a . В общем случае необходимо проводить также варьирование функционала (5) по параметру a .

5. Результаты расчетов и их анализ

В качестве примера расчета был взят BaTiO_3 . Расчеты проводились численным решением на ЭВМ. Значения термодинамических коэффициентов были взяты следующие: $\alpha_0^v = 2\pi C_w^1$, $C_w = 1,5 \cdot 10^5$ СГСЭ ед., $\beta^v = -5,4 \cdot 10^{-13}$ СГСЭ ед., $\gamma^v = 1,14 \cdot 10^{-22}$ СГСЭ ед., $T_0^v = 391^{\circ}\text{К}$ /11,12,22,23/. Расчеты проводились в широком интервале значений параметров α_s , δ : $\alpha_s = -10^{-12}$ до -10^{-8} СГСЭ ед., $\delta = 0, 10^{-6}$ до 10^{-4} см, и при различных значениях константы связи в интервале $g = 10^{-17}$ до 10^{-16} СГСЭ ед.

В данной работе представлена часть результатов этих расчетов, отражающая наиболее характерные закономерности. В таблице I приведены результаты расчетов при $q \approx 0,464 \cdot 10^{-16}$ СГСЭ ед. и различных значениях α^3 и δ^3 следующих величин: 1) радиуса фазона R , 2) установившегося значения поляризации внутри фазона P , 3) полной энергии системы $E_f = \Delta \Phi_s$ (то есть величина изменения термодинамического потенциала системы, соответствующая минимуму функционала (5)), 4) энергии локализованного электрона E , 5) плотности поверхностной энергии σ , 6) температуры Кюри внутри фазона $T_c(R)$, 7) отношения $\alpha = E/\Delta \Phi$, 8) изменения показателя преломления, приведенное на единицу концентрации фазонов $\Delta(n^2)/N$. Последняя величина определяется с помощью оптической индикатриссы /12,24/:

$$\Delta \alpha / N = \Delta(n^2) / N = m \int P(\vec{r}) d\vec{r} + M \int P^2(\vec{r}) d\vec{r} - \frac{4}{3} \pi R^3 (mP + MP^2), \quad (50)$$

где $m \approx 10^{-7}$ СГСЭ ед. и $M \approx 10^{-12}$ СГСЭ ед. есть коэффициенты линейного и квадратичного электрооптического эффекта /11,24/.

В расчетах учитывалась также эффективная масса электрона в зоне проводимости. Для BaTiO_3 согласно /25,26/ $\mu \approx m^* = 3(2/m_t + 1/m_e)^{-1}$, где $m_t = 1,5m$, $m_e = 7,5m$ и m — масса свободного электрона.

На рис. I приведены графики зависимости радиуса фазона от температуры при различных значениях α^3 , δ^3 и q . Величина радиуса R по порядку соответствует радиусу областей Кенцига, $R \sim 10^{-6}$ см /16,22/. При значениях T , близких к T_0^V , радиус сильно растет, обнаруживая явную расходимость в точке T_0 , как это и должно быть в точке фазового перехода.

Величина поляризации P меняется очень слабо. Изменение параметров α^3 , δ^3 и q оказывает незначительное влияние и, в основном, вдали от точки фазового перехода. При приближении к точке фазового перехода значение P стабилизируется около $P = (-\frac{3}{4} \frac{\beta^V}{\gamma^V})^{1/2} \approx 0,594 \cdot 10^5$ СГСЭ ед. Аналогичный эффект впервые был отмечен в работе /27/ для сегнетоэлектрических частиц малых размеров. Таким образом, такая стабилизация P при $T \rightarrow T_0^V$ обусловлена размерным эффектом.

Аналогичным образом ведет себя величина E ; очень незначительно варьирует при изменении параметров α^s , δ (но при $q = \text{const}$) и дает крайне слабую температурную зависимость, стабилизируясь при $T \rightarrow T_0^V$. Значения E определяются значениями константы связи q (или G). Расчеты, проведенные при различных значениях q , показали на линейную зависимость между $\ln E$ и $\ln q$. Эти данные приведены на рис. 2. Для установления количественного соотношения величин E и q необходимо привлечение экспериментальных данных. Например, в параэлектрической фазе для BaTiO_3 при $T = 420^\circ\text{K}$ наблюдаются пики поглощения в областях $E_{12}' = 0,60 \pm 0,62$ эв и $E_{12}'' = 1,8 \pm 2,0$ эв /26/. Соответствующие значения q , определяемые из рис. 2, должны быть в пределах $q' = (1,4 \pm 1,7) \cdot 10^{-17}$ СГСЭ ед. ($G' \sim 1$ эв) и $q'' = (4 \pm 5) \cdot 10^{-17}$ СГСЭ ед. ($G'' \sim 2$ эв). Эти оценки еще не позволяют однозначно определить величину константы связи (для этого необходима однозначная идентификация флуктуационных ловушек, что требует привлечения еще ряда других экспериментальных данных), но полученные значения вполне удовлетворяют соотношению (2). Для BaTiO_3 $E_g \approx 3,3$ эв /28/ и величина $kT \approx 0,035$ эв при $T \approx 400^\circ\text{K}$. Следовательно величина $G = 1 \pm 2$ эв лежит в пределах $kT \ll G \ll E_g$.

Величина $\Delta\Phi_s$ проявляет заметную температурную зависимость, причем характер этой зависимости определяется значениями величины δ . Полная энергия системы $\Delta\Phi$ при $\delta < 0$ и $T \rightarrow T_0^V$ понижается, а при $\delta > 0$ и $T \rightarrow T_0^V$ повышается, оставаясь отрицательной ($\Delta\Phi < 0$).

Этот характер поведения $\Delta\Phi$ определяет и величину отношения $\alpha = E/\Delta\Phi$: $\alpha < 3$ при $\delta' < 0$ и $\alpha > 3$ при $\delta' > 0$. Причем при малых значениях δ и вдали от точки Кюри T_0^V , $\alpha \approx 3$. Значение $\alpha = 3$ удовлетворяет, при отсутствии поверхностной энергии ($\delta = 0$), теореме "1:2:3:4" для самосогласованных состояний электрона /6/ (это соотношение выполняется, например, для поляронов /6,7/). Наличие $\delta \neq 0$ вносит дополнительную энергию и искажает это соотношение.

При $\delta < 0$, появление поверхности раздела фаз ведет к уменьшению общей энергии системы и такое состояние является энергетически более выгодным даже без наличия локализованного электрона. Локализация электрона приводит к еще большему сни-

нению полной энергии системы - образуется фазон. При больших $\delta < 0$ полная энергия всей системы $\Delta\Phi$ определяется именно поверхностью раздела фаз.

При $\delta > 0$, полная энергия системы до локализации электрона положительна. Это соответствует случаю флуктуации поляризации без образования границы раздела фаз, а с некоторым переходным слоем, обусловленным градиентным членом в термодинамическом потенциале системы (корреляционный эффект /29/). Локализация электрона снижает полную энергию системы до некоторой отрицательной величины и, тем самым, образуется энергетически более выгодное состояние, соответствующее флуктуону.

В общем случае, величина поверхностной энергии складывается из положительной корреляционной энергии и отрицательной энергии границы раздела фаз и знак её зависит от соотношения этих двух компонент. Этот эффект проявляется в величине и знаке обобщенного коэффициента α_s^* (см. формулы (24), (25)). И, соответственно, в характере поведения $\Delta\Phi(T)$, $\alpha(T)$, $R(T)$, $T_0(R)$ и других физических величин. Определяя экспериментально поведение этих величин, можно сделать вывод о соотношениях в поверхностной энергии. Таким образом, отличие α от $\alpha = 3$ является некоторым критерием, позволяющим оценить вклад корреляционного эффекта и отнести соответствующие состояния к фазонам ($\alpha < 3$) или флуктуонам ($\alpha > 3$).

Отметим также, что величина термической диссоциации $\Delta\Phi$ связана с величиной фотоионизации E этим же соотношением $\alpha = E/\Delta\Phi$. Это необходимо учитывать при анализе экспериментальных данных по термоактивации. На отличие соотношения α от $\alpha = 3$ указывают также экспериментальные результаты работы /30/. Исследование эквоэлектронной эмиссии с поверхности сегнетоэлектриков /31/ свидетельствует о низкой энергии термоактивации электронов, что в рассматриваемой модели соответствует наличию флуктуонных состояний электронов с $\delta > 0$.

Дальнейший анализ и изучение распределения $\Delta\Phi$ требует знания статистики распределения флуктуонных состояний электронов, что, в свою очередь, определяется статистикой распределения флуктуаций поляризации. Этот вопрос требует специального рассмотрения. Здесь отметим только, что, если использовать для описания распределения флуктуаций поляризации

(и, соответственно, фазонов) функцию включения /12,16/

$$f = \frac{N}{N_0} = \left\{ 1 + \exp \left[\frac{\Delta \varphi (T - T_0^v)}{k T T_0^v} \right] \right\}^{-1}, \quad (51)$$

то, используя рассчитанные значения величины $\Delta(n^{-2})/N$, где $N = f N_0$, и, взяв известное экспериментальное значение $\Delta(n^{-2}) \sim 10^{-4}$ для ВаТ(0₃ /32/, можно оценить N_0 . Для случая малых $\delta < 0$ имеем $N_0 \sim (0,4 + 0,5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, что по порядку величины соответствует концентрациям при других механизмах фоторефрактивного эффекта /32-35/ и также соответствует предельной концентрации фазонов с радиусом $R \sim 10^{-5} + 10^{-6} \text{ см}$.

Рассчитанные значения $\Delta(n^{-2})/N$ свидетельствуют о сильной температурной зависимости этой величины (см. таблицу). Экспериментальные данные указывают также на наличие зависимости Δn от T /36,37/. Но провести точный количественный расчет именно величины Δn , а не приведенной $\Delta(n^{-2})/N$, в настоящий момент не представляется возможным, так как неизвестен характер изменения концентрации N от температуры. Таким образом, для дальнейшего развития теории необходима разработка вопросов статистики флуктуонных состояний.

В заключение автора приносят благодарность Юркевичу В.Э. и Заполу Б.П. за постоянный интерес к работе, плодотворные дискуссии и полезные советы.

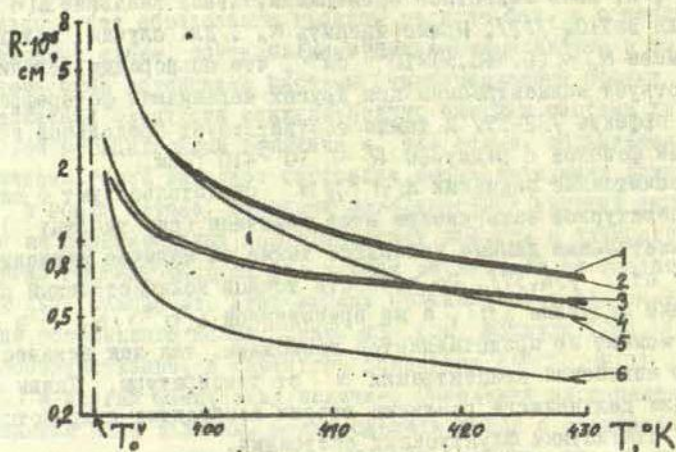


Рис. I. Поведение радиуса фазона в зависимости от температуры при значениях параметров (в СГСЭ ед.):

	1	2	3	4	5	6
g	10^{-16}	10^{-16}	10^{-16}	10^{-16}	10^{-17}	10^{-17}
$-\alpha_s$	10^{-9}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-9}	10^{-10}
$-\delta$	$10^{-4}, 10^{-5}$	0	$10^{-4}, 10^{-5}$	10^{-5}	$10^{-4}, 10^{-5}$	10^{-4}

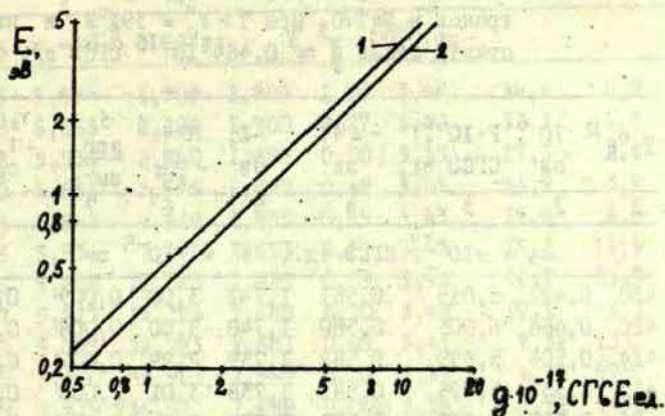


Рис.2. Зависимость между E и q в логарифмическом масштабе.

1 - $\delta = 0$, $\alpha_s = -10^{-9}, -10^{-10}$, $T = 420^\circ\text{K}$;

2 - $\delta = -10^{-4}, -10^{-5}$, $\alpha_s = -10^{-10}, -10^{-12}$, $T = 393^\circ\text{K}$

и фактически сливается с расчетами при $\delta = -10^{-4}$,

$\alpha_s = -10^{-8}$, $T = 392+420^\circ\text{K}$.

Основные характеристики флуктуонных состояний электронов в BaTiO_3 при $T > T_0^V = 391^\circ\text{K}$ и значении константы связи $g \approx 0,464 \cdot 10^{-16}$ СГСЭ ед. ($\theta \approx 2$ эв.)

$T, ^\circ\text{K}$	$R \cdot 10^6$ см	$P \cdot 10^{-4}$ СГСЭ ед.	$-\Delta\Phi$ эв	$-E$ эв	$\alpha =$ $-\frac{E}{\Delta\Phi}$	β $\frac{\partial \rho_T}{\text{см}^2}$	$T_0(K) -$ T_0^V $^\circ\text{K}$	$\frac{\Delta(n^2)}{N}$ см^{-3}
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\alpha_s = -10^{-12}$ СГСЭ ед., $\delta = -10^{-5}$ см								
430	0,422	6,015	0,581	1,742	3,00	0,009	0,06	0,30
420	0,466	6,005	0,580	1,740	3,00	0,008	0,05	0,41
414	0,504	5,999	0,582	1,739	2,99	0,007	0,05	0,51
410	0,537	5,995	0,581	1,738	3,01	0,006	0,04	0,62
406	0,581	5,990	0,579	1,736	2,99	0,005	0,04	0,79
402	0,645	5,985	0,582	1,735	2,99	0,005	0,04	1,07
400	0,690	5,982	0,578	1,734	3,00	0,004	0,04	1,31
398	0,751	5,979	0,578	1,733	2,98	0,004	0,03	1,69
396	0,840	5,975	0,578	1,733	3,00	0,004	0,03	2,37
394	0,997	5,971	0,580	1,732	2,98	0,004	0,02	3,95
392	1,441	5,968	0,582	1,730	2,97	0,004	0,02	11,90
$\alpha_s = -10^{-10}$ СГСЭ ед., $\delta = -10^{-5}$ см								
430	0,437	6,001	0,634	1,739	2,74	0,363	5,46	0,34
420	0,485	5,992	0,655	1,736	2,65	0,361	4,92	0,46
414	0,528	5,985	0,668	1,735	2,60	0,360	4,52	0,59
410	0,567	5,981	0,679	1,734	2,55	0,359	4,21	0,73
406	0,619	5,976	0,699	1,732	2,48	0,358	3,86	0,95
402	0,698	5,971	0,726	1,731	2,34	0,357	3,42	1,36
400	0,754	5,967	0,755	1,730	2,23	0,356	3,17	1,71
398	0,834	5,964	0,794	1,730	2,18	0,356	2,86	2,31
396	0,961	5,961	0,860	1,729	2,02	0,355	2,49	3,53
394	1,207	5,956	1,027	1,728	1,68	0,355	1,98	7,01
392	2,203	5,950	2,075	1,726	0,83	0,354	1,08	42,50

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\alpha_s = -10^{-9}$ СГСЭ ед., $\delta = -10^{-5}$ см								
430	0,613	5,874	1,709	1,703	1,00	3,46	38,9	0,9
420	0,740	5,863	2,220	1,700	0,77	3,46	32,3	1,6
414	0,868	5,856	2,840	1,698	0,60	3,45	27,5	2,6
410	1,000	5,851	3,576	1,697	0,48	3,45	23,9	3,9
406	1,205	5,844	4,929	1,695	0,35	3,43	19,8	6,8
402	1,568	5,835	7,929	1,693	0,21	3,43	15,2	14,9
400	1,876	5,828	11,088	1,691	0,15	3,43	12,7	25,5
398	2,367	5,817	17,284	1,688	0,10	3,42	10,1	51,1
396	3,263	5,795	32,223	1,681	0,05	3,41	7,32	133
394	5,485	5,400	88,901	1,567	0,02	3,34	4,32	575
392	15,699	5,819	736,51	1,688	0,002	3,34	1,52	14900

$\alpha_s = -10^{-10}$ СГСЭ ед., $\delta = -10^{-4}$ см								
430	0,437	5,964	0,635	1,728	2,72	0,356	5,46	0,33
420	0,487	5,963	0,646	1,728	2,67	0,356	4,91	0,46
414	0,529	5,963	0,660	1,728	2,62	0,356	4,51	0,59
410	0,568	5,962	0,671	1,728	2,57	0,356	4,20	0,73
406	0,620	5,962	0,692	1,728	2,50	0,356	3,85	0,95
402	0,698	5,961	0,726	1,728	2,38	0,355	3,42	1,35
400	0,755	5,961	0,750	1,729	2,30	0,355	3,16	1,71
398	0,835	5,961	0,789	1,729	2,19	0,355	2,86	2,32
396	0,961	5,960	0,860	1,729	2,01	0,355	2,49	3,53
394	1,207	5,960	1,027	1,729	1,68	0,355	1,98	7,01
392	2,202	5,960	2,079	1,729	0,83	0,355	1,08	42,50

$\alpha_s = -10^{-9}$ СГСЭ ед., $\delta = -10^{-4}$ см								
430	0,612	5,953	1,727	1,726	1,00	3,54	39,0	0,91
420	0,738	5,952	2,253	1,726	0,77	3,54	32,4	1,60
414	0,864	5,951	2,887	1,726	0,60	3,54	27,6	2,57
410	0,995	5,951	3,639	1,726	0,47	3,54	24,0	3,92
406	1,199	5,950	5,020	1,726	0,34	3,54	19,9	6,85
402	1,559	5,950	8,084	1,726	0,21	3,54	15,3	15,1
400	1,864	5,950	11,32	1,726	0,15	3,54	12,8	25,8

I	2	3	4	5	6	7	8	9
398	2,352	5,950	17,67	1,726	0,10	3,54	10,2	51,7
396	3,242	5,949	33,05	1,726	0,05	3,54	7,37	135
399	5,343	5,949	88,81	1,726	0,02	3,54	4,47	606
392	15,937	5,948	785,40	1,726	0,002	3,54	1,50	16100
$\alpha_s = -10^{-8}$ ГГСЭ ед., $\delta = -10^{-4}$ см								
430	4,111	5,846	508	1,696	0,003	34,4	58,1	270
420	5,527	5,846	917	1,696	0,002	34,4	43,2	655
414	6,968	5,843	1457	1,695	0,001	34,4	34,3	1310
410	8,435	5,841	2134	1,694	0,001	34,4	28,3	2330
406	10,68	5,837	3422	1,693	0,0005	34,3	22,4	4720
402	14,57	5,831	6355	1,692	0	34,3	16,4	11900
400	17,81	5,823	9484	1,690	0	34,3	13,4	21800
398	22,90	5,816	15652	1,687	0	34,2	10,4	46300
396	32,07	5,794	30572	1,681	0	34,1	7,4	126000
394	54,54	5,400	87345	1,566	0	33,7	3,4	565000
392	156,9	5,819	734820	1,688	0	34,2	1,5	
$\alpha_s = +10^{-10}$ ГГСЭ ед., $\delta = -10^{-6}$ см								
420	0,434	6,666	0,591	1,931	3,27	-0,31	-5,5	0,38
410	0,495	6,616	0,571	1,917	3,36	-0,32	-4,8	0,56
406	0,531	6,598	0,559	1,913	3,42	-0,33	-4,5	0,69
400	0,615	6,587	0,525	1,910	3,64	-0,33	-3,9	1,06
396	0,716	6,624	0,492	1,921	3,90	-0,32	-3,3	1,69
394	0,800	6,710	0,483	1,946	4,03	-0,30	-3,0	2,41
392	0,922	7,020	0,578	2,036	3,52	-0,14	-2,6	3,92
$\alpha_s = +10^{-10}$ ГГСЭ ед., $\delta = -10^{-5}$ см								
420	0,449	6,019	0,512	1,744	3,4	-0,36	-5,3	0,37
410	0,511	6,009	0,497	1,741	3,5	-0,36	-4,6	0,54
406	0,548	6,004	0,484	1,740	3,6	-0,36	-4,3	0,66
400	0,635	5,996	0,454	1,738	3,8	-0,36	-3,7	1,02
396	0,744	5,989	0,408	1,737	4,3	-0,36	-3,1	1,65
394	0,846	5,986	0,354	1,736	4,9	-0,36	-2,8	2,42
392	1,055	5,981	0,232	1,735	7,5	-0,36	-2,2	4,71

ЛИТЕРАТУРА

1. Дыхне А.М., Кривоглаз М.А. Флуктуэны вблизи критических точек и точек фазового перехода второго рода. - ФТТ, 1970, т. 12, вып. 6, с. 1705-1717.
2. Кривоглаз М.А. Состояния электронов вблизи точки фазового перехода и в неупорядоченных системах. - ФТТ, 1969, т. II, вып. 8, с. 2230-2240.
3. Кривоглаз М.А. Флуктуонные состояния электрона. - УФН, 1973, т. 3, вып. 4, с. 617-654.
4. Кривоглаз М.А., Труденко А.А. Электронные центры большого радиуса вблизи температуры перехода в ферромагнитное состояние или вблизи критической точки на кривой распада раствора. - УФН, 1970, т. 15, № 12, с. 1956-1967.
5. Трущенко А.А., Пивоваров А.Л. К теории электронных состояний в парамагнитных полупроводниках. - В кн.: Физика магнитных пленок. Материалы семинара по физике магнитных явлений, 4-6 февраля 1975 г. Иркутск, 1975, с. 52-54 (Иркутский гос. пед. ин-т. Проблемная лаборатория физики магнитных явлений).
6. Пекар С.И. Исследования по электронной теории кристаллов. М.-Л., Гостехтеориздат, 1951. 256 с.
7. Поляроны. Сб. под ред. Ю.А. Фирсова. М., Наука, 1975. 423 с.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М., Физматгиз, 1959. 531 с.
9. Тамм И.Е. Основы теории электричества. М., Гостехтеориздат, 1954. 620 с.
10. Пекар С.И. Локальные квантовые состояния электрона в идеальном ионном кристалле. - ЖЭТФ, 1946, т. 16, вып. 4, с. 341-347.
11. Смоленский Г.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., Наука, 1971. 475 с.
12. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига, Зинатне, 1971. 227 с.
13. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамическая теория гомогенных сегнетоэлектрических эффектов в сегнетоэлектриках. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1977, № 2, с. 61-69.

14. Барьяхтар В.Г., Витебский И.М., Яблонский Д.А. Теория образования зародышей при магнитных фазовых переходах первого рода между парамагнитной и магнитоупорядоченной фазами. - ФТТ, 1977, т.19, вып.2, с.347-356.
15. Флюгге З. Задачи по квантовой механике. М., Мир, 1974, т.1. 341 с.
16. Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Термодинамика фазовых переходов в сегнетоактивных твердых растворах. Рига, Зинатне, 1978. 216 с.
17. Боголюбов Н.Н. Об одной новой форме адиабатической теории возмущений в задаче о взаимодействии частицы с квантовым полем. - Укр.математ.журнал, 1950, т.2, № 2, с.3-21.
18. Комаров Л.И., Крылов Е.В., Феранчук И.Д. Численное решение нелинейной самосогласованной задачи на собственные значения. - Журнал выч.математики и математ.физики, 1978, т.18, № 3, с. 681-691.
19. Фейнман Р. Статистическая физика. М., Мир, 1974.
20. Фейнман Р., Хибс А. Квантовая механика и интегралы по траекториям. М., Мир, 1968. 382 с.
21. Гарюев Ф.А. и др. Программа вычисления одночастичных волновых функций в деформированном ядре с помощью непрерывного аналога метода Ньютона. Препринт ОИЯИ, II-8081, Дубна, 1974. 27 с.
22. Кенциг В. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М., Изд-во иностранной литературы, 1960. 234 с.
23. Блинц Р., Хекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. М., Мир, 1975. 398 с.
24. Сонин А.С., Василевский А.С. Электрооптические кристаллы. М., Атомиздат, 1971. 328 с.
25. Wemple S.H., DiDomenico M., Jr., and A.Jayaraman. Electron Scattering in Perovskite-Oxide Ferroelectric Semiconductors. - Phys.Rev., 1969, vol.180, No.2, p.547-556.
26. Бурюан Э.В. Нелинейный кристалл. Титанат бария. М., Наука, 1974. 295 с.
27. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Application of the Landau-Ginzburg-Devonshire theory of microferroelectrics. - Bull.Amer.Phys.Soc., 1976, vol.21, No.4, report KJ2, p.685.

28. Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики-полупроводники. М., Наука, 1976. 408 с.
29. Гинзбург В.Л. Несколько замечаний о фазовых переходах второго рода и микроскопической теории сегнетоэлектриков. - ФТТ, 1960, т.2, № 9, с. 2031-2043.
30. Townsend R.L., LaMascia J.T. Optically Induced Refractive Index Changes in BaTiO_3 . - J.Appl.Phys., 1970, vol.41, No.13, p. 5188-5192.
31. Минц Р.И., Мильман И.И., Крюк В.И. Экзоэлектронная эмиссия полупроводников. - УФН, 1976, т.119, вып. 4, с. 747-766.
32. Леванюк А.П., Осипов В.В. К теории фотоиндуцированного изменения показателя преломления. - ФТТ, 1975, т. 17, вып. 12, с. 3595-3602.
33. Леванюк А.П., Осипов В.В. К теории оптического искажения в сегнето- и пьезоэлектриках. - Изв.АН СССР. Сер. физич., 1975, т.39, № 4, с. 686-689.
34. Леванюк А.П., Осипов В.В. Механизмы фоторефрактивного эффекта. - Изв.АН СССР. Сер.физич., 1977, т.41, № 4, с. 752-770.
35. Шувалов Л.А., Волк Т.Р. Эффект фоторефракции в сегнетоэлектрических кристаллах. - В кн.: Актуальные проблемы современной физики сегнетоэлектрических явлений. Межвузовский тематический сборник. Калинин, 1978, с. 31-70. (Калининский гос.ун-т.)
36. Кузьминов Ю.С. Ниобат и танталат лития. Материалы для нелинейной оптики. М., Наука, 1975. 223 с.
37. Cohen M.G., DiDomenico M., Jr., and Wemple S.H. Influence of Critical Polarization Fluctuations on the Photoelectric Behavior of BaTiO_3 . - Phys.Rev.B., 1970, vol.1, No.11, p. 4334-4337.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ВУДА-САКСОНА К РАСЧЕТУ
ФЛУКТУОННЫХ СОСТОЯНИЙ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ *

В предыдущей работе авторов /1/ подробно рассмотрены флуктунные состояния электронов в сегнетоэлектрике в окрестности точки фазового перехода первого рода. Показано, что образование локализованных состояний электронов определяется условием минимума функционала $\mathcal{F}[\Psi(\vec{r}), P(\vec{r})]$:

$$\Delta \Phi_s = \min_{\Psi, P} [\mathcal{F}(\Psi(\vec{r}), P(\vec{r}))],$$

$$\mathcal{F}[\Psi(\vec{r}), P(\vec{r})] = E + \Delta \Phi,$$

$$\Delta \Phi = 4\pi R^3 \left\{ [\alpha_{10}^* (T - T_0(R)) + \alpha_{ov}^* (1 + \frac{\delta}{R})] P_0^2 + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \beta_v^* (1 + \frac{\delta}{R}) P_0^4 + \frac{1}{3} \gamma_v^* (1 + \frac{\delta}{R}) P_0^6 \right\},$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu} \int |\nabla \Psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} + \int V(\vec{r}) |\Psi(\vec{r})|^2 d\vec{r},$$

$$V(\vec{r}) = -G \frac{\partial}{\partial P} P(\vec{r}) = -g P(\vec{r}), \quad P(\vec{r}) = P'(\vec{r}) - P_0(\vec{r}) = P_0 f(\vec{r}), \quad (1)$$

$$T_0(R) = T_0^v - \frac{\alpha_s^*}{\alpha_{10}^* R}, \quad \alpha_s^* = \alpha^s f^2(R) + \delta_0 \mathcal{F}_4 R,$$

$$\alpha_{10}^* = \alpha_0^1 \mathcal{F}_1, \quad \alpha_{ov}^* = \alpha_0^v \mathcal{F}_1, \quad \beta_v^* = \beta^v \mathcal{F}_2, \quad \gamma_v^* = \gamma^v \mathcal{F}_3,$$

$$\mathcal{F}_i = R^{-3} \int_0^\infty f^{2i}(r) r^2 dr, \quad i = 1, 2, 3,$$

$$\mathcal{F}_4 = R^{-3} \int_0^\infty \left[\frac{df(r)}{dr} \right]^2 r^2 dr.$$

Здесь α'_0 , α_0^v , β^v , γ^v , δ_0 - коэффициенты термодинамического разложения Ландау-Гинзбурга-Девоншира, с учетом корреляционной энергии /2/, α^s , δ - параметры в разложении поверхностной энергии /1,3/, T_0^v - температура Кюри, $f(\vec{r})$ - функция распределения поляризации в области флуктуации, P_0 - значение поляризации в центре области флуктуации, $P_e(\vec{r})$ - равновесное значение поляризации (при $T > T_0^v$, $P_e(\vec{r}) = 0$), Θ и g - энергетическая и полевая константы связи соответственно, Φ и p - объем и дипольный момент элементарной ячейки, $\Delta\Phi$ - изменение термодинамического потенциала кристалла при флуктуации поляризации $P(\vec{r})$, $\Delta\Phi_s$ - изменение термодинамического потенциала системы (электрон в зоне проводимости сегнетоэлектрического кристалла) при локализации электрона в области флуктуации поляризации, E - энергия локализованного электрона.

Энергия локализованного электрона определяется установившимся самосогласованным распределением поляризации, так как потенциал $V(\vec{r}) = -g P(\vec{r})$. Применяя метод параметрического потенциала /1/, используем в качестве пробного потенциала потенциал Вуда-Саксона, учитывающий наличие переходного слоя толщиной a /1,4/:

$$V(\vec{r}) = - \frac{V_0}{1 + \exp\left(\frac{r-R}{a}\right)}, \quad (2)$$

где R - радиус фазона, V_0 - глубина потенциала, определяемая как $V_0 = gP_0$. Соответствующая функция распределения $f(r)$ имеет вид:

$$f(r) = \left[1 + \exp\left(\frac{r-R}{a}\right)\right]^{-1}. \quad (3)$$

Тогда энергия основного состояния локализованного электрона определяется из решения уравнения /4/:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg}\left[x_0\xi - \sum_{n=1}^{\infty} \left(\operatorname{arctg} \frac{2x_0\xi a}{nR} - 2 \operatorname{arctg} \frac{x_0\xi a R^{-1}}{n + x_0 a R^{-1}(1-\xi^2)^{1/2}}\right)\right] = \\ = -\xi(1-\xi^2)^{-1/2} \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$X_0 = \frac{R}{\hbar} (2\mu V_0)^{1/2} = \frac{R}{\hbar} (2\mu g P_0)^{1/2},$$

и значения E :

$$E = -g P_0 (1 - \xi^2). \quad (5)$$

Так как в реальном кристалле толщина переходного слоя не может быть равна нулю, то представляет определенный интерес проследить влияние толщины переходного слоя α на флуктуонные состояния. С этой целью в данной работе проведены расчеты характеристик флуктуонных состояний при различных значениях толщины переходного слоя.

Результаты расчетов приведены в таблицах 1, 2, 3, 4. Значения параметров α^s , δ приведены в таблицах. Параметр $\delta_0 = \frac{\pi}{16} d^2 / 5$, где $d = 4 \cdot 10^{-8}$ см — постоянная решетки для BaTiO_3 в кубической фазе /2/. Остальные параметры следующие: $\alpha'_0 = 2\pi / C_w$, $C_w = 1,5 \cdot 10^5$ СГСЭ ед., $\gamma^v = 1,14 \cdot 10^{-22}$ СГСЭ ед., $\beta^v = -5,4 \cdot 10^{-13}$ СГСЭ ед., $T_0^v = 391$ °К.

Величина плотности поверхностной энергии рассчитывалась по формуле /1/:

$$\sigma = (\alpha_s^* + \alpha_{0s}^*) P_s^2 + \frac{1}{2} \beta_s^* P_s^4 + \frac{1}{3} \gamma_s^* P_s^6, \quad (6)$$

где

$$\alpha_{0s}^* = \delta \alpha_0^v \mathcal{F}_1, \quad \beta_s^* = \delta \beta^v \mathcal{F}_2, \quad \gamma_s^* = \delta \gamma^v \mathcal{F}_3, \quad P_s = P_0 / 2.$$

Относительная величина фоторефрактивного эффекта /1,6/

$$\Delta\alpha / N = \Delta(n^{-2}) / N = m \int P(\vec{r}) d\vec{r} + M \int P^2(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (7)$$

Анализ результатов показывает существенное влияние толщины переходного слоя на основные характеристики флуктуонных состояний. Причем для значений $\alpha \sim 10^{-7} + 10^{-8}$ см изменения основных характеристик величин становятся все менее значительными, а в интервале $\alpha \sim 10^{-6} + 10^{-7}$ см они гораздо более заметны. Это свидетельствует о том, что действительное значение толщины переходного слоя близко к $\alpha \sim 10^{-6}$ см. Фактически величина α также должна зависеть от температуры и для её точного определения при каждой температуре необходимо

проводить минимизацию функционала (I) также и по параметру α . Эта задача будет рассмотрена в дальнейших работах.

Как следует из результатов расчетов, приведенных в таблицах 1, 2, 3, 4, значения поляризации P_0 , энергии электрона E , и плотности поверхностной энергии σ сравнительно мало изменяются при изменении величины α . Заметно изменяется радиус фазона R , величина $\Delta(\eta^2)/N$ и очень сильно меняется полная энергия системы $\Delta\Phi_s$. Причем величина $\Delta\Phi_s$ должна иметь определенные экстремумы, что и наблюдается, например, в таблице 3 (при $\alpha = 0,562 \cdot 10^{-6}$ см, наиболее низкое значение $\Delta\Phi_s = -1092,9$ эв при $T = 392^\circ\text{K}$). Соответствующие изменения других величин также наиболее выражены при этих значениях. Особенно интересно ведет себя температура перехода внутри фазона $T_0(R)$. Она принимает значения как выше T_0^V , так и ниже T_0^V в зависимости от соотношения слагаемых в обобщенном коэффициенте α_s^* . Если вклад корреляционного члена превышает вклад энергии поверхности, то $\alpha_s^* > 0$ и $T_0(R) < T_0^V$, если же наоборот, то $\alpha_s^* < 0$ (т.к. $\alpha^s < 0$) и $T_0(R) > T_0^V$. Причем при температурах $T \rightarrow T_0^V$ величина $T_0(R) \rightarrow T_0^V$ в любом случае. Некоторые значения $T_0(R)$ при $\alpha = 0,0316 \cdot 10^{-6}$ см ведут себя иначе, и даже принимают отрицательные значения. Это свидетельствует лишь о том, что при этих значениях α физические состояния фазонов и флуктуонов не реализуются и модель уже неприменима. Величина $\alpha \sim 10^{-6} + 10^{-7}$ см соответствует оценкам других авторов [2, 7] и величине радиуса корреляции [2, 6, 7].

Таблица I. Основные характеристики флуктуонных состояний
(фазонов, потенциал Вудса-Саксона). Параметры
(в СГСЭ ед.) $\alpha^2 = -10^{-10}$; $d = -10^{-5}$;
 $\rho = .464 \cdot 10^{-16}$

$\alpha \cdot 10^6$ см	1,000	0,562	0,316	0,178	0,100	0,0562	0,0316	
T, °K								
432	-	0,736	0,686	0,587	0,488	0,380	0,305	R · 10 ⁶ , см
422	-	0,886	0,782	0,640	0,515	0,388	0,308	
412	1,260	1,112	0,918	0,718	0,547	0,398	0,312	
402	1,880	1,545	1,161	0,844	0,588	0,410	0,315	
392	4,500	3,240	1,938	1,068	0,643	0,428	0,317	
432	-	10,87	9,20	8,5	7,61	7,40	7,34	P · 10 ⁻⁴ , СГСЭ ед.
422	-	10,14	8,77	8,01	7,53	7,34	7,32	
412	10,79	9,24	8,33	7,69	7,44	7,31	7,30	
402	9,25	8,29	7,74	7,37	7,33	7,27	7,29	
392	6,97	6,92	6,93	7,08	7,16	7,22	7,28	
432	-	5,696	1,975	0,824	0,388	0,162	0,104	-Δφ _г , эВ
422	-	5,399	1,922	0,761	0,338	0,142	0,076	
412	16,82	5,225	1,836	0,685	0,277	0,101	0,043	
402	15,77	5,309	1,735	0,590	0,184	0,067	0,008	
392	22,68	6,660	1,366	0,239	0,050	0,021	0,017	
432	-	3,153	2,668	2,393	2,205	2,143	2,125	-E, эВ
422	-	2,940	2,545	2,322	2,182	2,131	2,120	
412	3,129	2,681	2,418	2,231	2,158	2,118	2,115	
402	2,680	2,405	2,245	2,137	2,125	2,105	2,111	
392	2,022	2,008	2,011	2,055	2,076	2,092	2,108	
432	-	4,83	1,75	0,80	0,23	-0,47	-1,27	-σ, врг см ²
422	-	3,31	1,45	0,73	0,24	-0,48	-1,30	
412	5,30	2,16	1,18	0,66	0,24	-0,49	-1,33	
402	2,44	1,39	0,93	0,60	0,24	-0,49	-1,37	
392	0,93	0,82	0,71	0,56	0,21	-0,46	-1,38	
432	-	0,38	0,24	0,13	0,065	0,030	0,015	$\frac{\Delta(n^2)}{N} \cdot 10^{19}$ см ⁻³
422	-	0,59	0,33	0,16	0,075	0,031	0,016	
412	1,9	1,05	0,49	0,21	0,089	0,034	0,016	
402	4,9	2,34	0,9	0,32	0,108	0,036	0,017	
392	45,2	16,7	3,58	0,61	0,137	0,041	0,017	
432	-	381,29	367,27	337,14	274,90	128,34	-85,78	T ₀ (R), °K
422	-	382,36	369,79	341,50	283,08	131,21	-87,37	
412	388,27	383,74	372,79	346,72	292,96	135,75	-99,39	
402	389,20	385,56	376,58	354,18	301,73	142,50	-94,56	
392	390,20	388,73	383,27	364,37	307,60	156,02	-96,70	

Таблица 2. Основные характеристики флукуонных состояний.
 Параметры (в СГСЭ ед.): $\alpha^s = -10^{-9}$; $\delta = -10^{-5}$;
 $g = 0,464 \cdot 10^{-16}$.

$\alpha \cdot 10^6$ см	1,000	0,562	0,316	0,178	0,100	0,0562	0,0316	
T, °K								
432	-	0,910	0,866	0,730	0,571	0,418	0,318	R · 10 ⁶ , см
422	1,116	1,150	1,012	0,824	0,609	0,436	0,321	
412	1,596	1,519	1,262	0,954	0,659	0,469	0,324	
402	-	2,279	1,749	1,183	0,735	0,516	0,326	
392	-	-	-	2,004	0,971	0,543	0,329	
432	-	9,73	8,24	7,48	7,26	7,16	7,22	P · 10 ⁻⁴ , СГСЭ ед.
422	10,96	8,83	7,85	7,24	7,15	7,12	7,21	
412	9,46	8,01	7,31	7,07	7,00	7,06	7,19	
402	-	7,07	6,87	6,76	6,83	6,96	7,19	
392	-	-	-	6,32	6,64	6,88	7,18	
432	-	6,710	2,811	1,250	0,562	0,213	0,101	- ΔQ, эВ
422	99,44	7,029	2,965	1,287	0,507	0,187	0,080	
412	19,67	7,993	3,372	3,325	0,429	0,163	0,058	
402	-	10,888	4,425	1,311	0,337	0,115	0,036	
392	-	-	-	1,158	0,123	0,030	0,014	
432	-	2,821	2,389	2,170	2,105	2,074	2,090	- E, эВ
422	3,180	2,560	2,278	2,099	2,072	2,062	2,087	
412	2,744	2,323	2,119	2,052	2,029	2,047	2,084	
402	-	2,050	1,993	1,958	1,981	2,018	2,082	
392	-	-	-	1,834	1,925	1,996	2,080	
432	-	3,54	1,61	0,96	0,55	-0,17	-1,08	- σ, эрг/см ²
422	7,33	2,41	1,38	0,89	0,53	-0,13	-1,11	
412	3,59	1,70	1,14	0,86	0,48	-0,04	-1,15	
402	-	1,19	0,99	0,77	0,45	0,09	-1,19	
392	-	-	-	0,66	0,53	0,06	-1,22	
432	-	0,61	0,41	0,21	0,1	0,038	0,017	$\frac{\Delta(n^2)}{N} \cdot 10^{19}$, см ⁻³
422	1,3	1,06	0,61	0,29	0,12	0,042	0,017	
412	3,1	2,12	1,06	0,44	0,14	0,052	0,018	
402	-	5,98	2,60	0,79	0,19	0,068	0,018	
392	-	-	-	3,48	0,42	0,077	0,018	
432	-	398,22	395,65	378,30	337,45	199,63	-34,37	T(R), °K
422	396,02	399,18	396,01	380,36	340,92	212,56	-39,31	
412	397,55	399,05	395,54	383,67	341,89	244,63	-44,52	
402	-	397,23	395,05	384,47	343,82	277,32	-49,83	
392	-	-	-	385,40	365,97	279,88	-55,11	

Таблица 3. Основные характеристики флуктуонных состояний.
 Параметры (в СГСЭ ед.): $\alpha^s = -10^{-11}$; $\delta = -10^{-4}$;
 $q = 0,464 \cdot 10^{-16}$

$\alpha \cdot 10^6$ см T, °K	1,000	0,562	0,316	0,178	0,100	0,0562	0,0316	
432	4,357	3,183	2,573	1,626	1,263	0,740	0,442	R · 10 ⁶ , см
422	5,035	3,737	2,744	2,192	1,308	0,760	0,449	
412	5,811	4,689	3,014	2,319	1,362	0,784	0,456	
402	8,403	6,874	4,198	3,325	1,912	1,042	0,462	
392	19,752	21,826	9,191	7,268	2,902	1,133	0,470	
432	7,17	6,93	6,54	6,55	6,37	6,41	6,408	P · 10 ⁻⁴ , СГСЭ ед.
422	7,00	6,68	6,56	6,33	6,39	6,41	6,39	
412	6,89	6,54	6,50	6,38	6,38	6,38	6,37	
402	6,54	6,30	6,37	6,26	6,28	6,28	6,34	
392	6,26	6,09	6,18	6,16	6,19	6,27	6,31	
432	243,7	88,45	43,5	11,11	5,182	1,066	0,211	- Δφ _p эВ
422	275,6	103,1	40,95	20,48	4,465	0,859	0,172	
412	285,7	140,9	86,65	17,03	8,456	0,647	0,128	
402	451,3	238,1	54,57	27,34	5,177	0,843	0,081	
392	719,5	1092,9	62,51	34,06	1,978	0,135	0,006	
432	10,05	9,01	8,17	7,94	7,64	7,36	6,70	-σ, эрг/см ²
422	9,44	8,37	8,18	7,79	7,71	7,36	6,62	
412	8,95	8,26	7,92	7,92	7,67	7,27	6,51	
402	8,30	7,97	8,02	7,92	7,80	7,23	6,39	
392	8,12	8,02	8,13	8,17	7,97	7,53	6,23	
432	43,0	16,0	7,7	1,95	0,88	0,18	0,038	$\frac{\Delta(n^{-2})}{N} \cdot 10^{19}$ см ⁻³
422	64,0	24,0	9,4	4,6	0,98	0,19	0,040	
412	96,0	47,0	12,2	5,5	1,10	0,21	0,041	
402	269,0	140,0	32,4	15,7	2,99	0,48	0,043	
392	328,0	427,0	32,0	160,0	10,2	0,62	0,045	
432	389,7	387,99	384,5	375,3	353,6	294,4	138,98	T ₀ (R) °K
422	389,9	388,4	385,5	377,8	359,6	304,8	139,9	
412	390,1	389,1	386,2	381,0	364,5	311,2	136,0	
402	390,4	389,7	388,1	383,6	371,8	310,9	127,8	
392	390,9	390,5	390,4	388,4	384,3	350,6	113,2	
432	2,080	2,010	1,896	1,901	1,847	1,860	1,857	-B, эВ,
422	2,032	1,938	1,903	1,835	1,854	1,857	1,851	
412	2,000	1,898	1,885	1,850	1,851	1,849	1,844	
402	1,897	1,828	1,849	1,815	1,822	1,821	1,837	
392	1,815	1,768	1,793	1,787	1,796	1,818	1,829	

Таблица 4. Основные характеристики флукуонных состояний.
 Параметры (в СГСЭ ед.): $\alpha^3 = -10^{-9}$; $\delta = -10^{-4}$; $\vartheta = 0,464 \cdot 10^{-16}$.

$\alpha \cdot 10^6$ см	1,000	0,562	0,316	0,178	0,100	0,0562	0,0316	
T, °K								
432	4,612	3,348	2,671	2,143	1,312	0,779	0,464	R · 10 ⁶ , см
422	5,248	4,307	2,854	2,273	1,364	0,810	0,470	
412	6,191	4,861	3,951	2,408	1,876	1,066	0,477	
402	8,722	7,123	4,385	3,445	2,017	1,147	0,484	
392	27,916	22,967	13,906	8,800	7,477	1,769	0,663	
432	7,06	6,85	6,54	6,29	6,38	6,37	6,33	P · 10 ⁻⁴ , СГСЭ ед.
422	6,96	6,50	6,54	6,35	6,37	6,32	6,30	
412	6,79	6,54	6,32	6,36	6,26	6,29	6,28	
402	6,53	6,33	6,34	6,27	6,25	6,24	6,26	
392	6,18	6,14	6,07	5,98	5,97	6,08	6,22	
432	280,1	100,9	48,93	24,58	5,865	1,224	0,237	- ΔQ, эВ
422	308,1	153,4	45,73	23,02	5,047	1,020	0,184	
412	334,9	156,7	82,52	18,83	9,097	1,678	0,132	
402	500,2	266,5	60,66	30,36	5,914	1,106	0,084	
392	2043,6	1070,6	187,60	45,46	26,290	0,411	0,028	
432	2,049	1,988	1,897	1,824	1,851	1,848	1,833	- E, эВ
422	2,018	1,886	1,897	1,843	1,848	1,833	1,827	
412	1,968	1,897	1,834	1,846	1,816	1,823	1,820	
402	1,895	1,836	1,839	1,818	1,812	1,811	1,815	
392	1,793	1,781	1,762	1,734	1,731	1,762	1,804	
432	10,03	9,08	8,44	7,93	7,96	7,54	6,61	- σ, вдл см ²
422	9,58	8,43	8,35	8,13	7,91	7,34	6,47	
412	8,95	8,50	8,20	8,11	7,95	7,65	6,33	
402	8,52	8,31	8,12	8,23	8,00	7,72	6,19	
392	8,50	8,55	8,32	7,50	7,72	7,55	7,15	
432	50,0	18,0	8,6	4,2	0,99	0,21	0,043	Δ(n ²)/N
422	71,0	34,0	10,5	5,1	1,10	0,23	0,045	
412	113,0	52,0	26,7	6,1	2,80	0,52	0,047	
402	300,0	156,0	36,6	17,5	3,49	0,64	0,048	
392	9110,0	5030,0	1100,0	273,0	167,0	2,27	0,123	
432	395,13	395,42	393,69	386,70	376,21	337,38	171,24	T ₀ (R), °K
422	394,65	394,14	393,91	389,27	380,04	336,63	158,21	
412	394,07	393,97	392,53	391,25	378,97	344,05	142,58	
402	393,09	392,86	393,30	391,42	388,21	370,01	125,27	
392	391,57	391,55	392,13	391,39	392,20	383,30	300,83	

Литература

1. Быстров В.С., Ролов Б.Н. Состояние электронов в сегнетоэлектрике в окрестности точки фазового перехода первого рода при больших флуктуациях поляризации. (См. статью наст.сб.)
2. Смоленский Г.А и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., Наука, 1971. 475 с.
3. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамическая теория геометрических эффектов в сегнетоэлектриках. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.Физ. и техн.наук, 1977, № 2, с.61-69.
4. Флюгге В. Задачи по квантовой механике. М., Мир, 1974, т.1. 341 с.
5. Гинзбург В.Л. Несколько замечаний о фазовых переходах второго рода и микроскопической теории сегнетоэлектриков. - ФТТ, 1960, т.2, № 9, с.2031-2043.
6. Быстров В.С., Ролов Б.Н. К флуктуационному механизму изменения показателя преломления в сегнетоэлектриках. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.Физ. и техн.наук, 1979, № 6, с.56-63.
7. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига, Зинатне, 1971. 227 с.

ТЕРМОДИНАМИКА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК
В ОКРЕСТНОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПЕРВОГО РОДА

Введение

В отличие от бесконечного кристалла, сегнетоэлектрическая тонкая пленка характеризуется значительным вкладом поверхностной энергии и её термодинамический потенциал согласно /1/ может быть представлен в виде

$$\Phi = \Phi_0 + \int_V \rho^V dV + \int_S \rho^S dS, \quad (1)$$

где Φ_0 - термодинамический потенциал параэлектрической фазы, ρ^V и ρ^S определяют объемную и поверхностную плотность термодинамического потенциала. Для фазовых переходов первого рода (ФП) /1/ имеем

$$\begin{aligned} \rho^V &= \alpha^V P^2 + \frac{1}{2} \beta^V P^4 + \frac{1}{3} \gamma^V P^6 + \xi (\text{grad } P)^2 - \Phi_V(P) + \xi (\text{grad } P)^2, \\ \rho^S &= \alpha^S P^2 + \frac{1}{2} \beta^S P^4 + \frac{1}{3} \gamma^S P^6, \end{aligned} \quad (2)$$

где α , β и γ - коэффициенты разложения, P_s - поляризация на поверхности пленки, индексы "V" и "S" определяют объемную и поверхностную составляющую соответственно, ξ - коэффициент, характеризующий вклад энергии, вызванной неравномерностью распределения вектора спонтанной поляризации в пространстве пленки. Поведение поляризации определяется из минимума термодинамического потенциала (1) и может быть сведено, согласно /1/, к дифференциальному уравнению второго рода

$$\xi P'' = \frac{1}{2} \frac{\partial \Phi_V}{\partial P} \quad (3)$$

с двумя граничными условиями

$$P'|_{z=0} = 0, \quad 2\xi P'|_{z=d} + \frac{\partial \rho^S}{\partial P_s} = 0, \quad (4)$$

где $2d'$ - толщина пленки, плоскость которой совпадает с плоскостью XU , а точка нуля оси Z расположена в центре пленки. После интегрирования, с учетом первого граничного условия (4), получаем уравнение, определяющее поведение поляризации в системе

$$\xi (P')^2 = \Phi_V(P) - \Phi_V(P_0), \quad (5)$$

где P_0 - поляризация в центре пленки.

I. Механический аналог

Дифференциальное уравнение (5) представляет собой уравнение движения частицы массой m в потенциальном поле U . Проводя простую трансформацию переменных

$$P \rightarrow x, \quad \xi \rightarrow \frac{m}{2}, \quad z \rightarrow t, \quad \Phi_V(P) \rightarrow -U(x), \quad \Phi_V(P_0) \rightarrow -U(x_0), \quad (6)$$

получим классическое уравнение

$$\frac{m}{2} \dot{x}^2 = U(x_0) - U(x). \quad (7)$$

т.е. наблюдается аналогия между описанием пространственного распределения поляризации в сегнетоэлектрической пленке и движением материальной точки в потенциальном поле. Граничное условие (4), с учетом (5), может быть преобразовано к виду, удобному для проведения графического анализа уравнения (5)

$$\Phi_V(P_S) = \Phi_V(P_0) + \frac{1}{4\xi} \left(\frac{\partial P^5}{\partial P_S} \right)^2. \quad (8)$$

Для простоты графического анализа ограничимся лишь первым членом в разложении плотности поверхностной энергии (2), что упрощает граничное условие (8) и приводит его к следующему виду

$$\Phi_V(P_S) = \Phi_V(P_0) + \frac{1}{\xi} (\alpha S)^2 P_S^2. \quad (9)$$

Графическая иллюстрация, демонстрирующая определенные поляризации в центре пленки и на её поверхности, представлена на рис. а. Величина P_∞ определяет поляризацию бесконечной системы. Значение поляризации в центре пленки и на её поверхности выбрано из физических соображений. Под действием поверхностной энергии поляризация уменьшается, а следовательно,

необходимо выбирать наименьший корень. Кроме того, из графика видно, что поляризация одновременно для всей системы переходит в нуль. Для бесконечной системы роль поверхностных эффектов пренебрежимо мала и $\Phi_V(P_0)$ совпадает с $\Phi_V(P_\infty)$. К аналогичному результату можно прийти также в рамках механического аналога

$$d = \sqrt{\frac{1}{\alpha^3}} \int_{P_0}^{P_0} \frac{dP}{\sqrt{\Phi_V(P) - \Phi_V(P_0)}} \quad (10)$$

При уменьшении толщины пленки будет увеличиваться роль поверхностной энергии и кривая $\Phi_V(P_0)$ будет в значительной степени отличаться от $\Phi_V(P_\infty)$, приближаясь к оси P . Однако это не означает, что ФП под действием только лишь размерного эффекта произойдет при $\Phi_V(P_0) = 0$. Нулевое решение ($P=0$) существует всегда и условия термодинамической устойчивости системы определяют, какое из решений соответствует данному состоянию. Поэтому в отдельных случаях за счет влияния поверхностных эффектов возможно $\Phi_V(P_0) > 0$. Данное рассмотрение проведено в предположении, что поверхностная энергия положительна ($\alpha^3 > 0$).

2. Поляризация системы

Для анализа дифференциального уравнения (3) удобно перейти к безразмерной поляризации ρ и безразмерной координате u

$$P = P_\infty \rho(u), \quad z = \sqrt{\frac{1}{\alpha^3}} u, \quad (11)$$

откуда получаем

$$\rho''_u = \rho(1 - \rho^2)(1 - A\rho^2). \quad (12)$$

Постоянная A выражается через коэффициенты разложения объемной составляющей потенциала

$$A = \frac{2}{1 - \sqrt{1 - 4 \frac{\alpha^3 x^3}{(\rho^3)^2}}} - 1. \quad (13)$$

В точке ФП для массивного образца ($d \rightarrow \infty$), величина $A = 3$. В общем случае постоянная A может меняться в широких пределах и достигать бесконечных значений ($\alpha^3 \rightarrow 0$). Как видно из (13), в зависимости от температуры величина A является убывающей функцией. Введенные обозначения позволяют привести уравнение (5) к виду

$$(\rho')^2 = (\rho_0^2 - \rho^2) \left[-1 + \frac{1+A}{2} (\rho^2 + \rho_0^2) - \frac{A}{3} (\rho^4 + \rho^2 \rho_0^2 + \rho_0^4) \right], \quad (14)$$

где ρ_0 - безразмерная поляризация в центре пленки. Представляя поведение поляризации в виде $\rho = \rho_0 \cdot t$, получаем

$$(t')^2 = \tau_2 (1-t^2)(t^2-B)(C-t^2), \quad (15)$$

где

$$B = \frac{(\tau_1 - \tau_2) + \sqrt{(\tau_1 - \tau_2)^2 - 4\tau_2(1 - \tau_1 + \tau_2)}}{2\tau_2}, \quad \tau_1 = \frac{1+A}{2} \rho_0^2; \quad (16)$$

$$C = \frac{(\tau_1 - \tau_2) - \sqrt{(\tau_1 - \tau_2)^2 - 4\tau_2(1 - \tau_1 + \tau_2)}}{2\tau_2}, \quad \tau_2 = \frac{A}{3} \rho_0^4.$$

Из введенных обозначений видно, что $\tau_1 > \tau_2$, $B > C$, а знак коэффициента C зависит от величины коэффициента $(1 - \tau_1 + \tau_2)$. Для решения дифференциального уравнения (15) удобно перейти к новой переменной V

$$t = \sqrt{\frac{M + NV}{1 + V}} \quad (17)$$

и положить такие ограничения на постоянные M и N , чтобы коэффициенты при первой и третьей степенях V обращались в нуль. Отбрасывая тривиальное решение $M = N$, получаем систему уравнений относительно коэффициентов M и N :

$$\alpha) \begin{cases} MN_1 + NM_1 = 0 \\ M_2 N_3 + N_2 M_3 = 0 \end{cases} \quad \beta) \begin{cases} M_1 N_3 + N_1 M_3 = 0 \\ MN_2 + NM_2 = 0 \end{cases} \quad \epsilon) \begin{cases} MN_3 + NM_3 = 0 \\ M_1 N_2 + N_1 M_2 = 0 \end{cases} \quad (18)$$

Решения дифференциального уравнения (15) для каждого случая могут быть представлены через эллиптические функции [2]:

$$\alpha) \quad V = \frac{M}{N} \operatorname{sn}^2 \left[\frac{2N}{M(N-M)} (MM_1 M_2 M_3 \tau_2)^{1/2} u + \operatorname{const}; \frac{MN_2}{NM_2} \right], \quad (19)$$

$$\beta, \epsilon) \quad V = \frac{M_1}{N_1} \operatorname{sn}^2 \left[\frac{2N_1}{M_1(N-M)} (MM_1 M_2 M_3 \tau_2)^{1/2} u + \operatorname{const}; \frac{M_1 N}{N_1 M} \right],$$

где использованы обозначения

$$M_1 = 1 - M, \quad M_2 = M - B, \quad M_3 = C - M, \quad N_1 = 1 - N, \quad N_2 = N - B, \quad N_3 = C - N. \quad (20)$$

Постоянная в соотношениях (19) может быть определена из условия $t(0) = 1$, откуда следует, что эта постоянная равна полному эллиптическому интегралу с обратным знаком /2/. Это упрощает полученные решения, путем использования соотношения /2/:

$$\operatorname{sn}(Du + \operatorname{Const}; R) = - \frac{\operatorname{cn}(Du; R)}{\operatorname{dn}(Du; R)}, \quad (21)$$

где коэффициенты D и R определены для каждого случая соотношением (19). Таким образом, имеем три решения, определяющие поведение поляризации в пленке. Для выбора необходимого решения удобно воспользоваться графической иллюстрацией рис. 6. Выбирая значения P_0 так, чтобы корни P_1 и P_2 совпадали (кривая $-\Phi_V(P_0)$ опускается и пересекает кривую $\Phi_V(P)$ только в двух точках), из (18) получаем, что $M \neq N$ только для второго решения, т.е. второе решение (18) соответствует корню P_3 . Нам интересуется решение, соответствующее корню P_2 . Для его отыскания рассмотрим частный случай $\Phi_V(P_0) = 0$, откуда с учетом (18) видно (рис. 6), что $M \neq N$ для третьего решения и именно оно соответствует корню P_2 . Следовательно, поведение поляризации в пленке можно представить в виде

$$t(u) = \left[\frac{\mu(1-N) - N(1-M) \frac{\operatorname{cn}(x; k)}{\operatorname{dn}(x; k)}}{(1-N) - (1-M) \frac{\operatorname{cn}(x; k)}{\operatorname{dn}(x; k)}} \right]^{1/2}, \quad (22)$$

где

$$x = \frac{2(1-N)(M_1 M_2 M_3 r_2)^{1/2}}{(1-M)(N-M)} u, \quad k = \frac{N(1-M)}{M(1-N)},$$

$$M = \frac{B + \sqrt{B(B-C)(C-1)}}{1+B-C}, \quad N = \frac{B - \sqrt{B(B-C)(C-1)}}{1+B-C} \quad (23)$$

являются функциями коэффициентов разложения (13), (16), характеризующих вклад объемной системы. Кроме того, в качестве дополнительного параметра поляризации системы (22) существенным образом зависит от её значения в центре пленки (ρ_0), что определяется из граничного условия (4), т.е. коэффициентами

разложения поверхностной энергии, а также постоянной ξ . Учитывая, что поляризация зависит от координаты, понятна зависимость ρ_0 от толщины пленки.

3. Условия устойчивости системы в сегнетоэлектрической фазе

Условия устойчивости системы определяются второй вариацией термодинамического потенциала и согласно (1) сводятся к требованию

$$\delta^2 \Phi = \int_{-d}^d \left[\frac{\partial^2 \Phi_V}{\partial P^2} (\delta P)^2 + 2\xi (\delta P')^2 \right] dz + 2 \frac{\partial^2 \rho^3}{\partial P_s^2} (\delta P_s)^2 > 0. \quad (24)$$

Введем функцию

$$M^2(z) = \xi \left[M'(z) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Phi_V}{\partial P^2} \right]. \quad (26)$$

Добавляя и вычитая из выражения для второй вариации величину

$$2 \int_{-d}^d [M(z) (\delta P)^2]^{(1)} dz, \quad (27)$$

с учетом /3/ получаем

$$\begin{aligned} \delta^2 \Phi = & \int_{-d}^d \left[\left(\frac{\partial^2 \Phi_V}{\partial P^2} + 2M^{(1)}(z) \right) (\delta P)^2 + 4M(z) \delta P \delta P^{(1)} + 2\xi (\delta P')^2 \right] dz + \\ & + \left[2M(-d) + \frac{\partial^2 \rho^3}{\partial P_s^2} \right] (\delta P_s)^2 + \left[-2M(d) + \frac{\partial^2 \rho^3}{\partial P_s^2} \right] (\delta P_s)^2 = \\ = & 2\xi \int_{-d}^d \left[\frac{M(z)}{\xi} (\delta P) + \delta P' \right]^2 dz + \left[2M(-d) + \frac{\partial^2 \rho^3}{\partial P_s^2} \right] (\delta P_s)^2 + \left[-2M(d) + \frac{\partial^2 \rho^3}{\partial P_s^2} \right] (\delta P_s)^2, \quad (28) \end{aligned}$$

откуда вытекают условия устойчивости

$$\xi > 0, \quad 2M(d) < \frac{\partial^2 \rho^3}{\partial P_s^2}. \quad (29)$$

Из соображения симметрии задачи отброшено условие устойчивости, получаемое для функции $M(z)$ в точке $z = -d$. Из соотношений (2), (28) видно, что данная функция является нечетной относительно координаты. Для дальнейшего анализа удоб-

но воспользоваться подстановкой:

$$\mu(z) = - \frac{V^{(1)}(z)}{V(z)}, \quad (30)$$

что позволяет с учетом (3)

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} = \xi \frac{P^{(n)}}{P^{(1)}} \quad (31)$$

привести уравнение (26) к виду

$$P^{(1)} V^{(n)} - P^{(n)} V = 0, \quad (32)$$

откуда получаем

$$V(z) = P^{(1)} \int_c^z \frac{dz}{(P^{(1)})^2} = P^{(1)} \int_c^P \frac{dP}{(P^{(1)})^3} = \xi^{3/2} P^{(1)} \int_c^P \frac{dP}{[\Phi_V(P) - \Phi_V(P_0)]^{3/2}} \quad (33)$$

Постоянная, определяющая нижний предел интегрирования (33), может быть найдена на основе условия Якоби /3/, согласно которому функция $V(z)$ не должна обращаться в нуль во всем интервале изменения аргумента $z \in [-d, d]$, так как данное требование совместно с уравнением (29), согласно /3/, является достаточными условиями минимума функции Φ . Для этой цели проинтегрируем (5), откуда получаем

$$z = -\sqrt{\xi} \int_{P_0}^P \frac{dP}{\sqrt{\Phi_V(P) - \Phi_V(P_0)}} = R(P_0, C) + \int_c^P \frac{\sqrt{\xi} dP}{\sqrt{\Phi_V(P) - \Phi_V(P_0)}}, \quad (34)$$

что позволяет путем простых аналитических преобразований

$$\left(\frac{dz}{dP_0} \right)_P = \left(\frac{\partial R}{\partial P_0} \right)_P - \sqrt{\xi} \cdot \frac{1}{2} \frac{\partial \Phi_V(P_0)}{\partial P_0} \cdot \int_c^P \frac{dP}{[\Phi_V(P) - \Phi_V(P_0)]^{3/2}} \quad (35)$$

получить аналитическую связь между функциями P и V . Учитывая, что $\left(\frac{dz}{dP_0} \right)_P = -\frac{1}{P^{(1)}} \left(\frac{\partial P}{\partial P_0} \right)_z$, имеем

$$V(z) = 2\xi \left(\frac{\partial P_0}{\partial \Phi_V(P_0)} \right) \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial P_0} \right)_z + \frac{2\xi \frac{\partial R}{\partial P_0}}{\frac{\partial \Phi_V(P_0)}{\partial P_0}} P^{(1)}(z) \quad (36)$$

Так как μ - нечетная функция, а V - четная (в случае нечетной функции V будет нарушаться условие Якоби), на основе (36) видно, что постоянную интегрирования C в (35) необ-

ходимо выбирать такую, чтобы выполнялось условие

$$\frac{\partial R(C, P_0)}{\partial P_0} = 0, \quad (37)$$

поскольку $P^{(1)}(z) = -P^{(1)}(-z)$. Таким образом, получаем

$$\mu(z) = -\xi \left(\frac{\partial P^{(1)}}{\partial P_0} \right)_z / \left(\frac{\partial P}{\partial P_0} \right)_z = -\xi \left(\frac{\partial P^{(1)}}{\partial P} \right)_z, \quad (38)$$

характеризующую согласно (29) условия устойчивости системы. Ограничиваясь для простоты лишь первым членом в разложении поверхностной энергии (2), а также учитывая, что в таком приближении граничное условие (4) имеет вид

$$\frac{\alpha^3}{\xi} = -\frac{P_s^{(1)}}{P_s}, \quad (39)$$

условие устойчивости системы (29) можно представить в виде

$$\left[\ln \left(\frac{\partial \ln P}{\partial P_0} \right)_z \right]_z^{(1)} \Big|_{z=d} > 0. \quad (40)$$

В общем случае необходимо учитывать все члены разложения поверхностной энергии (2), что приводит к условию

$$\xi \left(\frac{\partial P^{(1)}}{\partial P_0} \right)_z / \left(\frac{\partial P}{\partial P_0} \right)_z \Big|_{z=d} > -(\alpha^6 + 3\beta^3 P_s^2 + 5\gamma^5 P_s^4). \quad (41)$$

4. Условия устойчивости параэлектрической фазы

Соотношение (26) путем подстановки (30) можно привести в случае параэлектрической фазы системы к дифференциальному уравнению

$$V^{(iv)} - \frac{\alpha^v}{\xi} V = 0, \quad (42)$$

откуда с учетом четности функции V . получаем

$$V = \text{Const} \cdot \text{ch} \left(\sqrt{\frac{\alpha^v}{\xi}} z \right). \quad (43)$$

Это позволяет согласно (29) формулировать условия устойчивости системы в параэлектрической фазе

$$\operatorname{th} \left(\sqrt{\frac{\alpha^v}{\xi}} d \right) > - \frac{\alpha^s}{\sqrt{\alpha^v \xi}} \quad (44)$$

Данное условие выполняется заведомо для всех $\alpha^v > 0$ (если предположить $\alpha^s > 0$). Условием устойчивости параэлектрической фазы системы можно определить не ограничение (44), а требование $\alpha^s > 0$. Однако следует оговориться, что парафаза может быть устойчива и при $\alpha^v < 0$. Анализ условия (44) с учетом /2/ показывает, что для $\alpha^v < 0$ соотношение (44) преобразуется к виду

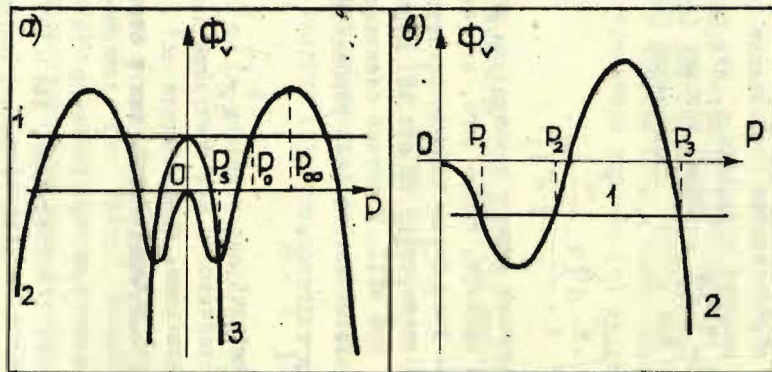
$$\operatorname{tg} \left(\sqrt{-\frac{\alpha^v}{\xi}} d \right) < \frac{\alpha^s}{\sqrt{-\alpha^v \xi}}, \quad (45)$$

откуда можно оценить величину сдвига температуры ФП системы под влиянием размерного эффекта. Кроме того, из (44) и (45) следует, что постепенное уменьшение толщины сегнетоэлектрической пленки уменьшает температуру ФП при ФП I подобно тому, как это имело место при ФП II. В случае бесконечной системы ($d \rightarrow \infty$) условие устойчивости (44) упрощается

$$\sqrt{\alpha^v \xi} > -\alpha^s \quad (46)$$

и может быть заменено классическим условием $\alpha^v > 0$.

Из общих условий устойчивости нет оснований накладывать жестких ограничений на поведение коэффициента α^s . В общем случае α^s может быть как положительной, так и отрицательной величиной. В последнем случае под влиянием размерного эффекта температура ФП согласно (44) и (45) будет увеличиваться. Действительно, для $\alpha^s < 0$ условие (45) заведомо не выполняется, а следовательно, система находится в упорядоченной фазе для всех $\alpha^v < 0$. При $\alpha^v > 0$ условие устойчивости параэлектрической фазы (44) выполняется лишь для определенного интервала толщины сегнетоэлектрической тонкой пленки. При дальнейшем увеличении размеров системы произойдет ФП в сегнетоэлектрическую фазу.



Графический анализ. 1 кривая: $-\Phi_v(P_0)$, 2 кривая: $-\Phi_v(P)$, 3 кривая: $-\Phi_v(P_0) - \frac{(\alpha^2)^2}{\epsilon} P_3^2$.

5. Следствие условия Якоби

Выражение (22), определяющее поведение поляризации в сегнетоэлектрических тонких пленках, выражается через эллиптические функции, которые являются периодическими /2/. Следовательно, формально возможен случай периодического распределения поляризации в системе. Оказывается, что такое предположение нарушает условие Якоби. Действительно, величина $\left(\frac{\partial P}{\partial F_0}\right)$ при периодическом распределении поляризации существенным образом зависит от координаты и может быть как положительной, так и отрицательной величиной. Следовательно, будут существовать точки, где эта величина будет обращаться в нуль, что согласно (36) повлечет за собой обращение в нуль и функции $V(z)$. Это приводит к нарушению условия Якоби. Таким образом, предположение о возможности периодичности поведения поляризации приводит к неустойчивости системы, доказывая тем самым физическую неоправданность сделанного допущения. Поляризация сегнетоэлектрических тонких пленок, хотя и выражается посредством периодических функций, не является периодической, так как толщина пленки значительно меньше периода эллиптических функций, определяющих её поведение.

Литература

1. Маджулис И.Я., Юркевич В.Э., Ролев Б.Н. Термодинамический потенциал системы с размерным эффектом. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1978, № 2, с.35-37.
2. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М., Изд-во физ.-мат. лит., 1963. 1098 с.
3. Гельфанд И.М., Фомин С.В. Вариационное исчисление. М., Физматгиз, 1961. 352 с.

ПРИБЛИЖЕННЫЙ МЕТОД УЧЕТА ВЛИЯНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ
ЭФФЕКТОВ НА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
ПЕРВОГО РОДА

I. Введение

Для анализа сегнетоэлектрических систем с ограниченными размерами предложены теории (модель деполяризующего поля, динамическая модель, электростатистическая модель, концепция поверхностного слоя) основываются на термодинамических и микроскопических представлениях. Это позволяет в основном качественно описать критические явления. Однако любая из предложенных теорий учитывает только определенный механизм процесса перестройки структуры системы при фазовом переходе (Φ).

Поэтому целесообразно развить более общие представления, основанные на энергетическом балансе системы.

В простейшем случае термодинамический потенциал сегнетоэлектрической пленки, нитевидного кристалла или сферической частицы согласно [1] можно представить в виде

$$\Phi^*(T; R) = \left\{ \int_0^R [\Phi(P) + \xi \operatorname{grad}^2 P] r^B dr + R^B \Psi(P_S) \right\} \cdot \frac{B+1}{R^{B+1}}, \quad (I)$$

где $\Phi^*(T; R)$ - плотность общего термодинамического потенциала, $\Phi(P)$ - объемная плотность термодинамического потенциала, $\Psi(P_S)$ - плотность поверхностной энергии, $\xi \operatorname{grad}^2 P$ - энергия неоднородности, P_S - поляризация на поверхности системы, R - геометрический размер системы (полутолщина, пленки, радиус цилиндра или сферы). Показатель B равен нулю, единице или двум в зависимости от геометрии системы (пленка, цилиндр или сфера).

Для ФП первого рода объемный потенциал согласно теории Ландау можно представить в виде

$$\varphi(P) = \alpha^V P^2 + \frac{1}{2} \beta^V P^4 + \frac{1}{3} \gamma^V P^6, \quad (2)$$

где α^V , β^V , γ^V - коэффициенты разложения.

Минимизируя (1) по поляризации, получаем систему уравнений

$$\begin{cases} \xi r^{-B} (r^B P')' = \frac{1}{2} \frac{\partial \varphi(P)}{\partial P}, \\ 2 \xi P' |_{r=R} + \frac{\partial \varphi(P_3)}{\partial P_3} = 0, \\ P' |_{r=0} = 0, \end{cases} \quad (3)$$

определяющую поведение поляризации.

2. Приближенное решение задачи

Как показано в /2/, дифференциальное уравнение системы (3) для пленки решается точно. Решение выражается через эллиптические функции Якоби, но при этом, для использования граничных условий надо прибегать к достаточно грубым приближениям. Для цилиндрической и сферической формы образца дифференциальное уравнение системы (3) не решено. Поэтому задачу надо решать приближенно.

Предполагается, что поляризация в объеме кристалла мало отличается от поляризации бесконечно большого образца (P_∞). Тогда приближенно для объемного потенциала имеем

$$\varphi(P) \simeq \varphi(P_\infty) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varphi(P)}{\partial P^2} \Big|_{P=P_\infty} (P - P_\infty)^2, \quad (4)$$

где

$$P_\infty^2 = \frac{-\beta^V + \sqrt{\beta^{V2} - 4\alpha^V \gamma^V}}{2\gamma^V}$$

и

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P^2} \Big|_{P=P_\infty} = \frac{2\pi}{\epsilon_\infty}. \quad (5)$$

Здесь ϵ_{∞} — диэлектрическая проницаемость в сегнетоэлектрической фазе для массивного образца.

Используя аппроксимацию потенциала (4) и в первом приближении, предполагая, что

$$\Psi(P_s) \approx \alpha^8 P_s^2, \quad (6)$$

вместо системы (3) получаем

$$\begin{cases} P'' - \frac{2\pi}{\xi \epsilon_{\infty}} (P - P_{\infty}) = 0, \\ (\xi P' + \alpha^8 P)|_{r=R} = 0, \\ P'|_{r=0} = 0 \end{cases} \quad (7)$$

для тонкой пленки,

$$\begin{cases} P'' + \frac{P'}{r} - \frac{2\pi}{\xi \epsilon_{\infty}} (P - P_{\infty}) = 0, \\ (\xi P' + \alpha^8 P)|_{r=R} = 0, \\ P'|_{r=0} = 0 \end{cases} \quad (8)$$

для нитевидного кристалла, и

$$\begin{cases} P'' + \frac{2}{\delta} P' - \frac{2\pi}{\xi \epsilon_{\infty}} (P - P_{\infty}) = 0, \\ (\xi P' + \alpha^8 P)|_{r=R} = 0, \\ P'|_{r=0} = 0 \end{cases} \quad (9)$$

для сферической частицы.

Решая системы (7), (8) и 9), получаем следующие распределения поляризации:

для тонкой пленки

$$P(r) = P_{\infty} - \frac{\alpha^8 P_{\infty} \operatorname{ch}(\alpha r)}{\alpha^8 \operatorname{ch}(\alpha R) + \alpha \xi \operatorname{sh}(\alpha R)}, \quad (10)$$

для нитевидного кристалла

$$P(r) = P_{\infty} - \frac{\alpha^s P_{\infty} \mathcal{F}_0(iar)}{\alpha^s \mathcal{F}_0(iaR) - ia \xi \mathcal{F}_1(iaR)}, \quad (II)$$

для сферической частицы

$$P(r) = P_{\infty} - \frac{\alpha^s P_{\infty} \text{sh}(ar)/r}{a \xi \text{ch}(aR)/R - \xi \text{sh}(aR)/R^2 + \alpha^s \text{sh}(aR)/R}, \quad (I2)$$

где

$$\alpha = \sqrt{\frac{2\pi}{\xi \epsilon_{\infty}}}$$

Отметим, что для всех геометрических форм сегнетоэлектрика поляризация убывает по мере приближения к поверхности, если $\alpha^s > 0$, или увеличивается, если $\alpha^s < 0$, т.е. поверхностная энергия положительна или отрицательна,

3. Основные физические характеристики

Используя распределения поляризации в образце (I0), (II) и (I2), можно найти средние поляризации системы соответственно для пленки, нитевидного кристалла и сферы:

$$\overline{P(R)} = P_{\infty} - \frac{\alpha^s P_{\infty}}{aR} \frac{\text{th}(aR)}{[\alpha^s + \alpha \xi \text{th}(aR)]}, \quad (I3)$$

$$\overline{P(R)} = P_{\infty} + \frac{2\alpha^s P_{\infty}}{aR} \frac{i \mathcal{F}_1(iaR)}{\alpha^s \mathcal{F}_0(iaR) - ia \xi \mathcal{F}_1(iaR)}, \quad (I4)$$

$$\overline{P(R)} = P_{\infty} - \frac{3\alpha^s P_{\infty}}{aR} \frac{\operatorname{ch}(\alpha R) - \operatorname{sh}(\alpha R)/\alpha R}{\alpha \{ \operatorname{ch}(\alpha R) - \xi \operatorname{sh}(\alpha R)/R + \alpha^s \operatorname{sh}(\alpha R) \}} \quad (15)$$

Для нахождения диэлектрической проницаемости в параэлектрической фазе предположим, что система находится во внешнем поле E . Если E мало, тогда и индуцированная поляризация P_E мала и следовательно в объемном потенциале $\Phi(R)$ можно учитывать только первый член разложения (2). Тогда вместо системы (3) получаем

$$\begin{cases} \xi r^{-B} (r^{+B} P_E')' = \alpha^V P_E - \frac{1}{2} E, \\ (\xi P_E' + \alpha^s P_E)|_{r=R} = 0, \\ P_E'|_{r=0} = 0 \end{cases} \quad (16)$$

Решая (16) и учитывая, что

$$E = 4\pi \frac{\partial P_E}{\partial E}$$

можно найти средние диэлектрические проницаемости $\overline{\epsilon}(R, T)$ соответственно для пленки, нитевидного кристалла и сферы в параэлектрической фазе:

$$\overline{\epsilon}(R, T) = \frac{2\pi}{\alpha^V} - \frac{2\pi\alpha^s}{\alpha^V R} \left(\frac{\xi}{\alpha^V}\right)^{1/2} \frac{\operatorname{th}\left(\sqrt{\frac{\alpha^V}{\xi}} R\right)}{\alpha^s + \sqrt{\alpha^V \xi} \operatorname{th}\left(\sqrt{\frac{\alpha^V}{\xi}} R\right)}, \quad (17)$$

$$\overline{\epsilon}(R, T) = \frac{2\pi}{\alpha^V} + \frac{4\pi\alpha^s}{\alpha^V R} \left(\frac{\xi}{\alpha^V}\right)^{1/2} \frac{i J_1\left(i\sqrt{\frac{\alpha^V}{\xi}} R\right)}{\alpha^s J_0\left(i\sqrt{\frac{\alpha^V}{\xi}} R\right) - i\sqrt{\alpha^V \xi} J_1\left(i\sqrt{\frac{\alpha^V}{\xi}} R\right)}, \quad (18)$$

$$\overline{\epsilon}(R, T) = \frac{2\pi}{\alpha^V} - \frac{6\pi\alpha^s}{\alpha^V R} \left(\frac{\xi}{\alpha^V}\right)^{1/2} \frac{\operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{\alpha^V}{\xi}} R\right) - \operatorname{sh}\left(\sqrt{\frac{\alpha^V}{\xi}} R\right) \cdot \sqrt{\frac{\xi}{\alpha^V}}/R}{\sqrt{\alpha^V \xi} \operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{\alpha^V}{\xi}} R\right) - \xi \operatorname{sh}\left(\sqrt{\frac{\alpha^V}{\xi}} R\right)/R + \alpha^s \operatorname{sh}\left(\sqrt{\frac{\alpha^V}{\xi}} R\right)} \quad (19)$$

Действуя аналогичным образом, получаем выражения для средних диэлектрических проницаемостей в сегнетоэлектрической фазе:

$$\varepsilon(R, T) = \frac{\overline{P(R, T)}}{P_{\infty}} \varepsilon_{\infty}, \quad (20)$$

где $\overline{P(R, T)}$ соответственно средняя поляризация пленки, нитевидного кристалла или сферы.

Используя аппроксимацию (4), общий потенциал $\varphi^*(T, R)$ можно привести к виду

$$\varphi^*(T, R) = \frac{R^{B+1}}{B+1} \left[\varphi(P_{\infty}) + \frac{2\pi P_{\infty}}{\varepsilon_{\infty}} [P_{\infty} - \overline{P(R, T)}] \right]. \quad (21)$$

Условие ФП находим из равенства потенциалов, что в этом случае значит:

$$\varphi^*(T, R) = 0,$$

или

$$\frac{P(R, T)}{P_{\infty}} = 1 + \frac{\varepsilon_{\infty} \varphi(P_{\infty})}{2\pi P_{\infty}^2}. \quad (22)$$

Условие ФП (22) можно привести к виду

$$\frac{\overline{P(R, T)}}{P_{\infty}} = 1 - \frac{2 \sqrt{1 - 4 \frac{\alpha^v \gamma^v}{\beta^{v^2}} - 1}}{12 \sqrt{1 - 4 \frac{\alpha^v \gamma^v}{\beta^{v^2}}}}. \quad (23)$$

Заметим, что левая часть равенства (23) зависит только от температуры, которая в свою очередь равняется температуре ФП. Итак, зная температуру ФП, из выражения (23) находим величину поляризации при ФП. Если температура ФП уменьшается ($\alpha^v \gamma^v / \beta^{v^2} < 3/16$), то отношение $\overline{P(R, T)} / P_{\infty}$ уменьшается до 5/6 (при $\alpha^v \rightarrow -\infty$). Это значит, что при температурах ФП сдвигающихся влево, приближение (4) допустимо.

Если температура ФП увеличивается ($\alpha^v \gamma^v / \beta^{v^2} > 3/16$), то отношение $\overline{P(R, T)} / P_{\infty}$ может неограниченно расти и следовательно аппроксимация (4) не пригодна.

4. Температура фазового перехода

При ФП в массивном образце выполняется соотношение

$$\alpha^v \gamma^v / \beta^{v^2} \Big|_{T=T_0} = \frac{3}{16}, \quad (24)$$

где T_0 - температура ФП для бесконечного образца. Если температура ФП уменьшается, тогда, как следует из соотношения (23), $P(R,T)/P_\infty < 1$. А это в свою очередь возможно только тогда, когда $\alpha^s > 0$, независимо от геометрической формы и размеров образца. Аналогичным образом можно показать, что температура ФП увеличивается, если $\alpha^s < 0$. Иными словами, температура ФП уменьшается, если поверхностная энергия положительна и, наоборот, - температура ФП увеличивается, если поверхностная энергия отрицательна.

Из сказанного следует, что приближение применимо в случае, когда поверхностная энергия положительна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маджулис И.Я., Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамический потенциал систем с размерным эффектом. - Известия АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1978, № 2, с.35-38.
2. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига, Зинатне, 1971, с.96-107.

И. Я. Маджулис
ЛГУ им. П. Стучки (Рига)

ПРИБЛИЖЕННЫЙ МЕТОД УЧЕТА ВЛИЯНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ
ЭФФЕКТОВ НА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
ВТОРОГО РОДА

1. Введение

Для анализа сегнетоэлектрических систем с ограниченными размерами с фазовым переходом (ФП) второго рода, как и в работе /1/, можно исходить из термодинамических соображений с использованием феноменологической поверхностной энергии. В таком случае, согласно /2/, общий термодинамический потенциал Φ^* сегнетоэлектрической пленки, нитевидного кристалла или сферической частицы можно представить в виде

$$\Phi^*(R, T) = \frac{B+1}{R^{B+1}} \left\{ \int_0^R [\Phi(P) + \xi \operatorname{grad}^2 P] r^B dr + R^B \Psi(P_s) \right\}, \quad (1)$$

где $\Phi(P)$ - объемная плотность термодинамического потенциала, $\Psi(P_s)$ - плотность поверхностной энергии, $\xi \operatorname{grad}^2 P$ - энергия неоднородности, P_s - поляризация на поверхности системы, R - геометрический размер системы (полутолщина пленки, радиус цилиндра или сферы). Показатель B равен нулю, единице или двум в зависимости от геометрии системы (пленка, цилиндр или сфера).

Для ФП второго рода объемный потенциал согласно теории Ландау можно представить в виде

$$\Phi(P) = \alpha^v P^2 + \frac{1}{2} \beta^v P^4, \quad (2)$$

где $\alpha^v = \alpha_0^v (T - T_0)$; $\beta^v > 0$. Здесь T_0 - температура ФП для массивного образца.

Минимизируя (1) по поляризации, получаем систему уравнений

$$\begin{cases} \xi r^{-B} (r^B p')' = \frac{1}{2} \frac{\partial \Phi}{\partial p}, \\ 2 \xi p' |_{r=R} + \frac{\partial \Psi}{\partial p_s} = 0, \\ p' |_{r=0} = 0, \end{cases} \quad (3)$$

определяющую поведение поляризации.

2. Приближенное решение задачи

Как и для ФП первого рода /1/, для ФП второго рода систему (3) можно решить только приближенными методами. В отличие от ФП первого рода, для ФП второго рода поляризация, по мере приближения к ФП, убывает непрерывно до нуля. Поэтому, для исследования изменения физических характеристик под влиянием поверхности вблизи ФП, можно предположить, что поляризация близка к нулю. На этом и обосновывается дальнейшее приближенное решение задачи.

Разумно перейти к безразмерным величинам: u и ρ

$$u = \sqrt{-\alpha^v / \xi} r, \quad \rho = P(r) / P_\infty = \rho \sqrt{-\beta^v / \alpha^v},$$

где P_∞ - поляризация массивного образца. Для краткости вводим следующие обозначения

$$u_s = \sqrt{-\alpha^v / \xi} R, \quad \rho_0 = \sqrt{-\beta^v / \alpha^v} P(r) |_{r=0}. \quad (4)$$

Тогда вместо системы (3) получаем

$$\begin{cases} u^{-B} (u^B \rho'_u)' = -\rho(1-\rho^2), \\ \rho'_u |_{u=u_s} + \frac{\alpha^s}{\sqrt{-\alpha^v \xi}} \rho |_{u=u_s} = 0, \\ \rho' |_{u=0} = 0, \end{cases} \quad (5)$$

где предполагается, что (как и для ферромагнетиков /3/) поверхностную энергию можно представить в виде

$$\Psi(P_s) = \alpha^s P_s^2. \quad (6)$$

Переходя на переменную $\Delta(u) = \rho_0 - \rho(u)$ и учитывая только первые степени $\Delta(u)$, получаем приближенное решение дифференциального уравнения системы (5)

$$P(r) = P_{\infty} \frac{\rho_0}{3\rho_0^2 - 1} [2\rho_0^2 - (1 - \rho_0^2)f(u, \rho_0^2)], \quad (7)$$

где через $f(u, \rho_0^2)$ обозначены следующие функции

$$f(u; \rho_0^2) = \cos(\sqrt{1 - 3\rho_0^2} u)$$

для пластинки,

$$f(u; \rho_0^2) = \mathfrak{I}_0(\sqrt{1 - 3\rho_0^2} u)$$

для цилиндра,

$$f(u; \rho_0^2) = \frac{\sin(\sqrt{1 - 3\rho_0^2} u)}{\sqrt{1 - 3\rho_0^2} u}$$

для сферы.

Отметим, что функция $f(u, \rho_0^2)$ удовлетворяет уравнение

$$f''_u + \frac{B}{u} f'_u + (1 - 3\rho_0^2)f = 0. \quad (8)$$

Раскладывая функцию $f(u; \rho_0^2)$ по степеням ρ_0^2 и учитывая только ρ_0^2 , из граничного условия системы (5) находим

$$\rho_0^2 = \frac{\varphi(u_s, 0)}{\varphi(u_s, 0) - \varphi'_{\rho_0^2}(u_s, 0) + 2\alpha^2/\sqrt{-\alpha^2 \xi}}, \quad (9)$$

где введена функция

$$\varphi(u_s, \rho_0^2) = f'_u(u_s, \rho_0^2) + \frac{\alpha^2}{\sqrt{-\alpha^2 \xi}} f(u_s, \rho_0^2).$$

3. Условие фазового перехода

Точку ФП находим из условия

$$P(r) \equiv 0. \quad (10)$$

Равенство (10) выполняется при температуре и размерах системы, которые удовлетворяют соотношению

$$\varphi(u_s, 0) = 0. \quad (11)$$

Подставляя в (II) соответствующие функции, находим условия ФП

$$\operatorname{tg}\left(R\sqrt{-\frac{\alpha^v}{\xi}}\right) = \frac{\alpha^s}{\sqrt{-\alpha^v\xi}} \quad (12)$$

для пленки,

$$\mathfrak{F}_1\left(R\sqrt{-\frac{\alpha^v}{\xi}}\right) / \mathfrak{F}_0\left(R\sqrt{-\frac{\alpha^v}{\xi}}\right) = \frac{\alpha^s}{\sqrt{-\alpha^v\xi}} \quad (13)$$

для нитевидного кристалла,

$$\operatorname{ctg}\left(R\sqrt{-\frac{\alpha^v}{\xi}}\right) - 1/R\sqrt{-\frac{\alpha^v}{\xi}} = \frac{\alpha^s}{\sqrt{-\alpha^v\xi}} \quad (14)$$

для сферической частицы.

Отметим, что для всех геометрических форм образца условия ФП (12), (13) и (14) точны.

Для анализа условий ФП выделим два случая. Если $\alpha^s/\sqrt{-\alpha^v\xi} \gg 1$ (что справедливо для температур, близких к T_0), можно воспользоваться следующим приближением

$$R_k \approx \mathfrak{F} \sqrt{\frac{\xi}{\alpha_0^v(T_0 - T_0')}} - \frac{\xi}{\alpha^s}, \quad (15)$$

где R_k — критический размер образца, при котором происходит ФП, T_0' — температура ФП.

Параметр \mathfrak{F} есть наименьший корень уравнения

$$f(x, 0) = 0. \quad (16)$$

Следовательно из (16) находим, что \mathfrak{F} равняется $\pi/2$, $\approx 2,4048$ или π в зависимости от геометрии образца (пленка, цилиндр или сфера).

Как видно из (15), при $T_0' \rightarrow T_0$ главную роль играет первый член правой стороны равенства, который не зависит от величины поверхностной энергии.

Если $\alpha^s/\sqrt{-\alpha^v\xi} < 1$, можно воспользоваться таким приближением

$$R_k \approx \frac{\alpha^s(1+B)}{\alpha_0^v(T_0 - T_0')} \quad (17)$$

В выражении (17) не входит коэффициент ξ . Следовательно, для температур, на много меньших T_0 , главную роль играет поверхностная энергия.

При увеличении числа ограничивающих поверхностей, увеличивается критический размер системы за счет изменений параметров γ в выражении (15) и B в выражении (17).

В случае пленки для нахождения R_K точно, можно воспользоваться следующими рядами

$$R_K = \sqrt{-\frac{\xi}{\alpha^v}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \left(\frac{\alpha^s}{\sqrt{-\alpha^v \xi}} \right)^{2n+1}$$

при $\alpha^s / \sqrt{-\alpha^v \xi} \ll 1$, и

$$R_K = \sqrt{-\frac{\xi}{\alpha^v}} \left[\frac{\pi}{2} - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \left(\frac{\sqrt{-\alpha^v \xi}}{\alpha^s} \right)^{2n+1} \right]$$

при $\alpha^s / \sqrt{-\alpha^v \xi} \gg 1$.

4. Диэлектрическая проницаемость в параэлектрической фазе

Учитывая взаимодействие поляризации с внешним электрическим полем E , вместо системы (5) получим

$$\begin{cases} u^{-B} (u^B \rho')' + \rho(1-\rho^2) - \frac{\sqrt{\rho^v}}{2\alpha^v \sqrt{-\alpha^v}} E = 0, \\ (\rho' + \frac{\alpha^s}{\sqrt{-\alpha^v \xi}} \rho) |_{u=u_s} = 0, \\ \rho' |_{u=0} = 0. \end{cases} \quad (18)$$

Если внешнее поле E мало, то в парафазе можно учитывать только ρ первые степени. В таком приближении система (18) решается. Диэлектрическую проницаемость ϵ_p находим по формуле

$$\epsilon_p = 4\pi P_{\infty} \frac{\partial \rho}{\partial E}$$

а среднюю диэлектрическую проницаемость $\bar{\epsilon}_p(R, T)$ по формула

$$\bar{\epsilon}_p(R, T) = R^{\frac{B+1}{B}} \int_0^R \epsilon_p(r) r^B dr.$$

Поступая таким образом, окончательно получаем

$$\bar{\epsilon}_p(R, T) = \frac{2\pi}{\alpha^v} \left[1 + \frac{\alpha^B}{(1+B)\sqrt{-\alpha^v \xi}} \frac{f'_u(u_s, 0)}{u_s \varphi(u_s, 0)} \right]. \quad (19)$$

Учитывая условие ФП (II), ясно, что $\bar{\epsilon}_p(R, T)$ стремится к бесконечным значениям по мере приближения к ФП.

Рассмотрим поведение диэлектрической проницаемости вблизи ФП. Для этого используем температуру T'_0 , при которой происходит ФП, в ограниченном объеме сегнетоэлектрика. Ясно, что T'_0 удовлетворяет условию (II) и является функцией размера R . Вблизи ФП можно упростить выражение (19), используя как малый параметр $(T - T'_0)$. Учитывая только первые степени разницы температур $(T - T'_0)$, получаем

$$\bar{\epsilon}_p(R, T) \approx \frac{2\pi}{\alpha_0^v (T_0 - T'_0)} \left[\frac{2\xi}{(1+B)\alpha_0^v (T - T'_0) R^2 [1 - \alpha^B / \sqrt{-\alpha^v \xi}]} - 1 \right]. \quad (20)$$

Как видим из выражения (20), $\bar{\epsilon}_p(R, T)$ стремится к бесконечным значениям при $T \rightarrow T'_0$, то есть в точке ФП.

5. Заключение

В представлении поверхностной энергии (6) можно учитывать более высокие степени поверхностной поляризации P_s , так как $\Psi(P_s)$ в данной задаче есть феноменологическая величина. Но так как поляризация при ФП второго рода меняется непрерывно до нуля, то учет более высоких степеней P_s в (6) не будет влиять на физические характеристики вблизи ФП. Так, например, условия ФП (I2), (I3) и (I4) по-прежнему будут содержать только коэффициент α^B . Введение поверхностной энергии в виде (6) не обосновано на каком-то

физическом механизме, а есть учет многих физических факторов явлений (влияние особенностей подложки сегнетоэлектрической пленки, поверхностное натяжение и др.).

Условия ФП анализировались только для положительной поверхностной энергии ($\alpha^s > 0$). Если $\alpha^s < 0$, то можно показать, что условия ФП (12), (13) и (14) можно удовлетворить только $\alpha^v > 0$. Но, как легко видеть, равенство (10) выполняется и при $\alpha^v = 0$. Следовательно этот случай надо рассматривать отдельно.

Литература

1. Маджулис И.Я. Приближенный метод учета влияния геометрических эффектов на сегнетоэлектрические фазовые переходы первого рода. - (См. статью наст. сб.)
2. Маджулис И.Я., Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамический потенциал систем с размерным эффектом. - Изв. АН Латв.ССР. Сер. физ. и техн. наук, 1978, № 2, с.35-38.
3. Коганов М.И., Омельянчук А.Н. К феноменологической теории фазового перехода тонкой ферромагнитной пленки. - ЖЭТФ, 1971, т.61, вып.4(10), с.1679-1685.

Содержание

1. V. E. Yurkevich, B. N. Rolov, The phenomenological theory of ferroactive solid solutions ... 3
2. V. E. Yurkevich, B. N. Rolov, The ordering parameter relaxation in solid solutions with a ferroactive subsystem 17
3. B. N. Rolov, V. E. Jurkevitsch, Zu Dimensionseffekten in der Ferroelektrizität 24
4. B. Mгyгoй, B. Rolov, L. Wojtszak, I. Duszewski. Fluctuations in ferroelectrics 34
5. Б. Н. Ролов, Л. Валента, В. Э. Юркевич, Феноменологическая теория учета влияния флуктуаций концентраций на размытие фазовых переходов в ферромагнитных сплавах и сегнетоэлектрических твердых растворах 45
6. М. Марван, Я. Лангер, В. Э. Юркевич, Вариационный принцип электростатики сегнетоэлектриков с учетом поверхностной энергии 63
7. В. Н. Кузовков, С. Кобе, К вопросу применимости методов молекулярного поля для неупорядоченных систем 69
8. М. П. Михайлов, С. Р. Стоянов, К. Н. Калайджиев, Аномальный пирозлектрический эффект в ТЭС с примесями 77
9. В. Э. Юркевич, Б. Н. Ролов. Термодинамика сегнетоэлектрических нитевидных кристаллов 83

10. В. Н. Кузовков, Б. Н. Ролов, Кинетика переполаризации сегнетоэлектриков. I. Кинетический фазовый переход 91
11. В. Н. Кузовков, Б. Н. Ролов, Кинетика переполаризации сегнетоэлектриков. II. Математическая природа фазового перехода 106
12. В. С. Быстров, Б. Н. Ролов, Состояние электронов в сегнетоэлектрике в окрестности точки фазового перехода первого рода при больших флуктуациях поляризации 116
13. В. С. Быстров, Б. Н. Ролов, Применение потенциала Вуда-Саксона к расчету флуктуонных состояний в сегнетоэлектриках 140
14. И. Я. Маджулис, В. Э. Юркевич, Б. Н. Ролов, Термодинамика сегнетоэлектрических тонких пленок в окрестности фазового перехода первого рода 149
15. И. Я. Маджулис. Приближенный метод учета влияния геометрических эффектов на сегнетоэлектрические фазовые переходы первого рода 160
16. И. Я. Маджулис. Приближенный метод учета влияния геометрических эффектов на сегнетоэлектрические фазовые переходы второго рода 167

РАЗМЫТЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
Межведомственный сборник научных трудов

Редакторы: Б.Ролов, Р.Довгополова
Технический редактор Э.Бормане
Корректор Я.Фоминс

Подписано к печати 24.04.79. ЯТ 00544. Ф/б 60x84/16.
Бумага М1. II, 2 физ. печ. л. 10, 4 усл. печ. л. 8, 4 уч.-изд. л.
Тираж 500 экз. Зак. № 771. Цена 84 к.

Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Рига 226098, б. Райниса, 19
Отпечатано на ротапринте, Рига 226050, ул. Вейденбаума, 5
Латвийский государственный университет им. П.Стучки