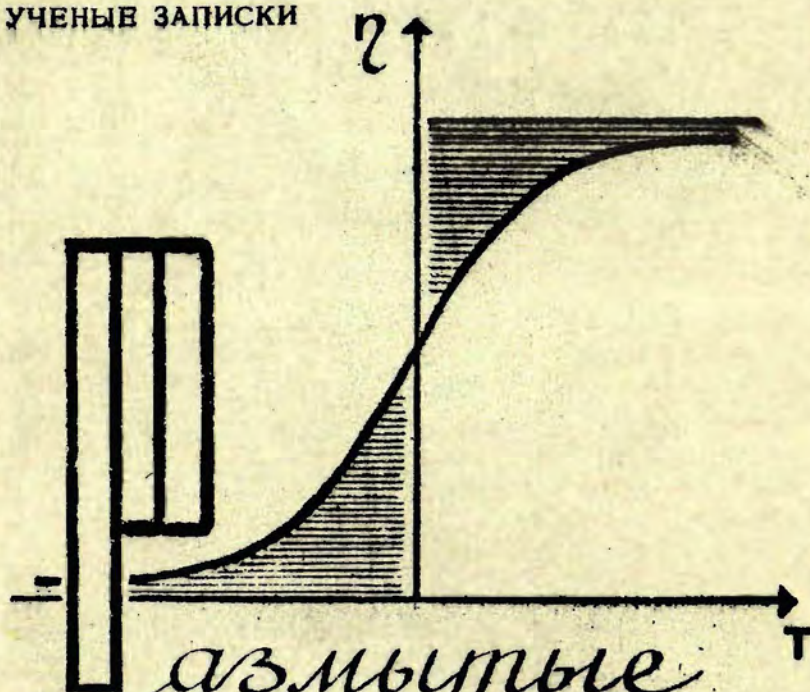


УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ



азмытые
**ФАЗОВЫЕ
ПЕРЕХОДЫ**

ВЫПУСК **16**

Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки

Кафедра теоретической физики

Ученые записки

Латвийского государственного университета
имени Петра Стучки

том 206

РАЗМЫТЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Выпуск XI

LUB

Редакционно-издательский отдел ЛГУ им. Петра Стучки
РИГА 1974

PT-75
206

УДК 530.1

Развитие фазовые переходы, вып. 6,
Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки, 1974, т. 206.

В сборник включена часть результатов исследований, выполненных на кафедре теоретической физики Латвийского государственного университета им. П. Стучки в 1973 году. Работы главным образом посвящены трем направлениям: 1) теоретической разработке модельных представлений сегнетоэлектрического фазового перехода типа "порядок-порядок", основанных на предположении о неупорядоченных решетках; 2) дальнейшему развитию термодинамической теории твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой; 3) разработке метода бифуркации уравнения самосогласованного поля для анализа хаактера фазового перехода в твердых телах. Проведено также сравнение теоретических результатов с имеющимися экспериментальными данными.

Изложенные в сборнике теоретические результаты позволяют правильно интерпретировать ряд экспериментальных закономерностей в области сегнетоэлектрического фазового перехода и могут иметь определенное значение для создания материалов с заданными оптимальными физическими свойствами.

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

Табл. - 4, Иллюстр. - 26, библиогр. - 311.

I и II выпуски сборника вышли в свет в 1970 году,
III - в 1971 году, IV - в 1972 году, V - в 1973 году.

Р 0-2-3-2-092y 294-74
М 812(II)-74

2007-14-74
2005/14-784

В.Н.Ролов

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

на кафедре теоретической физики Латвийского ордена
Трудового Красного Знамени государственного
университета имени Петра Стучки *

(1963 - 1973)

В Латвийском государственном университете (ЛГУ) им.П.Стучки проблемами сегнетоэлектричества занимается весьма большой коллектив сотрудников, экспериментальные исследования которых сконцентрированы в Проблемной лаборатории физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков, а теоретические - на кафедре теоретической физики.

Теоретические исследования фазовых переходов (ФП) на кафедре теоретической физики ЛГУ были начаты в 1963 г. Следовательно, в этом году можно подвести некоторые итоги результатам, полученным за истекшие 10 лет. В настоящее время исследования проводятся по нескольким главным направлениям, которые кратко рассмотрены ниже.

1. Термодинамика и статистика размытых фазовых переходов в твердых телах. Исторически первое направление было связано с теоретическим исследованием различных

*) Доклад, прочитанный заведующим кафедрой В.Н.Роловым на заседании выездной сессии Секции по сегнетоэлектричеству Научного совета по физике и химии полупроводников Президиума АН СССР в г.Риге 12 июня 1973 г.

физических явлений в случае размытых фазовых переходов (РФП) в сегнетоэлектриках. В общем плане исследования РФП были заложены в работах чл.-корр. АН СССР Г.А. Смоленского и В.А. Исупова. Основные результаты теоретических исследований на кафедре в изучении РФП связаны главным образом с дальнейшим развитием модели областей Кендига.

Примерно в 1968 г., учитывая весьма богатый экспериментальный материал из различных областей физики ФП, стало ясно, что наблюдаемые РФП в сегнетоэлектриках являются лишь частным проявлением общей тенденции в конденсированных системах. Таким образом, проблема РФП в сегнетоэлектриках стала проблемой физики твердого тела вообще. Исследования показали, что переход системы через метастабильную область, связанную с образованием зародышей, представляет не исключение, а скорее общее правило ФП, происходящих в истинно однородных, лишенных примесей, загрязнений и других физических неоднородностей системах. Это в особенности относится к твердым телам, где при ФП между различными кристаллическими модификациями характерна легкость возникновения метастабильного состояния. Тесное расположение атомов в кристаллах и ограничение их термического движения малыми колебаниями затрудняет перестройку из одной модификации в другую во всем объеме; гораздо легче это осуществить в малых объемах.

На кафедре впервые были проведены комплексные теоретические исследования характера РФП в твердых телах вообще и в сегнетоэлектрических материалах в частности. РФП, в отличие от точечных, протекают в определенном интервале соответствующих термодинамических параметров. Основными причинами размытия ФП являются: неоднородность системы или физического состояния, присутствие внешних полей, геометрия системы, флуктуации и образование зародышей новой фазы. Впервые было проведено обобщение классической классификации ФП в твердых телах, включающее как обычные точечные, так и РФП. Удалось построить термодинамический

потенциал в обобщенной классификации ФП, из которого в частных случаях получаются ФП первого и второго рода, а также РФП.

На кафедре впервые были разработаны методы распознавания характера реальных ФП в твердых телах, используя электронно-вычислительные машины с целью предсказать, к какому типу больше относится рассматриваемый ФП, и на основе этого выявлена роль различных эффектов размытия. Показано, что коэффициенты принадлежности к определенному типу ФП, количественно характеризующие результаты распознавания, меняются под влиянием различных факторов (электрические и магнитные поля, концентрация компонент в твердых растворах, давление), что позволяет судить о кинетике изменения характера ФП.

Впервые был разработан термодинамический формализм РФП на основе понятия функции включения. Уравнение, полученное для нахождения этой функции, допускает решения, соответствующие точечным и РФП в зависимости от значений некоторых параметров. В рамках термодинамического формализма поведение аномальных свойств в окрестности ФП определяется свойствами функции включения.

Впервые был также разработан статистический формализм РФП, позволяющий обосновать результаты термодинамического формализма с учетом микроструктуры. На основе имеющихся экспериментальных данных и теоретических предположений разработана модель элементарных подсистем, объясняющая поведение физических характеристик в области РФП. Объем элементарной подсистемы в существенной степени определяет характер ФП: чем меньше объем, тем больше размыт ФП. Модель взаимодействующих элементарных подсистем, а также учет их взаимодействия как между собой, так и с внешними полями дает статистическую интерпретацию коэффициентам разложения функции включения, определяющим поведение физических характеристик в области РФП.

На основе разработанных термодинамического и статистического формализмов РФП получено поведение различных физи-

ческих характеристик (термических, упругих, электрических, полупроводниковых, динамических, кинетических, релаксационных, оптических и др.) сегнетоэлектрических материалов. Весьма хорошее качественное и количественное совпадение теоретических и экспериментальных результатов подтверждает правильность основных предположений модели элементарных подсистем.

Были разработаны различные принципы и методы оценки и расчета размеров элементарных подсистем на основе известных экспериментальных данных физических характеристик сегнетоэлектриков типа перовскита, а также используя геометрические, энергетические, флуктуационные, корреляционные, динамические и др. соображения с учетом упругих напряжений, поверхностной энергии, формы и гидростатического давления.

Подводя итоги этого направления в целом, следует отметить, что термодинамический подход представляет собой пройденный этап. В статистическом подходе центральным по-прежнему остается вопрос о характере и свойствах элементарных подсистем. В дальнейшем развитие рассмотренного направления следует ожидать по линии детализации и привлечения статистических и микроскопических соображений.

2. Т е р м о д и н а м и к а т в е р д ы х
р а с т в о р о в с с е г н е т о а к т и в н о й
п о д с и с т е м о й. Несмотря на актуальность проблемы твердых растворов как в физике, так и в технике, а также большое количество экспериментальных данных, до последнего времени практически полностью отсутствовали работы теоретического плана, за исключением ряда попыток.

На кафедре была разработана термодинамическая теория сегнетоэлектрических, сегнетополупроводниковых твердых растворов с учетом концентраций компонент и гидростатического давления, используя основные идеи общей теории ФП и слабых растворов Ландау. Было получено аналитическое выражение термодинамического потенциала и соотношения, позволяющие оценить влияние концентрации компонент и гидростатического давления на физические характеристики (поляризации,

диэлектрической проницаемости, пьезомодуля, коэффициента поглощения ультразвука и др.) в окрестности ФП первого и второго рода. В случае учета концентрации компонент каждая из физических характеристик представлена в виде суммы двух слагаемых, где первое описывает рассматриваемое свойство для чистого вещества, а второе - поправку, вызванную влиянием концентрации. В общем случае получены аналитические соотношения, позволяющие связать между собой изменение отдельных характеристик кристалла под действием концентрации примеси и гидростатического давления. Проведенное сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными для $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$, $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$, $(Ba_{1-x}Pb_x)TiO_3$, $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$, $SbS(J_{1-x}Br_x)$, $Sb(S_{1-x}Se_x)J$ дало хорошее совпадение, которое указывает на правомерность предложенного метода.

На основе предложенного метода рассмотрена возможность прогнозирования диэлектрических свойств в твердых растворах и получено согласие с экспериментом.

Было также показано, что влияние концентрации примеси и гидростатического давления сводится лишь к незначительному изменению границ применимости термодинамического подхода, т.е. для описания сегнетоэлектрических, сегнетополупроводниковых и сегнетоферромагнитных твердых растворов правомерно использовать термодинамический формализм, подобно чистым веществам.

Проведенный учет влияния флуктуации примеси на физические характеристики кристалла в окрестности ФП первого и второго рода указал на изменение характера ФП под влиянием флуктуации примеси и переход от точечного ФП к РФП, а также позволил получить аналитические соотношения для усредненных физических характеристик твердых растворов в окрестности ФП первого или второго рода.

На основе дальнейшего развития и обобщения модели фазовых флуктуаций без учета взаимодействия областей Кенцига в применении к сегнетоэлектрическим и сегнетополупроводниковым твердым растворам, получены поправочные функции для

описания поведения теплоемкости, коэффициента линейного расширения, теплоемкости в зависимости от концентрации примеси и гидростатического давления.

Предложенный метод учета взаимодействия областей Кенцига, а также влияния электрического поля показал, что эффект размытия ФП существенным образом зависит от степени взаимодействия и величины внешнего электрического поля.

Учитывая, что под влиянием концентрации примеси и гидростатического давления меняется характер ФП, предложен метод количественной оценки степени отклонения анализируемого процесса от ФП первого или второго рода на основе поведения параметра упорядочения. Исследования были проведены на достаточно обширном экспериментальном материале.

3. Разработка модели неупорядоченных решеток. Тепловое движение структурных элементов в кристаллах в области ФП не сводится лишь к колебаниям возле узлов идеальной решетки. Согласно общим принципам статистики, кроме наиболее энергетически выгодных конфигураций, отвечающих идеально правильной решетке, должны учитываться конфигурации с нарушением правильности структуры, соответствующие механически устойчивым неупорядоченным решеткам.

На основе вышеизложенных соображений была предложена так называемая модель неупорядоченных решеток, которая разрабатывается на кафедре в настоящее время. Исследование этой модели статистическими методами показало, что все наблюдаемые аномалии сегнетоэлектриков можно рассматривать как следствие принципиальной возможности сравнительно легкого сдвига подрешеток в ограниченных частях кристалла и появления неупорядоченных решеток, представленных в виде областей с пирозлектрической упорядоченностью, отделенных от бездипольной среды стенками с известной энергией неоднородности. Ориентация областей предопределена заранее структурной близостью идеальных непирозлектрических и пирозлектрических решеток.

Отметим далее кратко основные результаты и выводы, полученные в настоящее время с помощью модели неупорядоченных решеток.

Впервые были изложены представления о кинетике сегнетоэлектрического ФП типа "порядок-порядок" и рассчитана статистическая модель неупорядоченных решеток. Впервые была обнаружена подтверждаемая экспериментальными данными связь между родом ФП и числом эквивалентных осей спонтанной поляризации. Установлена принципиальная недостижимость критической точки трехосных сегнетоэлектриков, испытывающих ФП рассматриваемого типа. Подтверждено существенное влияние энергии неоднородности на близость ФП к критической точке. Показана несводимость разработанной теории в нулевом приближении самосогласованного поля к феноменологической теории ФП Ландау-Гинзбурга-Девоншира. Кроме спонтанной поляризации в теории возникают и другие параметры дальнего порядка, связанные с микромеханизмом явления. Рассчитано температурное поведение параметров дальнего порядка.

Рассчитана температурная зависимость теплоемкости. Установлено, что для переходов типа "порядок-порядок" теплоемкость имеет асимметричную λ -аномалию, подавленную в парафазе. Исследовано изменение формы пика теплоемкости при переходе критической точки от ФП второго рода к ФП первого рода.

Исследовано поведение диэлектрической проницаемости, которое выше точки Кюри подчиняется закону Кюри-Вейсса. Исследовано также влияние смещающих электрических полей на поведение теплоемкости и диэлектрической проницаемости. Подтверждена связь упругих аномалий с аномалией теплоемкости.

Получены корреляционные функции критических флуктуаций параметров порядка и исследовано температурное поведение радиуса корреляции флуктуаций поляризации.

На основе представлений о кинетике процесса упорядочения в отсутствие далеких корреляций исследована частот-

ная дисперсия диэлектрической проницаемости. Подтверждено аномальное возрастание вблизи точки ФП времени релаксации критических флуктуаций поляризации. Пространственно-временная корреляционная функция критических флуктуаций использована для вычисления динамического структурного фактора, определяющего аномальное сечение рассеяния нейтронов. Показано, что "мягкая" мода возникает лишь при интерпретации сечения рассеяния в понятиях динамической теории кристаллических решеток. В полном согласии с экспериментальными данными подтверждено, что аномальное квазиупругое рассеяние связано с критическими флуктуациями поляризации, возникающими в параэлектрической фазе и носящими релаксационный характер.

Наконец, в рамках модели неупорядоченных решеток исследована статистика ансамбля с хаотическим распределением примесей. Предложены приближения, учитывающие корреляцию между распределением примеси по кристаллу и локальными значениями параметров порядка. Обнаружено размытие ФП.

4. Развитие метода интегральных уравнений для сегнетоэлектрических фазовых переходов. Как известно, простейшее, но далекое от совершенства направление решения проблемы связано с методом самосогласованного поля. Пользуясь основными идеями метода самосогласованного поля и каноническим распределением Гиббса можно определить вероятность определенного состояния (положения) частицы или структурного элемента. Плотность такого распределения определяется нелинейным интегральным уравнением самосогласованного поля в кристалле при известном парном взаимодействии между частицами. Это же уравнение можно получить, исходя из первого уравнения цепочки уравнений Н.Н. Боголюбова в приближении мультипликативности двухчастичной (бинарной) функции распределения.

Фазовые состояния кристалла в приближении самосогласованного поля должны описываться периодическими функциями плотности кристалла. Рассматриваемое нелинейное урав-

нение содержит такой параметр как температуру, которая может меняться в известных пределах. Для нелинейных уравнений характерна бифуркация (раздвоение, ветвление), т.е. качественная перестройка картины при изменении параметров. Можно попытаться связать бифуркацию нелинейных интегральных уравнений самосогласованного поля при изменении температуры с фазовыми переходами. В общем эта проблема имеет приблизительно тридцатилетнюю историю (А.А.Власов - благородные газы, В.И.Клячкин - сегнетоэлектрики, антисегнетоэлектрики). Однако здесь еще множество невыясненных вопросов и проблем. Отметим здесь лишь некоторые. Известно, что фазовое состояние системы определяется статистическим интегралом, который является функционалом от периодической функции плотности вещества в кристалле. При бифуркационном значении температуры имеет место ветвление решений нелинейных уравнений, т.е. для каждого значения температуры из малой окрестности температуры бифуркации существует два решения. Для каждого из таких решений имеется свой статистический интеграл, т.е. в принципе вблизи температуры бифуркации возможно двухфазное состояние системы. Это может быть связано с сосуществованием фаз и проблемой РФП. Совокупность бифуркационных (ответвляющихся) решений будет характеризовать процессы в кристаллической решетке в окрестности ФП. Исходя из нелинейных уравнений самосогласованного поля, на основе принципа Красносельского можно получить уравнение для температуры ФП. Она оказывается зависящей от плотности вещества и констант, характеризующих потенциал парного взаимодействия.

Изложенный подход является достаточно общим. Для выяснения его пригодности следует рассматривать конкретные вещества и конкретные ФП. При этом, очевидно, возможно появление своеобразия в каждом частном случае. Так, например, для сложной решетки титаната бария в приближении самосогласованного поля имеем систему пяти переплетающихся нелинейных интегральных уравнений. Если, однако, ввести соответствующим образом подобранные матрицы, то получим

одно нелинейное интегральное уравнение, имеющее точно такую же структуру, как и для простой решетки, но для других математических объектов - матриц. Соответственно усложняются условия для определения температуры ФП и методика отыскания отвечающих решений.

Вообще говоря, проблему ФП в приближении самосогласованного подхода следует начинать рассматривать с кинетического уравнения в том же приближении, например, с кинетического уравнения А.А.Власова. И.П.Базаров, исходя из этого уравнения, получил борновский спектр колебаний решетки при ненулевых температурах. Поэтому бифуркация кинетического уравнения должна проявиться в изменении колебательного спектра и, возможно, в том смысле, в каком это сейчас принято считать, т.е. как неустойчивость некоторых мод колебаний в окрестности точки ФП. Для решения этой задачи необходимо прежде всего возможно подробнее рассмотреть все вопросы, касающиеся нелинейных интегральных уравнений самосогласованного поля, поскольку это является обязательным первым этапом обсуждаемой здесь проблемы. При этом можно ожидать выяснение связи статистического и динамического аспектов критерия ФП.

В качестве важного промежуточного этапа следует ожидать, что совокупность отвечающих решений нелинейных уравнений самосогласованного поля можно будет "промодулировать" более грубой функцией распределения зародышей по размерам, т.е. аппроксимацией теории перейти к модели гетерофазных флуктуаций Френкеля, откуда недалеко до статистической интерпретации элементарных подсистем в теории РФП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. Рига, 1972.
2. Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Лекции по термодинамике и статистике, вып.2, Рига, 1969.
3. Юркевич В.Э., Ролов В.Н. Применение теории групп к фазовым переходам. Рига, 1972.
4. Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Теория фазовых переходов Ландау и ее применение. Рига, 1972.
5. Rolovs V. Termodinamika un statistiskā fizika. Rīga, 1967.
6. Rolovs V. Fāzu pārejas. Rīga, 1970.
7. Ролов Б.Н. Теория размытых фазовых переходов в твердых телах (на примере сегнетоэлектриков). Дисс. на соискание ученой степени докт. физ.-мат. наук. Рига, 1972.
8. Ролов Б.Н. Теория размытых фазовых переходов в твердых телах (на примере сегнетоэлектриков). Автореферат докт. дисс. Тарту, 1973.
9. Юркевич В.Э. Термодинамика твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой. Дисс. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук. Рига, 1972.
10. Юркевич В.Э. Термодинамика твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой. Автореферат канд. дисс. Тарту, 1973.
11. Фрицберг В.Я., Ролов Б.Н. Некоторые закономерности размытия фазовых переходов в сегнетоэлектрических твердых растворах. - В кн.: Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания по сегнетоэлектричеству. Ростов на Дону, 1964, с. 4.
12. Фрицберг В.Я., Ролов Б.Н. О некоторых факторах, определяющих характер сегнетоэлектрического фазового перехода. - В кн.: Тезисы докладов симпозиума по ферромагнетизму и сегнетоэлектричеству. Л., 1963, с. 74.

13. Rolov B.N. On some models explaining diffuse phase transitions in solid solutions. - В кн.: Abstracts International meeting on ferroelectricity, Prague, 1966, p. 14.
14. Ролов Б.Н., Думбрайс О.В. К теории теплопроводности в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом. - В кн.: Тезисы докладов Всесоюзной конференции (IУ межвузовской конференции) по вопросам сегнетоэлектричества и физики неорганических диэлектриков. Днепропетровск, 1966, с. 13.
15. Думбрайс О.В. Ролов Б.Н. Некоторые закономерности эффекта Мессбауэра в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом. - В кн.: Тезисы докладов Всесоюзной конференции (IУ межвузовской конференции) по вопросам сегнетоэлектричества и физики неорганических диэлектриков. Днепропетровск, 1966, с. 19.
16. Ролов Б.Н., Фрицберг В.Я. Теоретические основы описания размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов. - В кн.: Тезисы докладов XXIV научно-методической конференции (физ.-мат. науки) ЛГУ им. П. Стучки. Рига, 1964, с. II.
17. Ролов Б.Н. Модельные представления размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов в твердых растворах. - В кн.: Тезисы докладов XXVI научно-методической конференции (секция физ. и матем.) ЛГУ им. П. Стучки. Рига, 1966, с. 9.
18. Ролов Б.Н., Фрицберг В.Я. Исследование изменения характера фазового перехода в некоторых сегнетоэлектрических твердых растворах. - В кн.: Тезисы докладов Всесоюзной конференции по теории твердого тела. М., 1963, с. 99.
19. Ролов Б.Н. Некоторые закономерности процесса релаксации вблизи точки фазового перехода в твердых сегнетоэлектрических растворах. - В кн.: Тезисы докладов IУ Всесоюзной научной конференции релаксационных явлений в твердых телах. Воронеж, 1965, с. 15.

20. Ролов Б.Н., Думбрайс О.В. Некоторые вопросы теории эффекта Мессбауэра в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом. - В кн.: Тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции по гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии. М., 1966, с. 2.
21. Ролов Б.Н. Возможности теоретической оценки размеров областей Кенцига. - В кн.: Тезисы докладов VI Всесоюзной (межвузовской) конференции по сегнетоэлектричеству. Рига, 1968, с. 65.
22. Ролов Б.Н. Учет влияния областей Кенцига на диэлектрические свойства сегнетоэлектриков типа перовскита. - В кн.: Тезисы докладов VI Всесоюзной (межвузовской) конференции по сегнетоэлектричеству. Рига, 1968, с. 66.
23. Ролов Б.Н. Роль флуктуаций в термодинамической теории сегнетоэлектрических фазовых переходов в твердых растворах. - В кн.: Тезисы докладов к Всесоюзной научно-технической конференции по термодинамике. Л., 1968, с. 125.
24. Ролов Б.Н. Диэлектрическая проницаемость твердых сегнетоэлектрических растворов с учетом флуктуаций. - В кн.: Тезисы докладов VII научной конференции по сегнетоэлектричеству. Воронеж, 1970, с. 36.
25. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. О распознавании характера сегнетоэлектрического фазового перехода. - В кн.: Тезисы докладов VII научной конференции по сегнетоэлектричеству. Воронеж, 1970, с. 35-36.
26. Ролов Б.Н., Романовский Т.Б. Термодинамика и статистика размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов. - В кн.: Тезисы докладов VII научной конференции по сегнетоэлектричеству. Воронеж, 1970, с. 33-34.
27. Rolov B.N. On some possibilities of determining the volume of Känzig regions in ferroelectrics. - В кн.: Abstracts II European meeting on ferroelectricity. Dijon (France), 1971, p. 178.

28. Дрикевич В.Ф., Ролов Б.Н. Термодинамическая теория сегнетополупроводниковых твердых растворов. - В кн.: Программа и тезисы докладов II семинара по полупроводникам-сегнетоэлектрикам. Ростов на Дону, 1972, с. 35.
29. Rolov B.N., Kuzovkov V.N. Statistical model of correlated displacements in the theory of ferroelectricity. - В кн.: Abstracts III International meeting on ferroelectricity. Edinburgh, 1973, report S 4.
30. Фрицберг В.Я., Ролов Б.Н. О некоторых факторах, определяющих характер сегнетоэлектрического фазового перехода. - Изв. АН СССР, 1964, т.28. Сер.физ., с. 649-652.
31. Фрицберг В.Я., Ролов Б.Н. Некоторые закономерности размытия фазовых переходов в сегнетоэлектрических твердых растворах. - Изв. АН СССР, 1965, т.29. Сер. физ., с. 1019-1021.
32. Ролов Б.Н. Влияние флуктуаций состава на размытие сегнетоэлектрических фазовых переходов. - ФТТ, 1964, т. 6, с. 2128-2130.
33. Ролов Б.Н. Изменение термодинамических свойств при аллотропических превращениях. - Изв. АН ЛатвССР, 1965, № 3. Сер.физ. и техн. наук, с. 27-34.
34. Ролов Б.Н. К вопросу о влиянии флуктуаций на характер сегнетоэлектрических фазовых переходов. - Изв. АН ЛатвССР, 1966, № 6. Сер.физ. и техн. наук, с. 14-21.
35. Rolov B.N. On some models explaining diffuse phase transitions in solid solutions. - В кн.: Proc.Int. meeting on ferroelectricity, vol.1, Pragus, 1966, p. 154-162.
36. Ролов Б.Н., Думбрайс О.К. К теории теплопроводности в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом. - Изв. АН СССР, 1967, т.31. Сер.физ., с. 1051-1055.

37. Думбрайс О.В., Ролов Б.Н. Некоторые закономерности эффекта Мессбауэра в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом. - Изв. АН СССР, 1967, т.31. Сер.физ., с. 1066-1070.
38. Ролов Б.Н. Влияние термических флуктуаций на размытие сегнетоэлектрических фазовых переходов. - Изв. АН ЛатвССР, 1965, № 1. Сер.физ. и техн.наук, с. 8-13.
39. Ролов Б.Н. К вопросу о теплоемкости размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов. - Изв. АН ЛатвССР, 1967, № 4. Сер.физ. и техн. наук, с. 18-24.
40. Ролов Б.Н. Влияние внешнего электрического поля на смещение точки Кюри размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов. - Изв. АН ЛатвССР, 1967, № 6. Сер. физ. и техн. наук, с. 24-31.
41. Ролов Б.Н., Романовский Т.Б. Размеры областей Кенцига и динамика кристаллической решетки. - Изв. АН ЛатвССР, 1968, № 4. Сер.физ. и техн.наук, с. 55-59.
42. Ролов Б.Н. Оценка размеров областей Кенцига по данным аномальной части теплоемкости сегнетоэлектрических фазовых переходов. - ФТТ, 1968, т.10, с. 3441-3443.
43. Ролов Б.Н. Некоторые закономерности процесса релаксации вблизи точки фазового перехода в твердых сегнетоэлектрических растворах. - В кн.: Релаксационные явления в твердых телах. М., 1968, с. 185-187.
44. Ролов Б.Н. Аномалии коэффициента теплового расширения размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов. - Изв. АН ЛатвССР, 1968, № 6. Сер.физ. и техн.наук, с. 55-59.
45. Ролов Б.Н. Возможности теоретической оценки размеров областей Кенцига. - Изв. АН СССР, 1969, т.33. Сер.физ., с. 227-231.

2007-14-74

46. Ролов Б.Н. Учет влияния областей Кенцига на диэлектрические свойства сегнетоэлектриков типа перовскита. - Изв. АН СССР, 1969, т.33. Сер.физ., с. 232-234.
47. Ролов Б.Н. Аномалии теплоемкости размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов и оценка размеров областей Кенцига. - Изв. АН ЛатвССР, 1969, № 1. Сер.физ. и техн. наук, с. 40-45.
48. Ролов Б.Н. Аномальная часть коэффициента теплового расширения сегнетоэлектрического фазового перехода. - ФТТ, 1969, т.11, с. 1056-1058.
49. Романовский Т.Б., Ролов Б.Н. Построение термодинамического потенциала в обобщенной классификации фазовых переходов в твердых телах. - Изв. АН ЛатвССР, 1969, № 2. Сер.физ. и техн. наук, с. 29-35.
50. Ролов Б.Н., Романовский Т.Б. Обобщение термодинамической классификации фазовых переходов в твердых телах. - Изв. АН ЛатвССР, 1969, № 4. Сер.физ. и техн. наук, с. 46-54.
51. Ролов Б.Н., Романовский Т.Б. Поведение теплоемкости вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода. - Изв. АН ЛатвССР, 1969, № 6. Сер.физ. и техн. наук, с. 53-55.
52. Ролов Б.Н. Роль флуктуаций в термодинамической теории сегнетоэлектрических фазовых переходов в твердых растворах. - В кн.: Труды Всесоюзной научно-технической конференции по термодинамике. Доклады секции "Термодинамика фазовых переходов, потока и необратимых процессов" и "Теплофизические свойства вещества". Л., 1970, с. 92-99.
53. Ролов Б.Н., Романовский Т.Б. Переполяризация и диэлектрический гистерезис вблизи точки размытого сегнетоэлектрического фазового перехода. - Изв. АН ЛатвССР, 1970, № 6. Сер.физ. и техн. наук, с. 14-19.

54. Ролов Б.Н. Исследование закономерностей размытых фазовых переходов на кафедре теоретической физики ЛГУ им.П.Стучки. - "Уч.зап. ЛГУ им.П.Стучки", 1970, т. 138.
- "Уч.зап. ЛГУ им.П.Стучки", 1970, т.138. Размытые фазовые переходы, вып.1, с. 4-13.
55. Ролов Б.Н., Романовский Т.Б. Размытые фазовые переходы в конденсированных системах. - "Уч.зап. ЛГУ им.П.Стучки", 1970, т.138. Размытые фазовые переходы, вып. 1, с. 14-72.
56. Ролов Б.Н., Романовский Т.Б. Кинетика и релаксация в области размытого сегнетоэлектрического фазового перехода. - "Уч.зап.ЛГУ им.П.Стучки", 1970, т. 138, Размытые фазовые переходы, вып. 1, с. 73-80.
57. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Теория распространения ультразвука вблизи размытого сегнетоэлектрического фазового перехода. - "Уч.зап.ЛГУ им.П.Стучки", 1970, т. 138. Размытые фазовые переходы, вып.1, с.89-108.
58. Романовский Т.Б., Ролов Б.Н. Термодинамический формализм размытых переходов в конденсированных системах (I). - "Уч.зап. ЛГУ им.П.Стучки", 1970, т. 139. Размытые фазовые переходы, вып. 2, с. 4-15.
59. Ролов Б.Н., Романовский Т.Б. Термодинамический формализм размытых фазовых переходов в конденсированных системах (II). - "Уч.зап. ЛГУ им.П.Стучки", 1970, т. 139. Размытые фазовые переходы, вып.2, с.16-27.
60. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Принципы опознавания характера сегнетоэлектрического фазового перехода на БЭСМ-2. - "Уч.зап. ЛГУ им.П.Стучки", 1970, т. 139. Размытые фазовые переходы, вып.2, с. 28-45.
61. Ролов Б.Н. Расчет диэлектрической проницаемости твердых сегнетоэлектрических растворов с учетом флуктуаций концентрации. - "Уч.зап. ЛГУ им.П.Стучки, 1970, т.139. Размытые фазовые переходы, вып.2, с.46-83.

62. Романовский Т.Б., Ролов Б.Н. Статистический формализм размытых фазовых переходов в конденсированных системах - "Уч.зап. ЛГУ им.П.Стучки", 1970, т. 139. Размытые фазовые переходы, вып.2, с. 84-93.
63. Ролов Б.Н. Диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрических твердых растворов с учетом флуктуаций концентраций. - Изв. АН СССР, 1970, т. 34. Сер.физ., с. 2496-2499.
64. Ролов Б.Н., Романовский Т.Б. Термодинамика и статистика размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов. - Изв. АН СССР, 1970, т. 34. Сер.физ., с. 2492-2495.
65. Ролов Б.Н., Оркевич В.Э. Учет взаимодействия в модели областей Кенцига для размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, 1971, с. 23-36.
66. Ролов Б.Н. Модель областей Кенцига с учетом различных направлений ориентации спонтанной поляризации. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, 1971, с. 37-46.
67. Ролов Б.Н. Влияние гидростатического давления на характер размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, 1971, с. 55-66.
68. Ролов Б.Н., Оркевич В.Э. Влияние внешнего электрического поля на размытый сегнетоэлектрический фазовый переход с учетом взаимодействующих областей Кенцига. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, 1971, с. 47-54.
69. Романовский Т.Б., Ролов Б.Н. Оценка размеров областей Кенцига на основе динамической теории кристаллической решетки. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, 1971, с. 67-74.

70. Ролов Б.Н. Предисловие. - В кн.: Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига, 1971, с. 5-6.
71. Ролов Б.Н. Дополнение I. Применимость термодинамической теории для объяснения свойств сегнетоэлектрических кристаллов. - В кн.: Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига, 1971, с. 183-189.
72. Ролов Б.Н. Дополнение II. Учет влияния зародышей новой фазы в термодинамической теории сегнетоэлектриков типа титаната бария. - В кн.: Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига, 1971, с. 190-225.
73. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамическая теория сегнетоэлектрических твердых растворов. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1971, т. 147. Размытые фазовые переходы, вып. 3, с. 3-34.
74. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрических твердых растворов. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1971, т. 147. Размытые фазовые переходы, вып. 3, с. 35-49.
75. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Поглощение ультразвука в сегнетоэлектрических твердых растворах. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1971, т. 147. Размытые фазовые переходы, вып. 3, с. 50-56.
76. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Опознавание характера фазового перехода в твердых телах. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1971, т. 147. Размытые фазовые переходы, вып. 3, с. 57-90.
77. Ивин В.А., Ролов Б.Н. Теория гетерофазных флуктуаций с учетом различных размеров зародышей в сегнетоэлектрических фазовых переходах. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1971, т. 147. Размытые фазовые переходы, вып. 3, с. 91-105.

78. Ивин В.А., Ролов Б.Н. Поведение педатливостей в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1971, т. 147. Размытые фазовые переходы, вып. 3, с. 106-116.
79. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамика сегнетоэлектрических твердых растворов. - Изв. АН ЛатвССР, 1971, № 6. Сер. физ. и техн. наук, с. 29-37.
80. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Поведение диэлектрической проницаемости в окрестности точки фазового перехода сегнетоэлектрических твердых растворов. - Изв. АН ЛатвССР, 1971, № 6. Сер. физ. и техн. наук, с. 38-43.
81. Ивин В.А., Ролов Б.Н. Учет упругих напряжений, поверхностной энергии и других факторов при образовании зародышей в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1972, т. 164. Размытые фазовые переходы, вып. 4, с. 3-18.
82. Ивин В.А., Ролов Б.Н. Размеры и форма зародышей новой фазы на основании кинетики превращения. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1972, т. 164. Размытые фазовые переходы, вып. 4, с. 19-32.
83. Василевский В.М., Ролов Б.Н. Влияние сверхструктуры сегнетоэлектрических твердых растворов на характер фазового перехода. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1972, т. 164. Размытые фазовые переходы, вып. 4, с. 33-48.
84. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Акустические свойства сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1972, т. 164. Размытые фазовые переходы, вып. 4, с. 49-87.
85. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Прогнезирование диэлектрических свойств сегнетоэлектрических твердых растворов на основе термодинамической теории. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1972, т. 164. Размытые фазовые переходы, вып. 4, с. 88-93.

86. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамика сегнетоферро-магнитных твердых растворов. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1972, т. 164. Размытые фазовые переходы, вып. 4, с. 94-107.
87. Василевский В.М., Ролов Б.Н. Теоретические закономерности электрооптических явлений в сегнетоэлектриках о размытым фазовым переходом. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1972, т. 164. Размытые фазовые переходы, вып. 4, с. 108-123.
88. Рябых Ю.И., Ролов Б.Н. Поведение теплопроводности сегнетоэлектриков типа перовскита в области размытого фазового перехода. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1972, т. 164. Размытые фазовые переходы, вып. 4, с. 124-140.
89. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамика сегнетополупроводниковых твердых растворов. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1972, т. 164. Размытые фазовые переходы, вып. 4, с. 141-151.
90. Романовский Т.Б. Поглощение ультразвука в окрестности размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1970, т. 138. Размытые фазовые переходы, вып. 1, с. 80-87.
91. Романовский Т.Б. Термодинамические соотношения в окрестности фазового перехода в сегнетоэлектриках и сегнетополупроводниках. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1971, т. 147. Размытые фазовые переходы, вып. 3, с. 117-127.
92. Юркевич В.Э. Поглощение ультразвука в сегнетоферро-магнитных твердых растворах. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1972, т. 164. Размытые фазовые переходы, вып. 4, с. 152-159.
93. Rolov B.N. On some possibilities of determining the volume of Känzig regions in ferroelectrics. - *Journal de Physique*, 1972, Tome 33, supplement au N. 4, p. C2-257-258.

94. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamics of ferroelectric solid solutions (I). - Phys.stat.sol.(b), 1972, v.52, p.335-343.
95. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamics of ferroelectric solid solutions (II). - Phys.stat.sol.(b), 1972, v.52, p. 683-691.
96. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamic correlations in crystalline ferroelectric semiconductor solid solutions involving consideration of pressure. - Phys. stat. sol. (b), 1973, v.56, p. 435-442.
97. Држевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамика сегнетополипроводниковых твердых растворов при высоких давлениях. - "Уч.зап. ЛГУ им.П.Стучки", 1973, т.195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с. 3-17.
98. Држевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамика сегнетоэлектрических твердых растворов при высоких давлениях. - "Уч.зап. ЛГУ им.П.Стучки", 1973, т.195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с. 18-34.
99. Држевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамика сегнетоферромагнитных твердых растворов при высоких давлениях. - "Уч. зап. ЛГУ им.П.Стучки", 1973, т. 195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с. 35-47.
100. Василевский В.М., Ролов Б.Н. Некоторые особенности спонтанного электрооптического эффекта в неоднородных сегнетоэлектрических кристаллах. - "Уч.зап. ЛГУ им.П.Стучки", 1973, т. 195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с. 48-57.
101. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Влияние флуктуаций на поведение акустических величин сегнетоэлектриков при фазовых переходах второго рода. - "Уч. зап. ЛГУ им.П. Стучки", 1973, т. 195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с. 58-66.

102. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Применение локального потенциала для учета влияния флуктуаций на поведение физических величин сегнетоэлектриков с фазовым переходом второго рода. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1973, т. 195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с. 67-74.
103. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н., Мартыщенко В.В. Усреднение физических характеристик твердых растворов с учетом флуктуаций состава. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1973, т. 195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с. 75-92.
104. Юркевич В.Э. Применение модели фазовых флуктуаций к сегнетоэлектрическим твердым растворам. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1973, т. 195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с. 93-99.
105. Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Влияние гидростатического давления и концентрации примеси на границы применимости термодинамики в твердых растворах. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1973, т. 195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с. 100-103.
106. Юркевич В.Э. Термодинамические соотношения в сегнетополупроводниковых твердых растворах с учетом фазовых флуктуаций. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1973, т. 195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с. 104-108.
107. Юркевич В.Э. Термодинамическое описание роли дефектов в твердых растворах. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1973, т. 195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с. 109-112.
108. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Влияние неупорядоченности кристаллических решеток на характер сегнетоэлектрического фазового перехода (I). - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1973, т. 195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с. 113-130.

109. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Влияние неупорядоченности кристаллических решеток на характер сегнетоэлектрического фазового перехода (II). - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1973, т. 195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с. 131-138.
110. Кузовков В.Н. Аномальное рассеяние нейтронов при фазовом переходе в сегнетоэлектриках. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1973, т. 195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с. 139-145.
111. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Распространение порядка в кристалле вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1973, т. 195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с. 146-154.
112. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Дисперсия диэлектрической проницаемости при фазовом переходе в сегнетоэлектриках на основе модели неупорядоченных решеток. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1973, т. 195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с. 155-162.
113. Новосильцев В.Н., Ролов Б.Н. Влияние постоянного магнитного поля на сегнетоэлектрический фазовый переход. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1973, т. 195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с. 163-168.

В.Н.Кузовков

ФЛУКТУАЦИИ ПОРЯДКА И ИХ РОЛЬ В МЕХАНИЗМЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Существующая классификация типов фазовых переходов (ФП) в сегнетоэлектриках (типа смещения и порядок-беспорядок) /1/, основанная на тех или иных ограниченных модельных представлениях, не охватывает все возможные механизмы явления. Об этом свидетельствуют как имеющиеся противоречия между экспериментальными данными и теоретическими предсказаниями о динамике решетки известных кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков /2/, так и вызванное ими появление в литературе понятий о ФП смешанного типа.

Так динамическая теория сегнетоэлектричества /3,4/, трактующая ФП в перовскитах как ФП типа смещения на основе представлений о потере динамической устойчивости кристаллической решетки в результате нарушения баланса сил притяжения и отталкивания, опирается на предположение о возможности описания диэлектрических свойств сегнетоэлектриков типа $BaTiO_3$ в терминах динамической теории кристаллических решеток (ДТКР) теми же выражениями, что и в случае классических ионных кристаллов. Хотя в рамках /3/ основные температурные зависимости постулируются и возможность получения их статистическими методами достаточно проблематична, с формальной точки зрения в пользу концепции /3/ свидетельствуют эффекты "мягкой" моды, обнаруженные оптическими и дифракционными методами /5/. Однако анализ частотной дисперсии диэлектрической поляризации показывает, что в области ФП формулы ДТКР не применимы.

Последовательная теория ФП в сегнетоэлектриках кислородно-октаэдрического типа не только должна дать объяснение появлению смещений ионов и эффектов "мягкой" моды, но

в то же время вскрыть причины релаксационного (а не резонансного) характера диэлектрической поляризации, проявляющегося в частотной дисперсии проницаемости /5/ и в сечении рассеяния медленных нейтронов /5,6/.

Релаксационный характер поляризации свидетельствует о том, что ФП в перовскитах может быть связан с упорядочением некоторых дипольных групп при перестройке структуры. Следует отметить, что основанием утверждения об отличии ФП в сегнетозлектриках типа BaTiO_3 от переходов, связанных с упорядочением структурных элементов, считается малое изменение энтропии при ФП в перовскитах по сравнению с ее изменением в переходах типа порядок-беспорядок /5/. Это утверждение было бы справедливо, если бы минимальные размеры упорядочивающихся групп были порядка объема элементарной ячейки. Легко показать, однако, что энтропия упорядочения обратно пропорциональна объему группы и для больших групп может стать достаточно малой величиной. Рассмотрим, какие элементы структуры мы можем выбрать в качестве упорядочивающихся дипольных групп.

В последние годы на основе современных методов исследования (дифракционных, спектральных и др.) получены многочисленные экспериментальные подтверждения того, что в области ФП имеют место определенные физические явления, которые не укладываются в обычную теоретическую схему фонного формализма /1,7,8/. В этой области структурная неустойчивость кристалла приводит к большой вероятности образования механически стабильных кристаллических решеток с нарушением регулярности структуры, а динамика атомов включает в себя кроме колебаний возле узлов этих неупорядоченных решеток и диффузные процессы при возникновении флуктуаций порядка, т.е. областей когерентной перестройки решетки с упорядоченностью, нарушающей регулярность кристалла. Роль этих флуктуаций порядка в процессе ФП считается дискуссионной. Есть основания считать, что флуктуации порядка являются не второстепенным явлением, а отражают механизм сегнетозлектрического ФП.

Покажем, что если в качестве упорядочивающихся элементов структуры выбрать флуктуационно возникающие области когерентной перестройки решетки, то становится возможным последовательное объяснение наблюдаемых закономерностей сегнетоэлектрических ФП.

Ограниченность ДТКР заключена в том, что она, используя энергетическую выделенность регулярных кристаллических решеток, пренебрегает возможными в принципе и наблюдаемыми в эксперименте /7,8/ процессами нарушения регулярности (аморфизацией структуры), сводя динамику кристалла к одним колебаниям /9/. Однако и в рамках ДТКР условие равновесия для положений атомов в кристалле неоднозначно определяет его структуру. Одной динамической стабильности регулярных кристаллических решеток в теории кристаллов, как правило, недостаточно; необходимо ставить вопрос о термодинамической стабильности решеток, вычисляя свободные энергии и тем самым определяя температурные границы их устойчивости. Это своеобразное нулевое приближение в теории полиморфных превращений, связанных с потерей термодинамической стабильности решеток, не дает и не может дать объяснение аномального поведения физических свойств при ФП. Причина этого очевидна. Статистика кристалла, основанная на приближении ДТКР, не учитывает вклада неупорядоченных решеток. Вблизи температуры, где сравниваются свободные энергии структурно различающихся регулярных решеток, кристалл может обладать крупномасштабными флуктуациями порядка с относительно небольшими изменениями в неполной ^{X)} свободной энергии неупорядоченных решеток. Если принять, что одна из регулярных решеток центральносимметрична, а другая, существующая в нескольких эквивалентных

X) Свободная энергия, полученная при ограничении динамики атомов одними колебаниями воле узлов произвольной механически стабильной неупорядоченной решетки, считается неполной /Ю, II/ и не имеет температурных особенностей.

вариантах, количество которых определяет число осей спонтанной поляризации, - обладает дипольным моментом (пироэлектрична), то вблизи точки ФП следует ожидать появление "гибридных" структур, представимых (в пренебрежении некоторыми деталями) составленными из полярных и неполярных областей различных размеров и формы. Эти конфигурации действительно наблюдаются в эксперименте /7,8/. Обработка большого экспериментального материала позволила Уббелюде /7/ сформулировать некоторые закономерности полиморфных превращений:

1. В ряде случаев, когда методы наблюдения обеспечивают достаточно высокое разрешение, удается обнаружить вблизи температуры ФП появление отдельных областей с неравновесной структурой. Образуется "гибридный" монокристалл, причем доли обеих форм значительны.

2. Появление этих областей особенно заметно, если структуры обеих модификаций сравнительно мало различаются.

3. В предельном случае, когда связь между структурами особенно тесная, наблюдается Λ -превращение. Если различие структур велико, наблюдается разрыв свойств.

4. Ориентация областей с неравновесной упорядоченностью предопределена заранее близостью обеих структур.

5. Особый случай наблюдается, если элементарная ячейка модификации имеет несколько эквивалентных вариантов и возможен рост одних областей за счет других.

Зарождение областей внутри монокристаллов и сохранение ориентации кристаллических осей при образовании "гибридных" структур может происходить только тогда, когда элементарные ячейки обеих форм различаются не слишком сильно /7/. Это условие выполняется для сегнетоэлектриков.

Согласно общим принципам статистической механики, суммирование в определении статистической суммы должно распространяться по всем мыслимым конфигурациям, а не только таким, которые обычно предполагаются соответствующими какому-либо состоянию или комбинации нескольких

подобных состояний. Полная статистическая сумма может быть получена суммированием неполных статистических сумм, отвечающих неполным свободным энергиям, в пространстве всех возможных неупорядоченных решеток. Отметим, что определяющий вклад в полную статистическую сумму будут давать лишь "гибридные" конфигурации.

Следующие общие соображения позволяют выяснить важную роль и необходимость исследования статистики возникновения и распространения рассматриваемых флуктуаций порядка.

1. При приближении к точке ФП со стороны неполярной фазы должен возрасти средний размер флуктуационно возникающих полярных областей когерентной перестройки решетки. В данном случае флуктуации порядка есть в то же время и флуктуации поляризации. Возрастание их интенсивности неизбежно должно проявиться в поведении диэлектрической проницаемости: средние размеры полярных областей характеризует радиус корреляции флуктуаций поляризации, квадрат которого пропорционален статической проницаемости /1/.

2. Флуктуации поляризации, связанные с возникновением полярных областей, носят релаксационный характер /1, 12/.

3. Сдвиг ^X) подрешеток кристалла в ограниченных областях его при возникновении флуктуаций порядка должен проявиться при изучении динамических явлений. В /8/ было отмечено, что принципиальная возможность появления участков кристалла с различной упорядоченностью ставит под сомнение правильность интерпретации экспериментальных данных по инфракрасным спектрам /13/ с точки зрения нормальных колебаний решетки и их роли в возникновении спонтанной поляризации. Было сделано предположение, что "мягкую" моду можно интерпретировать без привлечения представлений об изменении стабильности регулярной решетки типа перовскита.

^X) Обычно в силу структурной близости пьезоэлектрическая решетка может быть приближенно описана как результат сдвига подрешеток в неполярной решетке.

Неизбежным этапом решения любой проблемы физики ФП является моделирование. При этом необходимо, чтобы статистическая модель процесса сохраняла все основные тенденции явления и была типичной задачей многих тел. Немаловажное значение для практических целей имеем простота формулировки модели.

Предложенная авторами статистическая модель возникновения и распространения флуктуаций порядка основана на длинноволновой аппроксимации неупорядоченных ("гибридных") решеток и их неполных свободных энергий /10, 11, 14, 15/. Для обоснования аппроксимации использованы предположения, подтверждаемые результатами расчета известных микроскопических моделей ФП, что особенность термодинамических потенциалов в основном обусловлена поведением длинноволновых флуктуаций реагирующих параметров системы. Поскольку поведение термодинамических величин вблизи температуры ФП полностью определяется большими масштабами - порядка радиуса корреляции флуктуаций поляризации - появляется реальная возможность достаточно детально исследовать общие закономерности ФП, не используя полную информацию о всех возможных конфигурациях и их энергиях. Согласно модели /10, 11, 14, 15/ произвольная неупорядоченная решетка представляется состоящей из областей с пиро- и непироэлектрической упорядоченностью. Ее неполная свободная энергия выражается через свободные энергии регулярных областей и энергию неоднородности границы раздела областей с различной структурой. Интересующий нас длинноволновый спектр флуктуаций порядка моделируется путем разбиения объема кристалла на ячейки. Моделирование поведения системы на характерном масштабе, хотя и значительно меньшем радиуса корреляции, но еще столь большом, что можно применять макроскопическое описание энергий конфигураций, позволяет, не вдаваясь в детали взаимодействия на малых расстояниях, ввести в теорию крупномасштабные параметры, характеризующие структурное различие регулярных решеток, через которые могут быть выражены аномалии различных физических свойств /10, 16/.

Кинетика ФП при охлаждении от высоких температур представима в следующем виде: нарушение регулярности неполярной решетки и появление небольших полярных областей, рост их при дальнейшем понижении температуры, слияние областей с одинаковой направленностью дипольного момента и взаимодействие с областями различающейся направленности, распространение пироэлектрической структуры на весь кристалл (в модели учтена тенденция к монодоменизации полярной фазы) /15/. Результаты расчета модели подтвердили важную роль флуктуаций порядка в появлении аномальных физических свойств сегнетоэлектрических кристаллов, причем было достигнуто не только качественное, но и неплохое количественное совпадение теоретических кривых с экспериментальными. Так, например, прекрасное совпадение теоретических и экспериментальных кривых λ -аномалии теплоемкости /10,16/ и других свойств /12,17/ дает веское основание рассматривать с точки зрения возникновения критических флуктуаций порядка также ФП в сегнетоэлектриках группы ТГС. В /10,16/ было показано, что диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектриков, обусловленная появлением флуктуаций порядка, удовлетворяет закону Кюри-Вейсса; частотная дисперсия исследована в /12/. Теория дает объяснение аномалий теплоемкости /10,16/, сечения рассеяния нейтронов /15,17/ и ряда других свойств.

Как можно заметить, изложенный механизм сегнетоэлектрического ФП не описывается существующей классификацией типов ФП. Наиболее полно ФП, связанные с термодинамической неустойчивостью регулярных решеток, могут быть определены как ФП типа "порядок-беспорядок-порядок" (или более коротко "порядок-порядок"), поскольку и в парафазе и в сегнетофазе вдали от точки ФП структуры упорядочены. Аномалии сегнетоэлектричества связаны с процессами статистического упорядочения в температурном интервале, где наблюдается разрыхление структур (беспорядок).

ЛИТЕРАТУРА

1. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., 1971, с.7-12, 366-369.
2. Смоленский Г.А., Крайник Н.Н. О некоторых тенденциях в исследованиях сегнетоэлектричества. - В кн.: Титанат бария. Л., 1973, с. 94-110.
3. Cochran W. Crystal stability and the theory of ferroelectricity. - Adv.Phys., 1960, v.9, p.387-423; 1961, v.10, p.401-420.
4. Сонин А.С., Струков Б.А. Введение в сегнетоэлектричество. М., 1970, с.222-246.
5. Желудев И.С. Основы сегнетоэлектричества. М., 1973, с. 341-388.
6. Yamada Y., Shirane G., Linz A. Study of critical fluctuations in BaTiO_3 by neutron scattering. - Phys. Rev., 1969, v.177, p. 848-857.
7. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура. М., 1969, с. 256-308.
8. Демьянов В.В., Соловьев С.П. Механизм динамической поляризации сегнетоэлектриков типа BaTiO_3 в области фазовых переходов. - Изв.АН СССР, 1969, т.33. Сер.физ., с. 235-242.
9. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.-Л., 1963, с.300-303.
10. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Влияние неупорядоченности кристаллических решеток на характер сегнетоэлектрического фазового перехода (I). - "Уч.зап.ЛГУ им.П.Стучки", 1973, т.195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с. 113-130.
11. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Распространение порядка в кристалле вблизи точки сегнетоэлектрического фазового переход. - "Уч.зап.ЛГУ им.П.Стучки", 1973, т. 195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с.146-154.
12. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Дисперсия диэлектрической проницаемости при фазовом переходе в сегнетоэлектриках на основе модели неупорядоченных решеток. - "Уч. зап.ЛГУ им.П.Стучки", 1973, т.195. Размытые фазовые

переходы, вып. 5, с.155-163.

13. Мурзин В.Н., Пасынков Р.Е., Соловьев С.П. Сегнетоэлектричество и динамика кристаллической решетки. - УФН, 1967, т. 92, с. 427-478.

14. Rolov B.N. and Kuzovkov V.N. Statistical model of correlated displacements in the theory of ferroelectricity. - В КН.:Abstracts III Int.Meeting on Ferroelectricity, Edinburgh, 1973, Reports S 4.

15. Rolov B.N. and Kuzovkov V.N. Statistical model of correlated displacements in the theory on ferroelectricity. - "Ferroelectrics", 1974, (to be published).

16. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Влияние неупорядоченности кристаллических решеток на характер сегнетоэлектрического фазового перехода (II). - "Уч.зап.ЛГУ имени П.Стучки", 1973, т.195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с. 131-145.

17. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Динамика кристалла вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода и диффузное рассеяние нейтронов. - См. настоящий сборник, с. 50-58.

В.Н.Кузовков, Б.Н.Ролов

УПРУГИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Вблизи точки фазового перехода (ФП) некоторые упругие постоянные кристаллов испытывают заметные температурные аномалии. При этом аномальные добавки к упругим постоянным и теплоемкости приблизительно пропорциональны друг другу на всем интервале температур существования аномалии ФП. Поскольку ФП в сегнетоэлектриках, как правило, близки к критической точке, применение уравнений Эренфеста для установления связи между аномалиями различных величин или не законно, или не дает полную информацию о наблюдаемых свойствах /1/.

Согласно представлениям о механизме сегнетоэлектрического ФП /2,3,4/, свободная энергия единицы объема сегнетоэлектрика \mathcal{F} может быть выражена через неполные свободные энергии регулярных непирозлектрических и пирозлектрических решеток \mathcal{F}_0 и \mathcal{F}_p и некоторую универсальную функцию $H(\theta)$, где

$$\theta = \frac{V}{kT} (\mathcal{F}_p - \mathcal{F}_0) + \text{const}, \quad (1)$$

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + \frac{kT}{V} H(\theta). \quad (2)$$

Неполные свободные энергии \mathcal{F}_0 и \mathcal{F}_p не имеют никаких температурных особенностей. Параметр теории /4/ V имеет размерность объема.

При исследовании упругих свойств ограничимся, во-первых, случаем одноосного сегнетоэлектрика, как более интересного для исследования^X); во-вторых, будем пренебрегать несущественной в данном случае нормальной температур-

^X) Согласно /2,4/, ФП второго рода могут испытывать лишь одноосные сегнетоэлектрики.

ной зависимостью характеристик кристалла. В пренебрежении нормальными эффектами неполные свободные энергии \mathcal{F}_0 и \mathcal{F}_p можно представить в виде суммы температурозависящей и упругой части. Нет оснований считать, что минимум \mathcal{F}_0 и \mathcal{F}_p достигается при одинаковых параметрах элементарных ячеек. Считая бездипольную решетку недеформированной и пренебрегая для простоты различием нормальных упругих постоянных, можем записать

$$\mathcal{F}_0 = \mathcal{F}_0(T) + \frac{1}{2} C_{икет}^0 U_{ик} U_{ет}, \quad (3)$$

$$\mathcal{F}_p = \mathcal{F}_p(T) + \frac{1}{2} C_{икет}^0 (U_{ик} - \Delta U_{ик})(U_{ет} - \Delta U_{ет}), \quad (4)$$

где $C_{икет}^0$ - тензор упругих постоянных, $U_{ик}$ - тензор деформации, тензор $\Delta U_{ик}$ характеризует структурное различие элементарных ячеек решеток. Величина Θ представима теперь в виде

$$\Theta = \frac{Q_0 v}{\kappa T^2} (T - T_0) - \frac{v}{\kappa T} C_{икет}^0 U_{ик} \Delta U_{ет} + \text{const}, \quad (5)$$

где T_0 - температура ФП при $U_{ик} = 0$, Q_0 - теплота ФП /5/.

Определяя $\sigma_{ик}$ как компоненты тензора напряжений, находим равновесные параметры кристалла из уравнений

$$\sigma_{ик} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial U_{ик}} = \frac{\partial \mathcal{F}_0}{\partial U_{ик}} (1-L) + \frac{\partial \mathcal{F}_p}{\partial U_{ик}} L, \quad (6)$$

где $L = \frac{dH(\Theta)}{d\Theta}$ есть параметр дальнего порядка, характеризующий нарушение регулярности структуры кристалла вблизи точки ФП. Согласно /4/X), производная $-\frac{dL}{d\Theta}$ определяет аномальную добавку к теплоемкости единицы объема

$$\Delta C = -Q_0 \left(\frac{Q_0 v}{\kappa T^2} \right) \frac{dL}{d\Theta}. \quad (7)$$

X) Обозначения настоящей работы не соответствуют обозначениям /4/.

После преобразований получаем

$$\sigma_{ik} = C_{ikemt}^{\circ} (U_{em} - \Delta U_{em} L). \quad (8)$$

При $\sigma_{ik} = 0$, $U_{ik} = \Delta U_{ik} L$. Для упрощения выкладок зависимость параметра Θ от U_{ik} будем учитывать лишь при взятии производных, в окончательных результатах полагаем

$$\Theta = \frac{Q_0 V}{k T_0^2} (T - T_0) + \text{const.}$$

Определяем тензор линейного расширения

$$\Delta \alpha_{ik} = \frac{dU_{ik}}{dT} = - \frac{\Delta U_{ik}}{Q_0} \Delta C. \quad (9)$$

В (9) использовано соотношение (7). Дифференцируя (8) по U_{pq} , находим

$$C_{ikpq} = C_{ikpq}^{\circ} + \frac{V}{kT} (C_{ikemt}^{\circ} \Delta U_{em}) (C_{pqrs} \Delta U_{rs}) \frac{dL}{d\Theta} \quad (10)$$

Определяя

$$\gamma_{ik} = \left(\frac{\partial T_0}{\partial U_{ik}} \right)_{U_{ik}=0} = \frac{T_0}{Q_0} C_{ikemt}^{\circ} \Delta U_{em}, \quad (11)$$

получаем

$$C_{ikemt} = C_{ikemt}^{\circ} - \gamma_{ik} \gamma_{em} \frac{\Delta C}{T}. \quad (12)$$

Аномалии термического расширения и упругих свойств сегнетоэлектриков группы ТТС исследовались достаточно детально (см. обзор в /1,5/). Из работ, связанных с конкретной проверкой справедливости соотношений (12) и других (соотношения Пиппарда /1/), отметим работы /6,7/. Таким образом, термодинамическая неустойчивость кристаллической решетки в области ФП проявляется не только в λ -аномалии теплоемкости, но и в подобных же аномалиях упругих свойств сегнетоэлектриков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М., 1971, с. 59-60.
2. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. - Флуктуации порядка и их роль в механизме сегнетоэлектрического фазового перехода. См. настоящий сборник, с. 27-35.
3. Rolov B.N. and Kuzovkov V.N. Statistical model of Correlated displacements in the theory of ferroelectricity. - "Ferroelectrics", 1974 (to be published).
4. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Влияние неупорядоченности кристаллических решеток на характер сегнетоэлектрического фазового перехода (I,II). - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1973, т. 195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с. 113-138.
5. Зарембовская Г.А., Варикаш В.М., Пупкевич П.А. Термическое расширение кристаллов триглицидфторбериллата в области сегнетоэлектрического превращения. - Изв. выш. уч. зав., 1972, вып. 6, с. 153-155.
6. Janovec V. Thermodynamic Relation between Anomalous Quantities near a Lambda Transition in Anisotropic Dielectrics. - J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 1874 - 1880.
7. Варикаш В.М., Зарембовская Г.А., Пупкевич П.А. О применимости соотношений Липпарда к фазовому переходу в триглицинселенате. - Изв. АН ВООР, 1972, т. 6. Сер. физ.-мат. наук, с. 120-122.

В.Н.Кузовков, Б.Н.Ролов

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ПОПРАВКИ К ПРИБЛИЖЕНИЮ ДАЛЬНЕГО ПОРЯДКА

В /1/ была дана формулировка статистической модели сегнетоэлектрического фазового перехода (ФП) типа "порядок-порядок" /2/. Использованная модельная длинноволновая аппроксимация конфигураций и их энергий позволила свести задачу к исследованию статистики регулярного ансамбля, в котором каждая конфигурация может быть описана заданием состояния структурных единиц (модельных ячеек), размещенных в узлах простой кубической решетки, а энергия конфигурации представима суммой собственных энергий ячеек и энергий взаимодействия ближайших соседей.

Как известно /3/, задачи физики ФП за малым исключением не имеют точного решения, с чем и связана актуальность разработки приближенных статистических методов. Методы, рассматриваемые ниже, тесно связаны с функциями распределения ансамбля.

Пусть возможные состояния \vec{l} -ой модельной ячейки ($\vec{l} = (l_1, l_2, l_3)$ пробегает все структурные единицы ансамбля) задаются значением локального параметра порядка $\alpha_{\vec{l}}$ (к примеру, значением спиновой переменной \vec{l} -го узла в модели Изинга). Обозначим через $H(\alpha_{\vec{l}}, \alpha_1, \dots, \alpha_6)$ энергию, соответствующую некоторому произвольному состоянию $(\alpha_{\vec{l}}, \alpha_1, \dots, \alpha_6)$ ансамбля, составленного из \vec{l} -ой ячейки и шести ее ближайших соседей. Тогда функция распределения $\omega(\alpha)$, задающая вероятность нахождения ячейки в состоянии $\alpha = \alpha_{\vec{l}}$, выражается через функцию распределения $\omega(\alpha_1, \dots, \alpha_6)$ ближайших соседей соотношением

$$\omega(\alpha) = \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_6} f(\alpha; \alpha_1, \dots, \alpha_6) \omega(\alpha_1, \dots, \alpha_6), \quad (1)$$

где функция

$$f(\alpha; \alpha_1, \dots, \alpha_6) = e^{-\frac{H(\alpha; \alpha_1, \dots, \alpha_6)}{kT}} \left(\sum_{\alpha_0} e^{-\frac{H(\alpha_0; \alpha_1, \dots, \alpha_6)}{kT}} \right)^{-1} \quad (2)$$

дает вероятность нахождения центральной ячейки в состоянии α для некоторой фиксированной конфигурации ближайших соседей $(\alpha_1, \dots, \alpha_6)$. В свою очередь 6-частичная функция $\omega(\alpha_1, \dots, \alpha_6)$ может быть выражена через функции распределения более высокого порядка. Одночастичные функции распределения $\omega(\alpha)$ могут быть связаны с параметрами дальнего порядка системы. Приближение дальнего порядка основано на выражении 6-частичной функции через одночастичные

$$\omega(\alpha_1, \dots, \alpha_6) = \prod_{i=1}^6 \omega(\alpha_i). \quad (3)$$

Поскольку мультипликативное приближение (3) записано для узлов, не являющихся ближайшими соседями, рассматриваемое приближение, основанное на формуле (1) с учетом (2) и (3), показывает, в отличие от теории среднего поля, отсутствие ФП в одномерном случае. Это приближение (см. /4/) было использовано в /1/.

Другое приближение, приводящее формально к похожим уравнениям, заключается в том, что рассматривается функция распределения $\omega_l^0(\alpha)$ ячейки l при некоторых наперед заданных (неравновесных) функциях распределения $\omega_i(\alpha_i)$ ближайших соседей. Тогда величина

$$\omega_l^0(\alpha) = \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_6} f(\alpha; \alpha_1, \dots, \alpha_6) \prod_{i=1}^6 \omega_i(\alpha_i) \quad (4)$$

определяет наиболее вероятное распределение состояний ячейки l в отсутствие далеких корреляций, т.к. состояния ближайших ячеек не влияют на величину $\omega_l^0(\alpha)$ в (4). Иными словами, уравнение (4) определяет равновесные значения

параметров дальнего порядка $\vec{\ell}$ -ой ячейки для заданных значений параметров дальнего порядка в соседних ячейках, т.е. в общем состоянии неполного (локального) термодинамического равновесия. При изучении кооперативных явлений, зависящих от времени, необходимо использовать некоторые дополнительные предположения о характере изменения параметров системы в процессе статистических флуктуаций, поскольку локальные переменные $\propto \vec{\ell}$ не являются динамическими переменными. Проблематика изучения динамических черт модели изложена в /3/. При этом следует руководствоваться требованием, чтобы используемое уравнение было таким, которое обеспечивает переход параметров дальнего порядка модели к их равновесным значениям. Примером такого уравнения в феноменологической теории ФП является уравнение Ландау-Халатникова /5/. В /6/ было использовано простое, физически наглядное предположение о том, что в процессе установления равновесного состояния системы параметр дальнего порядка $X_{\vec{\ell}}$ ячейки $\vec{\ell}$ стремится к своему неполноравновесному значению $X_{\vec{\ell}}^0$, определяемому уравнением (4), и процесс этого приближения может быть описан зависимостью

$$-\tau_{x0} \frac{dX_{\vec{\ell}}}{dt} = X_{\vec{\ell}} - X_{\vec{\ell}}^0 + Y_{\vec{\ell}}(t), \quad (5)$$

где время релаксации параметра x в отсутствие далеких корреляций τ_{x0} не имеет температурной особенности вблизи точки ФП, а $Y_{\vec{\ell}}(t)$ есть "случайная сила", вызывающая статистические флуктуации параметров дальнего порядка. Уравнения (4) и (5) позволяют исследовать процесс статистических флуктуаций параметров системы.

Если интересоваться лишь поведением средних значений параметров, то, обозначая статистическое среднее (или среднее по времени) параметра $X_{\vec{\ell}}$ как $\langle X_{\vec{\ell}} \rangle$, получим, что при усреднении (5) случайная сила и производная параметра обратятся в нуль. Тогда

$$\langle X_{\vec{\ell}} \rangle = \langle X_{\vec{\ell}}^0 \rangle. \quad (6)$$

Следовательно, при исследовании характеристик системы, независящих от времени, можно считать, что в процессе статистических флуктуаций любая ячейка все время находится в неполноравновесном состоянии, когда $\omega_{\vec{\ell}}(\alpha) = \omega_{\vec{\ell}}^0(\alpha)$, где $\vec{\ell}$ в (4) пробегает свои значения. При таком подходе создается возможность исследовать также и роль флуктуаций параметров дальнего порядка, поскольку при совместном решении (4) все одночастичные функции распределения $\omega_{\vec{\ell}}(\alpha)$ оказываются скоррелированными. Усредняя (4), получим

$$\omega(\alpha) = \langle \omega_{\vec{\ell}}(\alpha) \rangle = \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_6} f(\alpha; \alpha_1, \dots, \alpha_6) \langle \prod_{i=1}^6 (\omega(\alpha_i) + \Delta \omega_i(\alpha_i)) \rangle, \quad (7)$$

где

$$\Delta \omega_i(\alpha_i) = \omega_i(\alpha_i) - \omega(\alpha_i). \quad (8)$$

Как следует из (7), равновесная вероятность $\omega(\alpha)$, используемая в (I), будет выражаться не только через одночастичные функции распределения, как ранее, но и через функции корреляции вероятностей второго ($\langle \Delta \omega_i(\alpha_i) \Delta \omega_j(\alpha_j) \rangle$) и более высокого порядка. В свою очередь при нахождении функций корреляции n -го порядка будут появляться новые неизвестные корреляционные функции. Появление таких цепочек уравнений типично для проблемы многих тел. Приближение (7) более эффективно, чем приближение дальнего порядка.

Для получения конкретных результатов с помощью развиваемого приближения рассмотрим поведение аномалии теплоемкости одноосного сегнетоэлектрика с ФП второго рода. Согласно /I/, определим вероятность $p_{\vec{\ell}}^{\sigma}$ нахождения ячейки в полярном состоянии, $\sigma = \pm I$ отвечает двум возможным ориентациям дипольного момента. Вероятность бездипольного состояния $q_{\vec{\ell}} = I - \sum_{\sigma} p_{\vec{\ell}}^{\sigma}$. Вводим параметры дальнего порядка теории $S_{\vec{\ell}}$ и $L_{\vec{\ell}}$ соотношением

$$p_{\vec{\ell}}^{\sigma} = \frac{1}{2} (L_{\vec{\ell}} + \sigma S_{\vec{\ell}}). \quad (9)$$

Равновесное значение параметра $\langle S_{\vec{\ell}} \rangle = S$ определяет спонтанную поляризацию кристалла, а параметра $\langle L_{\vec{\ell}} \rangle = L$ -

аномальную часть теплоемкости /I/. Уравнение (4) для конкретной модели /I/ имеет вид

$$P_{\ell}^{\sigma} = f_6 \prod_{i=1}^6 p_i^{\sigma} + f_5 (q_1 \prod_{i=2}^6 p_i^{\sigma} + \dots) + \dots + f_0 \prod_{i=1}^6 q_i, \quad \sigma = \pm 1, \quad (10)$$

где относительные вероятности f_n связаны с температурным фактором Θ и параметром неоднородности ξ /I/ соотношением

$$f_n = e^{-\Theta} (e^{-\Theta} + \xi^{2n-\sigma})^{-1}, \quad (11)$$

$$\Theta = \Theta_0 + \frac{Q_0 V}{kT_0^2} (T - T_0), \quad 0 < \xi < 1. \quad (12)$$

Здесь T_0 - температура ФП, Q_0 - теплота перехода, V - объем модельной ячейки. Аномалия теплоемкости определяется выражением /I, 7/:

$$\Delta C = -Q_0 \left(\frac{Q_0 V}{kT_0^2} \right) \frac{dL}{d\Theta}. \quad (13)$$

В приближении дальнего порядка расчеты дают для (13) асимметричную ΔC -ансмалию, полностью подавленную в парафазе /7/. Теоретические предсказания прекрасно согласуются с экспериментальными за исключением узкой окрестности выше точки ФП, где у сегнетоэлектриков группы ТГС наблюдается небольшой "хвост" теплоемкости. Интересуясь именно этим эффектом, рассмотрим поведение параметра L в парафазе, где $S \approx 0$.

Используя систему (10) с учетом (9), можем записать

$$S_{\ell}^{\sigma} = \Psi_1(S_i, L_i), \quad L_{\ell}^{\sigma} = \Psi_2(S_i, L_i). \quad (14)$$

Определив

$$L_{\ell}^{\sigma} = L_{\ell}^{\sigma} - L, \quad (15)$$

запишем правые части (14) в виде полиномов степеней S_i

и L'_i :

$$S_{\vec{\ell}} = \frac{A}{6} \sum_i S_i + A' \sum_{i \neq j} S_i L'_j + \dots, \quad (16)$$

$$L + L'_{\vec{\ell}} = \Phi(L) + \frac{B}{6} \sum_i L'_i + \frac{C}{30} \sum_{i \neq j} S_i S_j + \frac{D}{30} \sum L'_i L'_j + \dots, \quad (17)$$

где

$$\Phi(L) = 2 \sum_{n=0}^6 \binom{6}{n} f_n (1-L)^{6-n} \left(\frac{1}{2}\right)^n, \quad (18)$$

$$A = \sum_{n=0}^6 \binom{6}{n} n f_n (1-L)^{6-n} \left(\frac{1}{2}\right)^{n-1}, \quad (19)$$

$$C = \frac{1}{4} \sum_{n=0}^6 \binom{6}{n} n(n-1) f_n (1-L)^{6-n} \left(\frac{1}{2}\right)^{n-2}. \quad (20)$$

Как будет видно из дальнейшего, остальные коэффициенты нам не понадобятся. С точностью до парных корреляционных функций имеем

$$L = \Phi(L) + \frac{C}{30} \sum_{i \neq j} \langle S_i S_j \rangle + \frac{D}{30} \sum_{i \neq j} \langle L'_i L'_j \rangle, \quad (21)$$

$$0 = A' \sum_{i \neq j} \langle S_i L'_j \rangle. \quad (22)$$

Уравнения для парных корреляционных функций в том же приближении получим, умножая (16) и (17) на $S_{\vec{q}}$ и $L'_{\vec{q}}$ с последующим усреднением.

$$\langle S_{\vec{\ell}} S_{\vec{q}} \rangle = \frac{A}{6} \sum_i \langle S_i S_{\vec{q}} \rangle, \quad (23)$$

$$\langle L'_{\vec{\ell}} L'_{\vec{q}} \rangle = \frac{B}{6} \sum_i \langle L'_i L'_{\vec{q}} \rangle, \quad (24)$$

$$\langle S_{\vec{\ell}} L'_{\vec{q}} \rangle = \frac{A}{6} \sum_i \langle S_i L'_{\vec{q}} \rangle, \quad \langle L'_{\vec{\ell}} S_{\vec{q}} \rangle = \frac{B}{6} \sum_i \langle L'_i S_{\vec{q}} \rangle. \quad (25)$$

Уравнения (22) и (25) с необходимостью приводят к решению

$$\langle S_{\vec{\ell}} L'_{\vec{q}} \rangle = 0, \quad (26)$$

т.е. флуктуации параметров L и B в парафазе статистичес-

ки независимы, как это и было показано в /1/. Согласно /1/, температурное поведение коэффициента В вблизи точки ФП таково, что корреляционные функции $\langle l_{\vec{e}} l_{\vec{q}} \rangle$ не имеют температурных особенностей и могут быть для простоты приравнены нулю. Корреляционные же функции параметра ϵ , как показано в /1,6/, связаны с аномальной диэлектрической проницаемостью и появление их в (21) дает определенные основания для трактовки "хвоста" теплоемкости.

Корреляционную функцию

$$Y_{\vec{q}} = \langle S_{\vec{e}} S_{\vec{e}} + \vec{q} \rangle \quad (27)$$

представляем интегралом

$$Y_{\vec{q}} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\vec{u}\vec{q}} Y_{\vec{u}} d\vec{u} = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint_{-\pi}^{\pi} e^{i \sum_{n=1}^3 u_n q_n} Y_{\vec{u}} du_1 du_2 du_3 \quad (28)$$

Подставляя (28) в (23), находим

$$Y_{\vec{q}} = \frac{G}{(2\pi)^3} \int \frac{e^{i\vec{u}\vec{q}} d\vec{u}}{1 - K(\vec{u})A}, \quad (29)$$

где

$$K(\vec{u}) = \frac{1}{3} \sum_{n=1}^3 \cos u_n, \quad (30)$$

а G - некоторая функция. Ее можно легко найти, учитывая, что статическая проницаемость системы ϵ связана с (27) соотношением

$$\epsilon = 4\pi \frac{d_0^2 V}{kT} X_0, \quad X_0 = \sum_{\vec{q}} Y_{\vec{q}}, \quad (31)$$

где d_0 - дипольный момент единицы объема полярного состояния. Значение же X_0 находится, если ввести, согласно /6/, зависимость факторов (II) от электрического поля и в разложении (16) оставить члены линейные по полю. Получим

$$G = 2 \sum_{n=0}^6 \binom{6}{n} f_n (1-f_n) (1-L)^{6-n} \left(\frac{L}{2}\right)^n. \quad (32)$$

Подставляя (29) в (21), получим уравнение для нахождения

параметра L в парафазе

$$L = \varphi(L) + \frac{c\theta}{5} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{u} \frac{6K^2(\vec{u}) - 1}{1 - K(\vec{u})A} \quad (33)$$

Функция χ_0 , заданная соотношением (31), описывает аномалию диэлектрической проницаемости и равна

$$\chi_0 = G(1 - A)^{-1} \quad (34)$$

Точка ФП определяется условием $A(\theta_0) = 1/|I|$. Для $\theta > \theta_0$, $A(\theta) < 1$. Как видно, правая часть (33) имеет некоторую особенность в подынтегральном выражении при $A \rightarrow 1$. В приближении дальнего порядка $(1 - A) \sim (\theta - \theta_0)$ и (31) удовлетворяет закону Кюри-Вейсса. Уравнение (33) с учетом (34) показывает, что особенности проницаемости и теплоемкости вблизи точки ФП тесно связаны между собой.

Решение (33) подтвердило существенную роль корреляционных поправок для определения поведения аномальных физических величин в узкой окрестности точки ФП. Согласно расчетам (см. рис.1), для значений $\theta - \theta_0 < 0,1$ имеет место параболическая зависимость $\chi_0^{-1} \sim (\theta - \theta_0)^2$, переходящая при удалении от точки ФП в линейную $\chi_0^{-1} \sim (\theta - \theta')$ с $\theta' > \theta_0$. Именно ценой нарушения закона Кюри-Вейсса теплоемкость, определяемая выражением (13), остается конечной в точке ФП, в противном случае из (33) следовала бы корневая особенность. Радиус корреляции флуктуаций поляризации $R_0 \sim (\theta - \theta_0)^{-1}$, $\theta \rightarrow \theta_0$. Используя результаты работы/7/, где теоретические кривые в приближении дальнего порядка были сопоставлены экспериментальным для сегнетозлектрика ТГСел, можно найти, что нарушение закона Кюри-Вейсса будет заметно для $\frac{T - T_0}{T} < 5 \cdot 10^{-3}$. Более точная оценка требует расчета аномальных зависимостей в сегнетофазе и проведения нового сравнения с экспериментом. Эти расчеты интересны и сами по себе, поскольку могут дать информацию о критических индексах /3/, отличных от предсказываемых теориями дальнего порядка.

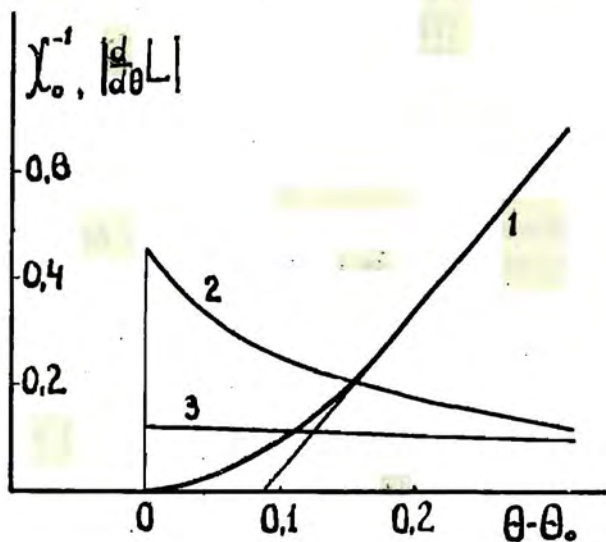


Рис.1. Восприимчивость (1) и теплоемкость (2) модели при учете флуктуаций параметров порядка. Для сравнения дается поведение теплоемкости в приближении дальнего порядка (3). Значение $\xi = 0,72$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Распространение порядка в кристалле вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода. - "Уч.зап.ЛГУ им.П.Стучки", 1973, т. 195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с. 146-154.
2. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Флуктуации порядка и их роль в механизме сегнетоэлектрического фазового перехода. - См. настоящий сборник, с. 27-39.
3. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М., 1973, с. 78-114.
4. Zernike F. The propagation of order in co-operative phenomena. Part. I. The AB case. - "Physica", 1940. т. 7, p.565-585.
5. Ландау Л.Д., Халатников И.М. Об аномальном поглощении звука вблизи точек фазового перехода второго рода. - Докл. АН СССР, 1954, т. 96, с. 469-473.
6. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Дисперсия диэлектрической проницаемости при фазовом переходе в сегнетоэлектриках на основе модели неупорядоченных решеток. - "Уч. зап. ЛГУ им.П.Стучки", 1973, т.195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с.155-162.
7. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Влияние неупорядоченности кристаллических решеток на характер сегнетоэлектрического фазового перехода (I, II). - "Уч.зап. ЛГУ им. П.Стучки", 1973, т. 195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с. 113-138.

В.Н.Кузовков, Б.Н.Ролов

ДИНАМИКА КРИСТАЛЛА ВБЛИЗИ ТОЧКИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА И ДИФФУЗНОЕ РАССЕЙАНИЕ НЕЙТРОНОВ

Рассеяние тепловых нейтронов представляет исключительно мощный способ исследования сегнетоэлектриков вблизи точки фазового перехода (ФП). Так изучение когерентного (брегговского) рассеяния /1,2/ позволяет исследовать структурные изменения в кристалле, т.е. появление смещений средних положений атомов. В то же время изучение диффузного фона /1,2/ позволяет дать определенные заключения о динамике кристаллической решетки.

Ряд экспериментальных данных и теоретических соображений /3-6/ показывает, что возможность трактовки динамики кристалла в рамках фоновой формализма вблизи точки ФП в сегнетоэлектриках достаточно сомнительна. Противоречивы данные по динамике решетки BaTiO_3 , считающегося классическим сегнетоэлектриком /7/. В работе /8/ было показано, что для BaTiO_3 в области температур $130^\circ\text{C} < T < 270^\circ\text{C}$ имеет место квазиупругое рассеяние нейтронов, интенсивность которого резко возрастает при приближении к точке ФП. Был сделан вывод, что оно связано с критическими флуктуациями поляризации, возникающими в параэлектрической фазе и носящими релаксационный характер. Нельзя считать случайным то обстоятельство, что подобное же квазиупругое рассеяние, носящее релаксационный характер, наблюдается и в случае сегнетоэлектриков, где ФП связывается с упорядочением элементов структуры /9/.

Покажем, что изложенный в /10-13/ подход к проблеме сегнетоэлектрического ФП как к критическому явлению, основанный на детальном анализе флуктуаций порядка, позволяет

дать последовательное объяснение наблюдаемым эффектам. Парные корреляционные функции критических флуктуаций порядка, введенные в /12,13/, оказываются исключительно полезными при изучении кооперативных явлений, зависящих от времени. С их помощью можно определить динамический структурный фактор, непосредственно измеряемый в экспериментах по рассеянию.

Динамический структурный фактор $\varphi_{mm'}(\omega, \vec{x})$ определяется выражением /2/

$$\varphi_{mm'}(\omega, \vec{x}) = \sum_{j,j'} \frac{1}{2\pi} \int dt \exp(i\omega t) \langle \exp[-i\vec{x} \cdot \vec{X}_{mj}(0)] \exp[i\vec{x} \cdot \vec{X}_{m'j'}(t)] \rangle (1)$$

где индексы m, m' нумеруют подрешетки кристалла, $\vec{X}_{mj}(t)$ - координата j -го атома в m -той подрешетке (в представлении Гейзенберга). Скобки обозначают квантовое среднее и среднее по ансамблю, взятое по каноническому распределению при температуре T . Формула (1) справедлива и в классическом пределе, когда экспоненты можно считать коммутирующими, а под скобками понимать статистическое среднее.

В борновском приближении дифференциальное сечение рассеяния нейтронов (отнесенное к единичному интервалу энергий, единичному телесному углу и к единице объема образца) имеет вид

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{\kappa'}{\kappa} \sum_{m,m'} b_m b_{m'} \varphi_{mm'}(\omega, \vec{x}), \quad (2)$$

где $\vec{x} = \vec{k} - \vec{k}'$ - изменение волнового вектора падающей частицы, b_m - средняя длина рассеяния атома m -ой подрешетки. При вычислении среднего в (1) определим $\vec{U}_{mj}(t)$ как смещения атомов относительно векторов \vec{R}_{mj}^0 , определяющих положение узлов в регулярной непировеэлектрической решетке. Смещения $\vec{U}_{mj}(t)$ представимы в виде

$$\vec{U}_{mj}(t) = \vec{U}_{mj}^{(1)}(t) + \vec{U}_{mj}^{(2)}(t), \quad (3)$$

где $\vec{U}_{mj}^{(1)}(t)$ описывает структурную диффузию атомов в процессе образования динамически стабильных неупорядоченных решеток /5,6,10/, а $\vec{U}_{mj}^{(2)}(t)$ - колебания атомов воз-

ле узлов неупорядоченных решеток. Флуктуации порядка, обусловленные переходами между различными неупорядоченными конфигурациями, описываются случайными зависимостями $\vec{U}_{mj}^{(0)}(t)$. Брэгговское рассеяние определяется средними положениями атомов, не обязательно отвечающими динамически стабильной решетке. Обозначив средние положения атомов в кристалле как \vec{R}_{mj} , получим

$$\vec{R}_{mj} = \vec{R}_{mj}^0 + \vec{U}_m, \quad (4)$$

$$U_m = \langle U_{mj}(t) \rangle \approx \langle \vec{U}_{mj}^{(1)}(t) \rangle. \quad (5)$$

Определяя

$$\Delta \vec{U}_{mj}(t) = \vec{U}_{mj}^{(1)}(t) - \vec{U}_m,$$

получим

$$\begin{aligned} & \langle \exp [i\vec{\alpha} (\vec{X}_{mj}(t) - \vec{X}_{mj}(0))] \rangle = \exp [i\vec{\alpha} (\vec{R}_{mj} - \vec{R}_{mj}^0)] \times \\ & \times \langle \exp [i\vec{\alpha} (\Delta \vec{U}_{mj}(t) - \Delta \vec{U}_{mj}(0))] \rangle \exp [i\vec{\alpha} (\vec{U}_{mj}^{(2)}(t) - \vec{U}_{mj}^{(2)}(0))] \rangle. \end{aligned} \quad (6)$$

В длинноволновом приближении среднее в правой части (6) вычисляем, разлагая экспоненты в ряд и ограничиваясь квадратичными членами. При усреднении члены, линейные по смещениям, обратятся в нуль. Предполагая, что между колебательными и диффузными смещениями корреляция во времени пренебрежимо мала, и опуская члены, не зависящие от времени, находим, что сечение неупругого рассеяния в (2) определяется поведением корреляционных функций смещений

$$\langle (i\vec{\alpha} \Delta \vec{U}_{mj}(t)) (\vec{\alpha} \Delta \vec{U}_{mj}(0)) \rangle + \langle (\vec{\alpha} \vec{U}_{mj}^{(2)}(t)) (\vec{\alpha} \vec{U}_{mj}^{(2)}(0)) \rangle. \quad (7)$$

Второе слагаемое в (7) определяет сечение неупругого рассеяния с рождением или уничтожением колебаний решетки, которое носит резонансный характер. Первое слагаемое обуславливает аномальную часть сечения, связанную с процессами нарушения регулярности решеток (структурной диффузией).

При вычислении этого среднего используем то обстоятельство, что механизм случайных флуктуаций положения частиц ответственен также и за отклик системы на внешнее воздействие. Применим флуктуационно-диссипативную теорему /1/ для получения соотношения между откликом системы и спектром ее тепловых флуктуаций. Поскольку наибольшим статистическим весом среди всех возможных неупорядоченных решеток вблизи точки ФП будут обладать "гибридные" конфигурации /6/, представимые состоящими из областей с пиро- и непироэлектрической упорядоченностью, то в пренебрежении деталями структурных изменений на границе соседних областей различающейся упорядоченности (т.е. в длинноволновом приближении) распределение узлов неупорядоченных решеток можно описать заданием некоторой функции $\eta(\vec{R}_j, t)$ *, случайным образом зависящей от времени. Вектор \vec{R}_j - определяет координаты j -ой элементарной ячейки кристалла. Функция $\eta(\vec{R}_j, t)$ равна нулю, если в момент времени t j -ая ячейка может быть приписана неполярной области, и равна ± 1 , если область полярно упорядочена (в зависимости от ориентации дипольного момента). Структурная диффузия узлов хорошо аппроксимируется выражением

$$\vec{U}_{mj}^{(1)}(t) = \Delta \vec{r}_m \eta(\vec{R}_j, t), \quad (8)$$

где $\Delta \vec{r}_m$ - есть смещение m -ой подрешетки при образовании полярной структуры от ее положения в неполярной. Тогда

$$\vec{U}_m = \Delta \vec{r}_m \langle \eta(\vec{R}_j, t) \rangle = \Delta \vec{r}_m \cdot S, \quad (9)$$

где S - параметр дальнего порядка, введенный в /12, 13/. Параметр S непосредственно связан со средним значением спонтанной поляризации $\langle P \rangle$ по кристаллу соотношением $\langle P \rangle = d_0 S$, где d_0 - дипольный момент единицы объема пироэлектрической области. Формула (9) описывает появление смещений средних положений атомов в сегнетофазе, когда $S \neq 0$.

*) Для простоты выкладок рассматриваем случай одноосного сегнетоэлектрика.

Интересующее нас среднее в (7) записывается с помощью (8) и (9) в виде

$$(\vec{\alpha} \Delta \vec{r}_m) (\vec{\alpha} \Delta \vec{r}_m) \langle \eta(\vec{R}_j, t) \eta(\vec{R}_j, 0) \rangle s^2 \quad (10)$$

Корреляционная функция параметра $\eta(\vec{R}_j, t)$ в (10) легко может быть связана с корреляционной функцией флуктуаций поляризации. Так флуктуации поляризации в процессе структурной диффузии определяются величиной

$$P(\vec{R}_j, t) = d_0 \eta(\vec{R}_j, t) \quad (11)$$

Поскольку, согласно флуктуационно-диссипативной теореме,

$$\langle \Delta P(\vec{r}, t) \Delta P(0, 0) \rangle = \frac{2k_B T}{(2\pi)^4} \int d\vec{k} d\omega e^{-i(\omega t - \vec{k} \vec{r})} \omega^{-1} \chi''(\omega, \vec{k}), \quad (12)$$

где $\Delta P(\vec{r}, t) = P(\vec{r}, t) - \langle P(\vec{r}, t) \rangle$, а $\chi''(\omega, \vec{k})$ есть мнимая часть диэлектрической восприимчивости (в данном случае ее вклада, непосредственно связанного с механизмом ФП), то соотношение (10) с учетом (11) и (12) позволяет связать особенности сечения рассеяния нейтронов с особенностями диэлектрической восприимчивости, испытывающей заметные аномалии вблизи точки сегнетоэлектрического ФП. После простых преобразований интересующий нас аномальный вклад в (2) может быть представлен в следующем виде

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\varepsilon} \right)_a = N |F(\vec{\alpha})|^2 \left(\frac{d_0^2 V_0}{k_B T} \right)^{-1} \cdot \frac{1}{\pi} \omega^{-1} \chi''(\omega, \vec{\alpha}), \quad (13)$$

где V_0 - объем элементарной ячейки, N - их число в единице объема кристалла. Структурный фактор $F(\vec{\alpha})$ в длинноволновом приближении равен

$$F(\vec{\alpha}) = \vec{\alpha} \sum_m b_m \Delta \vec{r}_m \quad (14)$$

Для трехосного сегнетоэлектрика (ФП из кубической модификации в тетрагональную) сечение выражается через компоненты тензора диэлектрической восприимчивости $\chi_{\rho\rho}(\omega, \vec{\alpha})$:

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\varepsilon} \right)_a = N \left(\frac{d_0^2 V_0}{k_B T} \right)^{-1} \cdot \frac{1}{\pi} \omega^{-1} \sum_{\rho} |F_{\rho}(\vec{\alpha})|^2 \chi_{\rho\rho}''(\omega, \vec{\alpha}), \quad (15)$$

где

$$F_{\beta}(\vec{\alpha}) = \vec{\alpha} \sum_m b_m \Delta \vec{r}_m(\beta), \quad (16)$$

а $\Delta \vec{r}_m(\beta)$ смещение m -ой подрешетки при поляризации кристалла вдоль оси β .

Сечение рассеяния по углам $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\alpha}$ найдем интегрированием (13) или (15) по ω . При этом можно использовать дисперсионные соотношения /1/:

$$\chi'(0, \vec{\alpha}) = \frac{1}{\pi} \int \omega^{-1} \chi''(\omega, \vec{\alpha}) d\omega. \quad (17)$$

Для случая одноосного сегнетоэлектрика получаем

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\alpha} = N \left(\frac{d_0^2 V_0}{\kappa_B T}\right)^{-1} |F(\vec{\alpha})|^2 \chi'(0, \vec{\alpha}). \quad (18)$$

Сечения рассеяния одноосного сегнетоэлектрика (13) и (18) анизотропны, поскольку существует выделенное направление, задаваемое вектором $\sum_m b_m \Delta \vec{r}_m$ в (14). В параэлектрической фазе сечение (15) изотропно. Как следует из формул (13) и (15), исследование частотной дисперсии диэлектрической проницаемости или сечения рассеяния нейтронов позволяет выяснить механизм сегнетоэлектрического ФП, т.е. связан ли он с упорядочением дипольных групп (релаксационный характер поляризации) или с особенностями колебаний ионов (резонансный характер). Известно, что релаксационный характер диэлектрической поляризации (для частот в СВЧ диапазоне) является общим для всех сегнетоэлектриков /14/. В работах /5, 13/ показано, что диэлектрическая восприимчивость для ФП типа "порядок-порядок" /6/ в парафазе имеет вид

$$\chi(\omega, \vec{\alpha}) = \frac{\chi}{1 + \vec{\alpha}^2 R_0^2 + i\omega\tau}, \quad (19)$$

где R_0 - радиус корреляции, а τ - время релаксации флуктуаций поляризации, причем вблизи точки ФП

$$\chi \sim R_0^2 \sim \tau \sim (T - T_0)^{-1}. \quad (20)$$

Используя асимптотику (20), можем (19) записать в виде

$$\chi(\omega, \vec{\alpha}) = \frac{d_0^2 v}{\kappa_B T} \cdot \frac{A}{\alpha(T-T_0) + \delta \alpha^2 + i\omega}, \quad (21)$$

где α , δ , A - некоторые слабо зависящие от температуры функции, v - характерный параметр теории /II/, имеющий размерность объема. Подставляя (21) в (13), при $T > T_0$ получаем:

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\varepsilon} \right)_a = N \frac{v}{v_0} A |F(\vec{\alpha})|^2 \frac{1}{\alpha(T-T_0) + \delta \alpha^2} \cdot \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\gamma}{\gamma^2 + \omega^2}, \quad (22)$$

где

$$\gamma = \alpha(T-T_0) + \delta \alpha^2. \quad (23)$$

Аналогичная формула получается и для трехосного сегнетоэлектрика

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\varepsilon} \right)_a \sim \frac{\alpha^2}{\alpha(T-T_0) + \delta \alpha^2} \cdot \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\gamma}{\gamma^2 + \omega^2} \quad (24)$$

Вместо (18) имеем

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_a = N \frac{v}{v_0} A |F(\vec{\alpha})|^2 \frac{1}{\alpha(T-T_0) + \delta \alpha^2} \quad (25)$$

Возможность интерпретации (25) в терминах "мягкой" моды связана с тем, что в фоновом формализме

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{фон}} \sim \omega^{-2}(\vec{\alpha}).$$

Однако описание распределения рассеянных частиц по энергиям известной формулой осцилляторной модели

$$(26) \quad \left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\varepsilon} \right) \sim \frac{\Gamma}{(\omega(\vec{\alpha})^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2}$$

возможно лишь при допущении столь большой постоянной затухания Γ ($\Gamma/2\omega(\vec{\alpha}) > 1$), что введение понятия моды становится неоправданным.

Как показано в /8/, формула (24) прекрасно описывает наблюдаемые в эксперименте зависимости. В /8/ отмечено

также возрастание параметра γ при увеличении $|\vec{\alpha}|$. Характерный релаксационный вид сечения (24) показывает, что ФП в BaTiO_3 имеет большое сходство с переходами, связанными с упорядочением дипольных групп, что утверждалось еще в /15/.

Релаксационный характер сечения рассеяния может наблюдаться лишь в некоторой окрестности точки ФП, при удалении от которой будет возрастать относительный вес нормальной части сечения, связанной с рождением или уничтожением колебаний решетки, что может послужить основанием утверждения о резонансном характере флуктуаций поляризации во всем интервале температур (при аномальном возрастании постоянной затухания в узкой окрестности точки ФП).

Полученные результаты ставят под сомнение правильность трактовки динамики кристалла в терминах фонового формализма и подтверждают важную роль процесса структурной диффузии в механизме сегнетоэлектрического ФП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уайт Р.М. Квантовая теория магнетизма. М., 1972, гл.8.
2. Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел. М., 1967, гл.19.
3. Känzig W. Röntgenuntersuchungen über die Seignettelektrizität von Bariumtitanat. - *Helv. phys. acta*, 1951, v. 24, p. 175-216.
4. Демьянов В.В., Соловьев С.П. Механизм динамической поляризации сегнетоэлектриков типа BaTiO_3 в области фазовых переходов. - *Изв. АН СССР*, 1969, т.33. Сер. физ. с. 235-242.
5. Rolov B.N. and Kuzovkov V.N. Statistical model of correlated displacements in the theory on ferroelectricity. - "Ferroelectrics", 1974 (to be published).
6. Кузовков В.Н. Флуктуации порядка и их роль в механизме сегнетоэлектрического фазового перехода. - См. настоящий сборник, с. 27-39.

7. Смоленский Г.А., Крайник Н.Н. О некоторых тенденциях в исследованиях сегнетоэлектричества. - В кн.: Титанат бария. Л., 1973, с. 94-110.
8. Yamada Y., Shirane G., Linz A. Study of critical fluctuations in $BaTiO_3$ by neutron scattering. - Phys. Rev., 1969, v.177, p.848-857.
9. Желудев И.С. Основы сегнетоэлектричества. М., 1973, с. 382-389.
10. Rolov B.N. and Kuzovkov V.N. Statistical model of correlated displacements in the theory of ferroelectricity. В кн.: Abstracts III Int.Meeting on Ferroelectricity, Edinburgh, 1973, Report S 4.
11. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Влияние неупорядоченности кристаллических решеток на характер сегнетоэлектрического фазового перехода (I). - "Уч.зап.ЛГУ им.П.Стучки", 1973, т.195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с. 113-130.
12. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Распространение порядка в кристалле при фазовом переходе в сегнетоэлектриках. "Уч.зап.ЛГУ им.П.Стучки", 1973, т.195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с. 146-154.
13. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Дисперсия диэлектрической проницаемости при фазовом переходе в сегнетоэлектриках на основе модели неупорядоченных решеток. - "Уч. зап. ЛГУ им.П.Стучки", 1973, т.195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с. 155-163.
14. Барфут Дж. Введение в физику сегнетоэлектрических явлений. М., 1970, с. 254-260.
15. Takahasi H. A note on the theory of barium titanate. - J.Phys.Soc.Japan, 1961, v. 16, p. 1685-1689.

В.Н.Кувзовков, Б.Н.Ролов

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАЗМЫТЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

1. Введение

Задача синтеза соединений сегнетозлектрических соединений с определенными заданными свойствами, обусловленная многосторонней технической применимостью сегнетозлектриков, вызывает большой интерес к исследованию твердых растворов. В результате этих исследований было обнаружено, что при постепенной замене одних ионов другими с сохранением структуры ячейки не только меняются такие параметры сегнетозлектриков как температура фазового перехода (ФП) T_c , постоянная Кюри-Вейсса C_w , но существенному изменению подвергается сам характер ФП. В ряде случаев ФП приобретает новые, важные в практическом отношении черты, позволяющие трактовать ФП как размытый ФП (РФП) /1,2,3/.

Обычно РФП обнаруживается по поведению диэлектрической проницаемости или спонтанной поляризации. У классических сегнетозлектриков при температуре T_c наблюдается максимум диэлектрической проницаемости ϵ , а спонтанная поляризация отсутствует выше T_c . Сегнетозлектрики с РФП кроме сильной сглаженности пика ϵ характеризуются "хвостом" спонтанной поляризации при температурах выше температуры максимума ϵ . В экспериментальных работах (см. обзор в /1,2/) отмечается сильное размытие максимумов ϵ и релаксационный характер диэлектрической поляризации. Обнаружено также существование пьезоколебаний при $T > T_c$ у предварительно поляризованных образцов.

В работах /4,5,6/ было отмечено, что схожий характер диэлектрической поляризации различных сегнетозлектриков

позволяет в качестве фундаментального фактора, обуславливающего появление РФП, привлечь представления о флуктуациях состава при статистическом распределении ионов разного сорта в одинаковых кристаллографических положениях. В большинстве случаев диффузией атомов можно пренебречь, при этом распределение примесей можно считать "замороженным".

Количественная оценка влияния флуктуаций состава на размытие ФП сделана в /4/. При оценке температурного интервала размытия в /4/ предполагалось, что в сегнетоэлектриках с РФП спонтанная поляризация может возникнуть в некоторых областях определенного объема (областях Кенцига) вне зависимости от существования ее в аналогичных соседних областях. Считалось, что температура возникновения спонтанной поляризации в каждой области полностью определяется концентрацией примеси в ней. Изложение кинетики РФП дано в /1,5,6/. Модельные представления работы /4/ преувеличивают роль локальных факторов — концентрации примеси в областях. ФП является кооперативным явлением. Всякое изменение в распределении поляризации должно проявляться на расстояниях, характеризуемых величиной радиуса корреляции флуктуаций поляризации. Если для ФП первого рода (ФПИ) величина радиуса корреляции ограничена сверху, то при исследовании размытия ФП второго рода (ФПИИ) представления /4/ не могут быть вообще обоснованы.

Теория РФП, позволяющая делать определенные прогнозы о поведении свойств кристаллов при изменении концентрации примеси, в настоящее время практически отсутствует. В качестве первоначальной задачи на пути к созданию этой теории в /1/ выдвигается задача определения критических размеров спонтанно поляризованных областей в неполярной среде, причем предполагается, что свободная энергия областей может быть записана в виде функционала Гинзбурга-Девоншира. По мнению авторов подход к проблеме РФП, основанный на изучении статистики ансамбля с примесями, является более перспективным и не требует введения дополнительных, далеко не очевидных предположений.

В рамках предложенного авторами механизма ФП /7-10/ наблюдаемые аномалии обусловлены возрастанием интенсивности термических флуктуаций порядка (или гетерофазных флуктуаций). Флуктуации состава оказываются одним из факторов, определяющих интенсивность термических флуктуаций, и тем самым определяют в определенной степени характер ФП. Кинетика обычного ФП (изложенная в /7,8/) и РФП в общем одинакова и включает в себя образование неупорядоченных конфигураций.

2. Статистическая модель неупорядоченных конфигураций с примесями

Для теоретического анализа влияния флуктуаций концентрации на характер сегнетоэлектрического ФП используем простейшую модельную аппроксимацию неупорядоченных конфигураций с хаотическим распределением примесей и их неполных свободных энергий. Несмотря на используемые упрощения, модель учитывает все существенные тенденции явления.

Пусть $A-R$ и $B-R$, где R - некоторый радикал, есть два изоморфных соединения, причем атомы равного сорта A и B находятся в одинаковых кристаллографических положениях. Свойства этих соединений предполагаются известными. Если не интересоваться размытием ФП, т.е. пренебрегать флуктуациями концентрации, то свойства твердого раствора $A(1-x)Bx-R$, где x - концентрация компонента B , можно исследовать, задавая, согласно /8,9/, неполные свободные энергии регулярных решеток $q_{\delta}(T, x)$ и $q_0(T, x)$ с равномерным распределением компонента B . Пусть $q_{\delta, A}(T, x)$, $q_{0, A}(T)$ и $q_{\delta, B}(T)$, $q_{0, B}(T)$ есть свободные энергии на одну модельную ячейку для регулярных пирозлектрических и непирозлектрических решеток соединений $A-R$ и $B-R$ соответственно. Индекс $\delta = \pm 1$ соответствует различной ориентации дипольного момента в пирозлектрической ячейке для одноосного сегнетовэлектрика. Простейшая аппроксимация, отвечающая, кстати, наблюдаемому в эксперименте дробно-линейному сдвигу температуры ФП при изменении концентрации x , есть

$$\begin{aligned} q_{\delta}(T, x) &= (1-x) q_{\delta, A}(T) + x q_{\delta, B}(T), \\ q_{\sigma}(T, x) &= (1-x) q_{\sigma, A}(T) + x q_{\sigma, B}(T). \end{aligned} \quad (I)$$

Термодинамические особенности кристалла определяются поведением длинноволновых флуктуаций реагирующих параметров системы, т.е. флуктуациями порядка, охватывающими достаточно большие участки кристалла. Детали структуры, детали распределения примесей не могут существенно сказаться на результатах; так "атомарность" примесей не мешает в практически всех важных случаях вводить локальную концентрацию примеси, как непрерывную функцию координат. В интересующем нас длинноволновом приближении принимаем, что каждая модельная ячейка /7-10/ может содержать либо атомы сорта А, либо В. Задавая положение ячейки в кристалле набором целых чисел $\vec{l} = (l_1, l_2, l_3)$, определим параметр $\eta_{\vec{l}}$, принимающий значение 0 или 1, если ячейка содержит атомы А или В соответственно. Для фиксированной конфигурации примеси, заданной набором параметров $\eta_{\vec{l}}$, определим, следуя /9/, все возможные неупорядоченные конфигурации. Неполные свободные энергии решеток представляем в виде суммы энергий ячеек и энергии неоднородности. При этом, однако, для производной \vec{l} -ой ячейки используются энергии $q_{\delta, A}(T)$, $q_{\sigma, A}(T)$ при $\eta_{\vec{l}} = 0$, и $q_{\delta, B}(T)$ и $q_{\sigma, B}(T)$ при $\eta_{\vec{l}} = 1$.

Как следует из модели для произвольной области кристалла концентрация примесей может отличаться от средней. При этом для любой полярно или неполярно упорядоченной области ее свободная энергия будет удовлетворять формуле (I), где под x следует понимать локальную концентрацию в области.

3. Теория размытых ФП

Распределение вероятностей $P_{\vec{l}}^{\delta}$ /9/ для произвольной конфигурации примесей можно получить решением системы нелинейных разностных уравнений

$$P_{\vec{\ell}}^{\circ} = f_0^{\circ}(\vec{\ell}) \prod_{i=1}^{\circ} p_i^{\circ} + f_1^{\circ}(\vec{\ell}) (q_1 \prod_{i=2}^{\circ} p_i^{\circ} + \dots) + \dots + f_n^{\circ}(\vec{\ell}) \prod_{i=1}^{\circ} q_i \quad (2)$$

Здесь функции

$$f_n^{\circ}(\vec{\ell}) = \langle f_n^{\circ} \rangle + \mu_{\vec{\ell}}^{\circ} \Delta f_n^{\circ}, \quad (3)$$

где

$$\langle f_n^{\circ} \rangle = (1-x) f_{n,A}^{\circ} + x f_{n,B}^{\circ}, \quad (4)$$

$$\Delta f_n^{\circ} = f_{n,B}^{\circ} - f_{n,A}^{\circ} \quad (5)$$

задают относительные вероятности нахождения ячейки $\vec{\ell}$ в состоянии \circ для фиксированной конфигурации ближайших соседей. Функции $f_{n,A}^{\circ}$ и $f_{n,B}^{\circ}$ связаны с бoльцмановскими факторами

$$\varphi_{\circ,A} = \exp\left(-\frac{\vartheta_{\circ,A} - \vartheta_{0,A}}{kT}\right), \quad \varphi_{\circ,B} = \exp\left(-\frac{\vartheta_{\circ,B} - \vartheta_{0,B}}{kT}\right) \quad (6)$$

формулой (2) работы /9/. Параметр $\mu_{\vec{\ell}}^{\circ}$ равен

$$\mu_{\vec{\ell}}^{\circ} = \eta_{\vec{\ell}}^{\circ} - x. \quad (7)$$

Понимая под скобками усреднение по хаотическому распределению примесей, имеем $\langle \mu_{\vec{\ell}}^{\circ} \rangle = 0$. Определив $\langle p_{\vec{\ell}}^{\circ} \rangle = p^{\circ}$, положим

$$P_{\vec{\ell}}^{\circ} = p^{\circ} + \pi_{\vec{\ell}}^{\circ}. \quad (8)$$

Отклонение локальной вероятности $P_{\vec{\ell}}^{\circ}$ от ее среднего значения по кристаллу p° может быть представлено некоторым функционалом параметров $\mu_{\vec{\ell}+\vec{\ell}'}$, задающих распределение примесей по кристаллу. Простейший вид функционала, удовлетворяющий необходимому условию $\langle \pi_{\vec{\ell}}^{\circ} \rangle = 0$, есть

$$\pi_{\vec{\ell}}^{\circ} = \sum_{\vec{\ell}'} m^{\circ}(\vec{\ell}') \mu_{\vec{\ell}+\vec{\ell}'}^{\circ}. \quad (9)$$

Если обозначить правую часть уравнения (2) как $\psi_{\vec{\ell}}^{\circ}$, то система уравнений для нахождения искомым вероятностей p°

может быть представлена в виде

$$p^{\sigma} = \langle \Psi_{\vec{\ell}}^{\sigma} \rangle \quad (10)$$

Среднее в (10) представляет собой полином шестой степени относительно неизвестных функций $m^{\sigma}(\vec{\ell})$ вероятностей p^{σ} и концентрации x . Уравнения для нахождения функций $m^{\sigma}(\vec{\ell})$ получаются путем умножения (2) на параметр $\mu_{\vec{\ell} + \vec{\ell}'}$ и усреднения по хаотическому распределению примесей:

$$x(1-x) m^{\sigma}(\vec{\ell}) = \langle \Psi_{\vec{\ell}}^{\sigma} \mu_{\vec{\ell} + \vec{\ell}'} \rangle \quad (11)$$

В (11) использовано соотношение

$$\langle \mu_{\vec{\ell}} \mu_{\vec{\ell}'} \rangle = x(1-x) \delta_{\vec{\ell}, \vec{\ell}'} \quad (12)$$

Формулы (10) и (11) вместе дают бесконечную систему нелинейных уравнений для нахождения вероятностей p^{σ} и коэффициентов $m^{\sigma}(\vec{\ell})$ и решаются совместно.

Поясним смысл полученных формул. Как следует из формулы (2), вероятность $p_{\vec{\ell}}^{\sigma}$ нахождения в полярном состоянии для произвольной модельной ячейки $\vec{\ell}$ определяется не только локальными факторами $f_n^{\sigma}(\vec{\ell})$ этой ячейки (к примеру, значением температуры, где меняется знак разности $q_{\sigma, B}(\tau) - q_{\sigma, A}(\tau)$ или $q_{\sigma, A}(\tau) - q_{\sigma, A}(\tau)$), но главным образом значениями вероятности $p_{\vec{\ell}'}^{\sigma}$ в соседних ячейках. Поскольку величина

$$S_{\vec{\ell}}^{\sigma} = \sum_{\vec{\ell}'} p_{\vec{\ell}'}^{\sigma} \sigma \quad (13)$$

есть параметр дальнего порядка теории /9,10/, пропорциональный спонтанной поляризации, то формула (2) подчеркивает, что значение спонтанной поляризации в произвольной точке кристалла определяется не только концентрацией примеси в этой точке, но и значением спонтанной поляризации в других областях кристалла. Спонтанная поляризация в некоторой точке кристалла должна определяться распределением примеси по объему кристалла. Эта нелокальная связь отчетливо проявляется в выборе функционала (9). Корреляция меж-

ду флуктуациями поляризации в различных точках кристалла, характеризуемая значением радиуса корреляции /I, 9, IO/, проявляется в аномалии диэлектрической проницаемости. Поскольку флуктуации концентрации влияют на интенсивность флуктуаций поляризации, следует ожидать также изменения поведения ϵ .

В случае РФП корреляция между $\Pi_{\vec{e}}^{\circ}$ и параметрами $\mu_{\vec{e}+\vec{e}'}$, характеризуемая величиной $m^{\circ}(\vec{e})$ для значений $|\vec{e}| > N$ (N - некоторое число), становится пренебрежимо малой: $m^{\circ}(\vec{e}) \approx 0, |\vec{e}| > N$. Величина N не поддается оценке для РФП. В случае же РФП можно использовать то обстоятельство, что даже в отсутствие флуктуаций концентрации эффективное взаимодействие между ячейками, находящимися на расстоянии $|\vec{e}|$, не простирается далее $|\vec{e}|_{\text{max}} = N < IO$ (согласно расчетам). При этом N тем меньше, чем более ФП удален от критической точки. Эти соображения дают возможность оборвать цепочку уравнений (II). На основе (IO) и (II) можно исследовать основные закономерности РФП, рассматривая простые частные случаи.

Для простоты считаем, что все различные свойства компонент А-Р и В-Р сведено к сдвигу точки ФП. Обе компоненты твердого раствора обладают одинаковыми значениями фундаментальных параметров теории /II/: теплоты перехода Q_0 , дипольного момента единицы объема d_0 . Значение параметра неоднородности ξ /9/ во всем интервале температур принято одинаковым. В отсутствие электрического поля

$$\theta_A = \frac{q_{\phi,A} - q_{0,A}}{kT} = \frac{vQ_0}{kT_{0A}} \cdot \frac{T - T_{0A}}{T}, \quad (14)$$

$$\theta_B = \frac{q_{\phi,B} - q_{0,B}}{kT} = \frac{vQ_0}{kT_{0B}} \cdot \frac{T - T_{0B}}{T}. \quad (15)$$

При этом

$$\Delta\theta = \theta_A - \theta_B = \frac{vQ_0}{kT_{0A}T_{0B}} (T_{0B} - T_{0A}) = \text{const}. \quad (16)$$

Задавая определенное значение $\Delta\theta$, можно рассчитать пове-

дение аномальных свойств кристалла в зависимости от величины температурного фактора $\Theta = \Theta_A$. На этом простом случае можно исследовать для различных значений концентрации x поведение диэлектрической проницаемости $\epsilon = 4\pi \frac{d^2 v}{kT} \chi_0$, спонтанной поляризации $P = d_0 S$, аномальной добавки к теплоемкости $\Delta C = Q_0 \left(\frac{Q_0 v}{kT^2} \right) \left| \frac{dL}{d\Theta} \right|$, где параметр дальнего порядка L равен

$$L = \sum_6 p^6. \quad (17)$$

Проведение каких-либо расчетов в случае ФП даже для $N = 1, 2, \dots$ на ЭВМ требует слишком много машинного времени. Однако для ФПII удалось развить подход, несколько упрощающий вычисления.

Для РФПII приближения, основанные на предположении о малом радиусе корреляции между распределением поляризации и концентрации компонент твердого раствора по объему кристалла, могут быть заведомо неверны. Действительно, для ФПII в точке ФП радиус корреляции флуктуаций поляризации обрывается в бесконечность. Поскольку при этом вблизи точки ФП поляризация некоторой области кристалла становится весьма чувствительной к состоянию поляризации в других областях кристалла, она не может быть нечувствительной также и к факторам, влияющим на распределение поляризации, т. е. к концентрации компонент. Можно ожидать, что дальнедействующие корреляции делают распределение вероятностей p_i^6 малоотличающимся от однородного. Предполагается, что в случае РФПII всегда имеет место условие $\langle (\pi_i^6)^2 \rangle \ll (p^6)^2$. С учетом этого перепишем уравнение (2), правая часть которого представляет полином от π_i^6 и μ_i^6 , опуская в правой части уравнения члены со степенями π_i^6 и μ_i^6 выше второй:

$$p^6 + \pi_i^6 = \Phi^6 + \Delta \Phi^6 \mu_i^6 + \frac{1}{6} (A^6 + \Delta A^6 \mu_i^6) \sum_i \pi_i^6 + \frac{1}{6} (B^6 + \Delta B^6 \mu_i^6) \sum_i \pi_i^{-6} + \frac{1}{60} \sum_{i \neq k} (C^6 \pi_i^6 \pi_k^6 + D^6 \pi_i^6 \pi_k^{-6} + E^6 \pi_i^{-6} \pi_k^{-6}). \quad (18)$$

Все входящие в (18) коэффициенты являются функциями вероятности p^0 ; факторов (4) и (5) и, следовательно, концентрации x . Аналитический вид коэффициентов громоздок и не выписывается. В (18) сумма по i и k означает суммирование по ближайшим соседям.

Усредняя систему (18) по хаотическому распределению примеси, получаем основное уравнение для нахождения вероятностей p^0 (или параметров дальнего порядка S и L , связанных с p^0 соотношением $p^0 = \frac{1}{2}(1 + \theta S)$).

$$p^0 = \phi^0 + \frac{1}{6} \Delta A^0 \sum_i \langle \pi_i^0 \mu_{\vec{e}}^0 \rangle + \frac{1}{6} \Delta B^0 \sum_i \langle \pi_i^0 \mu_{\vec{e}'}^0 \rangle + \frac{1}{60} \sum_{i \neq k} (C^0 \langle \pi_i^0 \pi_k^0 \rangle + D^0 \langle \pi_i^0 \pi_k^{-0} \rangle + E^0 \langle \pi_i^{-0} \pi_k^{-0} \rangle). \quad (19)$$

Если записать (19) в виде $p^0 = \phi^0 + \phi'^0$, то в используемом приближении следует ожидать выполнения соотношения $|\phi'^0| \ll \phi^0$. Член ϕ'^0 дает искомые флуктуационные поправки, обуславливающие размытие ФП. В дальнейшем учтем, что в силу трансляционной инвариантности корреляционные функции типа $\langle \pi_{\vec{e}}^0 \pi_{\vec{e}'}^0 \rangle$ зависят лишь от относительного расстояния между ячейками $|\vec{e} - \vec{e}'|$.

Систему уравнений для определения корреляционных функций, входящих в (19), получим, умножая (18) последовательно на $\mu_{\vec{e}}^0$, $\pi_{\vec{q}}^0$, $\pi_{\vec{q}}^{-0}$ и производя усреднение. Пренебрегая степенями $\pi_{\vec{e}}^0$ и $\mu_{\vec{e}}^0$ выше второй, получаем

$$\langle \pi_{\vec{e}}^0 \mu_{\vec{q}}^0 \rangle = x(1-x) \Delta \phi^0 \delta_{\vec{e}\vec{q}} + \frac{1}{6} A^0 \sum_i \langle \pi_i^0 \mu_{\vec{q}}^0 \rangle + \frac{1}{6} B^0 \sum_i \langle \pi_i^0 \mu_{\vec{q}'}^0 \rangle,$$

$$\langle \pi_{\vec{e}}^0 \pi_{\vec{q}}^0 \rangle = \Delta \phi^0 \langle \pi_{\vec{q}}^0 \mu_{\vec{e}}^0 \rangle + \frac{1}{6} A^0 \sum_i \langle \pi_i^0 \pi_{\vec{q}}^0 \rangle + \frac{1}{6} B^0 \sum_i \langle \pi_i^0 \pi_{\vec{q}'}^0 \rangle, \quad (20)$$

$$\langle \pi_{\vec{e}}^0 \pi_{\vec{q}}^{-0} \rangle = \Delta \phi^0 \langle \pi_{\vec{q}}^{-0} \mu_{\vec{e}}^0 \rangle + \frac{1}{6} A^0 \sum_i \langle \pi_i^0 \pi_{\vec{q}}^{-0} \rangle + \frac{1}{6} B^0 \sum_i \langle \pi_i^0 \pi_{\vec{q}'}^{-0} \rangle.$$

Вводя обозначения

$$\langle \pi_{\vec{s}}^0 \mu_{\vec{o}}^0 \rangle = x(1-x) Y_{\vec{s}}, \quad \langle \pi_{\vec{s}}^0 \pi_{\vec{o}}^0 \rangle = x(1-x) Z_{\vec{s}}^0 \quad (21)$$

и представляя корреляционные функции в виде интегралов

$$Y_{\vec{s}}^{\circ} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{u} e^{i\vec{u}\vec{s}} Y_{\vec{u}}^{\circ}, \quad (22)$$

$$Z_{\vec{s}}^{66'} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{u} e^{i\vec{u}\vec{s}} Z_{\vec{u}}^{66'}, \quad (23)$$

получаем преобразованную систему уравнений

$$\begin{aligned} Y_{\vec{u}}^{\circ} &= \Delta\phi^{\circ} + A^{\circ} K Y_{\vec{u}}^{\circ} + B^{\circ} K Y_{\vec{u}}^{-\circ}, \\ Z_{\vec{u}}^{66'} &= \Delta\phi^{\circ} Y_{\vec{u}}^{\circ} + A^{\circ} K Z_{\vec{u}}^{66'} + B^{\circ} K Z_{\vec{u}}^{6-6'}, \\ Z_{\vec{u}}^{6-6'} &= \Delta\phi^{\circ} Y_{\vec{u}}^{-\circ} + A^{\circ} K Z_{\vec{u}}^{6-6'} + B^{\circ} K Z_{\vec{u}}^{-6-6'}. \end{aligned} \quad (24)$$

$$K = \frac{1}{3} (\cos u_1 + \cos u_2 + \cos u_3). \quad (25)$$

Хотя формально система (24) содержит шесть уравнений для пяти неизвестных легко убедиться проверкой, что одно из уравнений линейно зависимо. Вводя функции

$$\begin{aligned} \text{Det} &= (1 - KA^+)(1 - KA^-) - K^2 B^+ B^-, \\ \text{Det}^+ &= \Delta\phi^+(1 - KA^-) + \Delta\phi^- KB^+, \\ \text{Det}^- &= \Delta\phi^-(1 - KA^+) + \Delta\phi^+ KB^-, \end{aligned} \quad (26)$$

решение системы (24) запишем в виде

$$Y_{\vec{u}}^{\circ} = \frac{\text{Det}^{\circ}}{\text{Det}}, \quad Z_{\vec{u}}^{66'} = Y_{\vec{u}}^{\circ} Y_{\vec{u}}^{6'}. \quad (27)$$

Подставляя (27) в (22) и (23), получим добавку ϕ^{16} в (19) в виде суммы нескольких довольно сложных интегралов. Роль корреляционных добавок весьма существенна, в чем можно убедиться при анализе подынтегральных выражений (27). Так, используя решения системы уравнений $\rho^{\circ} = \phi^{\circ}$ в пренебрежении флуктуационными поправками ϕ^{16} получим, что, поскольку функция Det при $|\vec{u}| = 0$ обратится в нуль при не-

котором значения Θ (обратная диэлектрическая проницаемость пропорциональна функции Det), при этом же значения Θ интеграл (23) будет расходиться. Анализ показывает, что интегралы (23) вблизи точки ФП в сегнетофазе пропорциональны радиусу корреляции флуктуаций поляризации.

При решении системы (19), как показывают расчеты, поведение параметров δ и L меняется таким образом, что интегралы (23) остаются конечными и все время выполняется условие $|\phi^{\delta}| \ll \phi^{\delta}$, причем вблизи самой точки ФП поправки ϕ^{δ} меняют знак, становясь весьма малой ($\sim 10^{-4}$) величиной. Кроме ожидаемого изменения температуры ФП качественно меняются и все аномальные свойства кристалла. Отмеченная особенность в правой части уравнения (19), вызванная поведением подынтегрального выражения (27) в (23) при малом $|\vec{u}|$, подчеркивает важную роль в размытии ФП корреляции между флуктуациями на больших расстояниях. Как будет видно из результатов расчета, наличие флуктуаций концентрации приводит к экранированию эффективного термодинамического взаимодействия, благодаря чему во всей критической области радиус корреляции флуктуаций поляризации будет оставаться конечным.

Теоретические кривые (рис. 1-3) являются наглядным подтверждением рассмотренной трактовки явления размытия сегнетоэлектрического ФП. Кривые, представленные на рис. 3 получены на основе решения уравнений (10) и (11) теории в первом приближении: $m^{\delta}(0)$, $m^{\delta}(1) \neq 0$, $m^{\delta}(N>1) = 0$. Можно отметить, что теоретические кривые действительно отвечают наблюдаемым в эксперименте закономерностям. На рис. 2, 3 отчетливо заметно несоответствие температуры максимума проницаемости и температуры, где поляризация обращается в нуль.

Заметим, что флуктуации состава меняют эффективное значение параметра неоднородности ξ . Как видно из рис. 3, кроме размытия пиков проницаемости происходит и некоторое изменение их абсолютной высоты. Характер размытия пиков проницаемости обусловлен многими причинами: концентрацией

x , различием в температурах ФП обеих компонент и т.д. Однако немаловажную роль играет род ФП и, в частности, близость ФП в компонентах к критической точке.

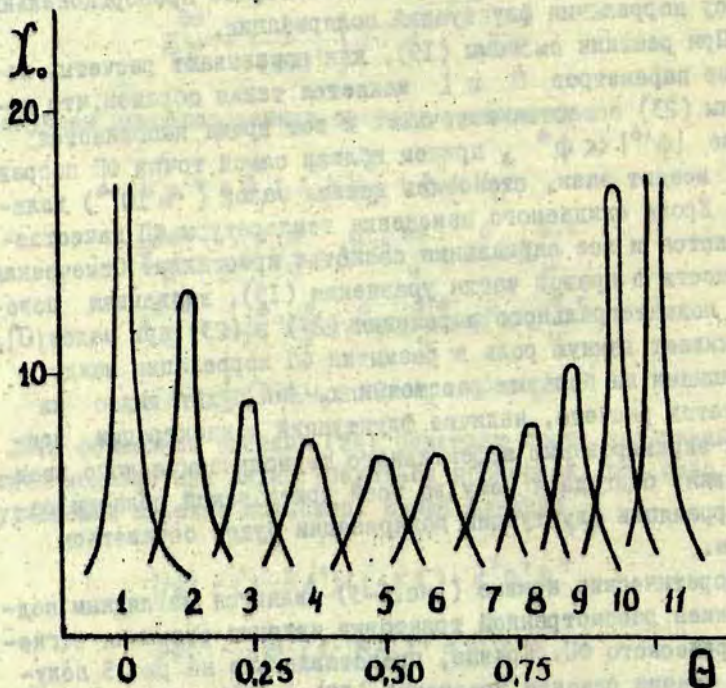


Рис. I. Диэлектрическая проницаемость (в относительных единицах) размытого ФП II. $\Delta\theta = 1$, $\xi = 0,72$.
Вращения концентраций x : I - 0; 2 - 0,1; 3 - 0,2;
4 - 0,3; 5 - 0,4; 6 - 0,5; 7 - 0,6; 8 - 0,7;
9 - 0,8; 10 - 0,9; 11 - 1,0.

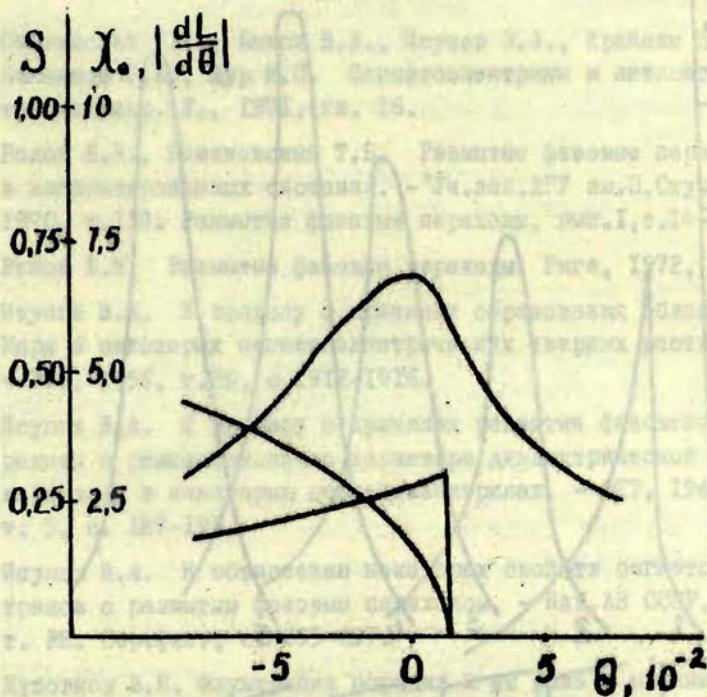


Рис.2. Спонтанная поляризация, проницаемость и теплоемкость РПП. $\Delta\Theta = 1$, $\xi = 0,72$, $\chi = 0,5$.

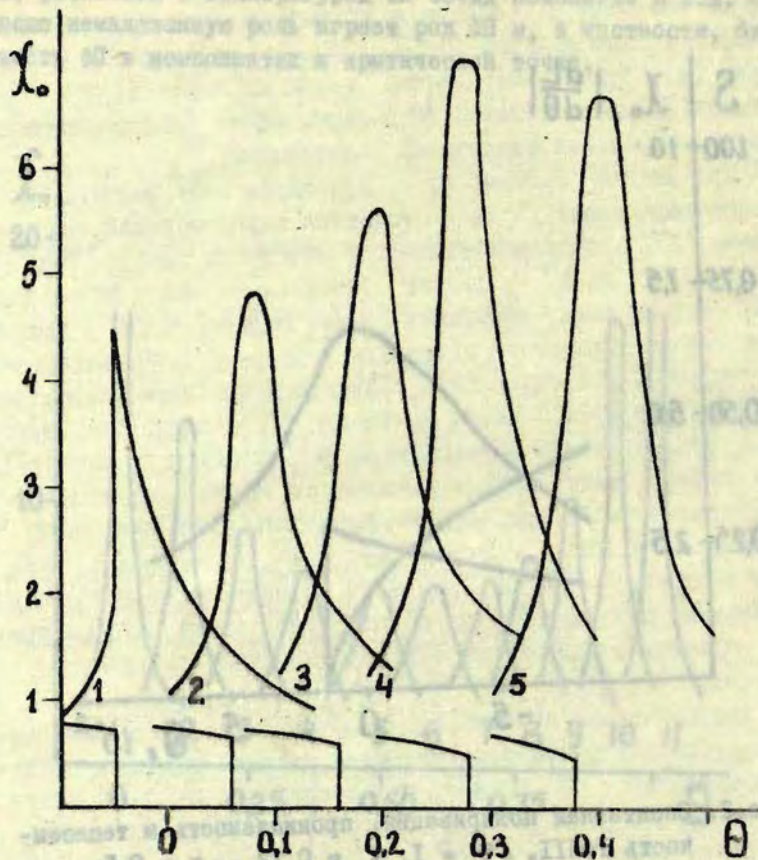


Рис.3. Диэлектрическая проницаемость (в относительных единицах) размытого ФП. $\Delta\theta = 1$, $\xi = 0,68$.
Кривые внизу рисунка отвечают спонтанной поляризации. Значения концентрации x : 1 - 0; 2 - 0,1; 3 - 0,2; 4 - 0,3; 5 - 0,4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., 1971, гл. 16.
2. Ролов Б.Н., Романовский Т.Б. Размытые фазовые переходы в конденсированных системах. - "Уч.зап.ЛГУ им.П.Стучки", 1970, т.138. Размытые фазовые переходы, вып.1, с.14-72.
3. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. Рига, 1972, гл.2.
4. Исупов В.А. К вопросу о причинах образования области Кюри в некоторых сегнетоэлектрических твердых растворах. - ЖТФ, 1956, т.26, с.1912-1916.
5. Исупов В.А. К вопросу о причинах размытия фазового перехода и релаксационного характера диэлектрической поляризации в некоторых сегнетоэлектриках. - ФТТ, 1963, т. 5, с. 187-193.
6. Исупов В.А. К объяснению некоторых свойств сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом. - Изв.АН СССР, 1964, т. 28. Сер.физ., с. 653-657.
7. Кузовков В.Н. Флуктуации порядка и их роль в механизме сегнетоэлектрического фазового перехода. - См.настоящий сборник, с. 27-39.
8. Rolov B.N. and Kuzovkov V.N. Statistical model of correlated displacements in the theory on ferroelectricity - "Ferroelectrics, 1974 (to be published).
9. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Распространение порядка в кристалле вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода. - "Уч.зап.ЛГУ им.П.Стучки", 1973, т. 195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с. 146-154.
10. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Дисперсия диэлектрической проницаемости при фазовом переходе в сегнетоэлектриках на основе модели неупорядоченных решеток. - "Уч.зап. ЛГУ им.П.Стучки", 1973, т.195. Размытые фазовые пере-

ходы, вып. 5, с. 155-162.

II. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Влияние неупорядоченности кристаллических решеток на характер сегнетоэлектрического фазового перехода. - "Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1973, т. 195. Размытые фазовые переходы, вып. 5, с. 113-138.

Б.Н.Ролов, В.Э.Юркевич

ПОСТРОЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ С СЕГНЕТОАКТИВНОЙ ПОДСИСТЕМОЙ

Общий принцип построения термодинамического потенциала сегнетоэлектрических твердых растворов, сегнетополупроводниковых и сегнетоферромагнитных твердых растворов /1+4/ фактически был введен авторами постулятивным образом, исходя из соответствия получаемых теоретических результатов с экспериментальными данными, без последовательной аргументации. Предлагаемая работа посвящена теоретическому обоснованию построения термодинамического потенциала твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой, представленных авторами в /1+4/.

В отличие от чистых кристаллов, твердый раствор характеризуется кроме обычных параметров еще специфическими характеристиками - концентрациями компонент примеси, описывающими новые, дополнительные внутренние степени свободы, которые должны быть учтены при построении термодинамического потенциала. Подобное построение может быть осуществлено из следующих соображений:

а) Согласно теории растворов Ландау /5/, термодинамический потенциал имеет вид

$$\Phi^1 = N\Psi(p,T) + \sum n_i k T \ln \frac{n_i}{eN} + \sum n_i \psi_i(p,T) + \sum \frac{n_i n_k}{N} \psi_{ik}^i(p,T)$$

где N - число молекул растворителя в растворе, n_i - число молекул растворяемого вещества. Для простоты ограничимся случаем бинарного раствора и попытаемся применить данное выражение для сегнетоэлектрических твердых растворов. Разделив обе части на N, получим

$$\Phi = \Psi(p, T) + xkT \ln \frac{x}{e} + x\Psi_1(p, T) + x^2\Psi_2(p, T), \quad (2)$$

где x - концентрация примеси, первое слагаемое описывает поведение термодинамического потенциала в случае нулевой концентрации примеси (термодинамический потенциал основной подсистемы), второе слагаемое описывает вклад концентрационной подсистемы, а последние характеризуют их взаимодействие. Рассмотрение проведено с точностью до квадратичных членов по концентрации примеси. Следует обратить внимание, что функции Ψ , Ψ_1 и Ψ_2 являются функциями одних и тех же переменных. Согласно теории ФП Ландау, величина $\Psi(p, T)$ может быть разложена по степеням квадрата поляризации с коэффициентами α , β и γ

$$\Psi(p, T) = \Psi_0 + \alpha P^2 + 1/2 \beta P^4 + 1/3 \gamma P^6, \quad (3)$$

Предполагая, что функции $\Psi_1(p, T)$ и $\Psi_2(p, T)$ также можно разложить аналогичным образом, но с другими коэффициентами ($\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ и $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2$)

$$\begin{aligned} \Psi_1(p, T) &= \Psi_1^0 + \alpha_1 P^2 + 1/2 \beta_1 P^4 + 1/3 \gamma_1 P^6, \\ \Psi_2(p, T) &= \Psi_2^0 + \alpha_2 P^2 + 1/2 \beta_2 P^4 + 1/3 \gamma_2 P^6, \end{aligned} \quad (4)$$

термодинамический потенциал (2) можно на основе (3) и (4) привести к обычному разложению термодинамического потенциала в рамках теории ФП Ландау, но коэффициенты которого являются функциями концентрации примеси

$$\Phi = \Phi_0 + (\alpha + \alpha_1 x + \alpha_2 x^2) P^2 + 1/2 (\beta + \beta_1 x + \beta_2 x^2) P^4 + 1/3 (\gamma + \gamma_1 x + \gamma_2 x^2) P^6 \quad (5)$$

Концентрационная добавка в рамках изложенной теории ограничивается второй степенью по концентрации примеси.

б) Рассмотрим сегнетоэлектрический твердый раствор $A_{1-x}B_x$, когда независимо от концентрации примеси ФП остается точечным и, следовательно, применима классическая теория ФП Ландау. В таком случае при любой концентрации примеси правомерно использовать указанную теорию, согласно кото-

рой состояние кристалла однозначно и полностью характеризуется коэффициентами разложения термодинамического потенциала. Отсюда видно, что для каждой концентрации примесей будут свои коэффициенты термодинамического разложения (α , β и γ), характеризующие кристалл при своей конкретной концентрации. Тогда в общем случае термодинамика твердых растворов может быть построена по аналогии с классической теорией, но в разложении термодинамического потенциала коэффициенты разложения α , β и γ должны зависеть от концентрации примеси.

в) Сегнетоэлектрический твердый раствор можно рассматривать как сложную систему, подобную сегнетоферромагнетику. В последнем случае термодинамический потенциал состоит из трех частей, где первая описывает лишь одну сегнетоэлектрическую подсистему, вторая - ферромагнитную и, наконец, третья - взаимодействие между подсистемами. В нашем случае имеем основную сегнетоэлектрическую подсистему, термодинамический потенциал которой записывается согласно теории ФИ Ландау по степеням квадрата поляризации Φ в виде (3) и некоторую виртуальную концентрационную подсистему, термодинамический потенциал которой строится, согласно /6/, по степеням концентрации примесей

$$\Phi_x = \Phi_x^0 + C_1 x + C_2 (1-x) + C_3 x(1-x) + \dots \quad (6)$$

Термодинамический потенциал всей системы представляется в виде

$$\Phi = \Phi_s + \Phi_x + \Phi_{sx}, \quad (7)$$

где Φ_{sx} описывает взаимодействие между этими подсистемами. Взаимодействие описывается перекрестными членами типа $x^i p_j^2$ ($i = 1, 2, 3, \dots$; $j = 1, 2, 3, \dots$). Ограничиваясь квадратичным приближением по концентрации примеси, термодинамический потенциал взаимодействия между подсистемами может быть представлен в виде

$$\Phi_{sx} = \alpha_1 x p^2 + \alpha_2 x^2 p^2 + 1/2 \beta_1 x p^4 + 1/2 \beta_2 x^2 p^4 + 1/3 \gamma_1 p^6 + 1/3 \gamma_2 x^2 p^6. \quad (8)$$

Собирая члены при одинаковых степенях поляризации, получаем вместо (7) обычное разложение Ландау с коэффициентами, зависящими от концентрации примеси (5).

г) Предполагая, что взаимодействие между атомами разных ячеек - дальнедействующее и, следовательно, имеется отличная от нуля область применимости метода самосогласованного поля /7/, в работе /8/ было показано, что этот метод применим к твердому раствору, если среднее расстояние между атомами компоненты с наименьшей концентрацией меньше радиуса действия сил. Слейтером было отмечено /9/, что в кристаллах типа перовскита имеет место почти полная компенсация короткодействующего отталкивания и дальнедействующего притяжения. Этот факт объясняет большое значение постоянной Кюри-Вейсса (10^5 °К) в сегнетозлектриках типа смеления. Эксперимент показывает, что этим свойством обладает большое число твердых растворов, так как при всех концентрациях порядок величины постоянной Кюри-Вейсса не меняется /10,11/.

В работе /12/ на примере изовалентного твердого раствора, у которого кулоновская часть не зависит от сорта ячейки, а условие компенсации от концентрации, т.е. электронная поляризуемость не учитывается, а рассматривается модель жестких ионов с эффективными зарядами, удовлетворяющими условию нейтральности, путем последовательного применения метода самосогласованного поля получено обычное разложение Ландау с коэффициентами, зависящими от концентрации. Величина свободной энергии согласно /12/ имеет вид

$$\left. \begin{aligned} F &= 1/2 A(T, x) P^2 + 1/4 B_{ijkl}(x) P_i P_j P_k P_l - (EP), \\ A(T, x) &= \sum_{\alpha} x_{\alpha} \left(\lambda_{\alpha} + \frac{\omega_{\alpha} \vartheta_{\alpha}}{2} \operatorname{cth} \frac{\omega_{\alpha}}{2T} \right) + \sum_{\alpha\beta} x_{\alpha} x_{\beta} a_{\alpha\beta} \\ B_{ijkl}(x) &= \sum_{\alpha} x_{\alpha} b_{ijkl}^{\alpha} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

где x_{α} - концентрация атомов сорта α , x_{β} - концентрация атомов сорта β , P_i, P_j, P_k и P_l - компонента вектора поляризации; $a_{\alpha\beta}$ - силовая постоянная атомов сорта α и β ,

E - внешнее электрическое поле; T - температура кристалла.

$$\omega_{\alpha} = \sqrt{\frac{a_{\alpha}}{\mu_{\alpha}}}, \quad g_{\alpha} = \frac{v_{iikk}^{\alpha}}{a_{\alpha}}, \quad \lambda_{\alpha} = a_{\alpha} - \alpha_{\alpha\beta} \quad (10)$$

Величина a_{α} описывает одноячеечную силовую постоянную, μ_{α} - масса α -го атома, v_{ijkl}^{α} - постоянная, характеризующая решетку кристалла.

Автор [12] отмечает, что в отдельных случаях (например, изотопические растворы и сплавы и ним) коэффициенты разложения по степеням квадрата поляризации являются линейными функциями от концентрации примеси. В более общем случае все коэффициенты зависят дополнительно от произведений концентраций компонент и их квадратов, при этом модули упругости и коэффициенты электроотрицкиции вовсе не зависят от состава в любом случае.

Следовательно, подводя итоги вышесказанному, термодинамическую теорию сегнетоэлектрических твердых растворов можно строить по аналогии с теорией ФП "чистых" сегнетоэлектриков, принимая, что коэффициенты разложения термодинамического потенциала зависят от концентрации

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha(T, x) P^2 + 1/2 \beta(T, x) P^4 + 1/3 \gamma(T, x) P^6 \quad (11)$$

В случае ФП второго рода (ФП II) в разложении термодинамического потенциала можно ограничиться четвертой степенью по поляризации, а коэффициент $\alpha(T, x)$ с точностью до линейных членов по концентрации примеси представить в виде

$$\alpha(T, x) = \alpha'_0 (1 + k_1 x) (T - T_{01}) + \alpha_1 x, \quad (12)$$

где α_1 описывает изменение температуры ФП основной компоненты T_{01} , а k_1 - зависимость постоянной Кюри-Вейсса основной компоненты $C_w^{01} = \frac{2\pi}{\alpha'_0}$ под влиянием концентрации примеси. Постоянная Кюри-Вейсса в зависимости от концентрации примеси с учетом (12) может быть представлена в виде

$$C_w(x) = \frac{2\pi}{\alpha'_0 (1 + k_1 x)} = \frac{C_w^{01}}{1 + k_1 x}, \quad (13)$$

причем естественно потребовать, чтобы в предельном случае ($x \rightarrow 1$) соотношение (13) должно дать значение постоянной Кюри-Вейсса для чистой второй компоненты, т. е.

$$C_w(1) = \frac{C_w^{01}}{1 + K_1} = C_w^{02}, \quad (14)$$

откуда

$$C_w(x) = \frac{C_w^{01} \cdot C_w^{02}}{C_w^{02} + (C_w^{01} - C_w^{02})x} \quad \text{или} \quad \frac{1}{C_w(x)} = \frac{1-x}{C_w^{01}} + \frac{x}{C_w^{02}}, \quad (15)$$

что полностью совпадает с результатом /12,13/. Коэффициент термодинамического разложения (12) на основе введенных обозначений может быть представлен в виде

$$\alpha(T, x) = \frac{2\pi}{C_w(x)} [T - T_0(x)], \quad T_0(x) = T_{01} - \frac{C_w(x)}{2\pi} \alpha_1 x. \quad (16)$$

Аналогично (14), можно потребовать, чтобы при $x \rightarrow 1$ температура ФП (16) имела значение температуры ФП второй компоненты, т. е.

$$T_0(1) = T_{01} - \frac{C_w^{02}}{2\pi} \alpha_1 = T_{02}, \quad (17)$$

откуда

$$\begin{aligned} T_0(x) &= T_{01} - \frac{C_w(x)}{C_w^{02}} [T_{01} - T_{02}]x = T_{01} - \frac{C_w^{01}}{C_w^{02} + (C_w^{01} - C_w^{02})x} [T_{01} - T_{02}]x = \\ &= \frac{(1-x)T_{01}(1+\mathcal{L}) + xT_{02}(1-\mathcal{L})}{1 + \mathcal{L}(1-2x)}, \quad \mathcal{L} = \frac{C_w^{02} - C_w^{01}}{C_w^{02} + C_w^{01}}, \end{aligned} \quad (18)$$

что также полностью совпадает с результатом /12/. Следует отметить, что в рамках предлагаемой теории зависимость температуры ФП от концентрации примеси (18) выражается дробно-линейной функцией, причем линейность упомянутой зависимости нарушается концентрационной зависимостью постоянной Кюри-Вейсса. Учитывая, что постоянная Кюри-Вейсса в зависимости от концентрации примеси изменяется незначительно (для $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ /10/ C_w изменяется от $1,1 \cdot 10^5$ °К

до $0,75 \cdot 10^5$ $^{\circ}\text{K}$, т.е. $\lambda \sim -0,19$) в отдельных случаях этой зависимостью можно пренебречь.

Возникновение простых соотношений (I2+I8) связано согласно /I2/ с упомянутой ранее сильной компенсацией дальнедействующей и короткодействующей части силовой матрицы. Естественно, что такая компенсация происходит во всех веществах с большой диэлектрической проницаемостью.

В общем случае в разложении (I2) необходимо учитывать более высокие степени разложения по концентрации примеси. Имеем

$$\alpha(T, x) = \alpha'_0 (1 + \kappa_1 x + \kappa_2 x^2) (T - T_{01}) + \alpha_1 x + \alpha_2 x^2. \quad (\text{I9})$$

Это позволяет представить поведение постоянной Кюри-Вейсса аналогично (I3)

$$C_W(x) = \frac{C_W^{01}}{1 + \kappa_1 x + \kappa_2 x^2}. \quad (\text{20})$$

Учитывая требование (I4), получаем

$$C_W(x) = \frac{C_W^{01} C_W^{02}}{C_W^{02} + (C_W^{01} - C_W^{02})x + C_W^{02} x(1-x)\kappa_2} \quad (\text{21})$$

или

$$\frac{1}{C_W(x)} = \frac{1-x}{C_W^{01}} + \frac{x}{C_W^{02}} - \frac{x(1-x)}{C_W^{01}} \kappa_2$$

что является более общим случаем аналитического выражения (I5). Коэффициент разложения термодинамического потенциала по степеням квадрата поляризации $\alpha(T, x)$ в этом случае также может быть представлен аналогично (I6), где

$$T_0(x) = T_{01} - \frac{C_W(x)}{2\pi} (\alpha_1 x + \alpha_2 x^2). \quad (\text{22})$$

Учет условия (I7) позволяет преобразовать соотношение (22) к виду

$$T_0(x) = T_{01} - \frac{C_W^{01}}{C_W^{02} + (C_W^{01} - C_W^{02})x - C_W^{02} x(1-x)\kappa_2} \left[(T_{01} - T_{02})x - \frac{C_W^{02}}{2\pi} \alpha_2 x(1-x) \right] \quad (\text{23})$$

что также является более общим случаем (I8).

Согласно экспериментальным данным /II/, концентрационная зависимость температуры ФП почти линейна, а незначительное отклонение от линейной зависимости описывается концентрационной зависимостью постоянной Кюри-Вейсса, поэтому влиянием поправочного коэффициента α_2 в отдельных случаях можно пренебречь.

Учитывая, что во многих случаях /I4/ при анализе физических характеристик кристалла коэффициент β считается величиной, слабо зависящей от температуры, подобное предположение можно сделать и относительно зависимости от концентрации примеси. Малость самой величины поляризации в окрестности точки ФП указывает на правомерность подобного приближения. В более общем случае имеем

$$\beta(x) = \beta_{01} + \beta_1 x. \quad (24)$$

Учитывая, что

$$\beta(1) = \beta_{01} + \beta_1 = \beta_{02}, \quad (25)$$

получаем

$$\beta(x) = (1-x) \beta_{01} + x \beta_{02}, \quad (26)$$

где β_{01} и β_{02} - коэффициенты разложения термодинамического потенциала для основной и примесной компоненты соответственно.

Подводя итоги, можно сказать, что для описания физических характеристик твердых растворов в окрестности точки ФП, при линейном приближении по концентрации примеси, необходимы лишь характеристики основной и примесной компоненты кристалла. В более общем случае при учете нелинейных членов по концентрации примеси необходимы два параметра: k_2 и α_2 , описывающие концентрационную зависимость постоянной Кюри-Вейсса и температуры ФП соответственно.

При ФП первого рода (ФП I) зависимость $\alpha(T, x)$ от состава твердого раствора более сложная, так как в этом случае коэффициент состоит из двух частей, где первая описывает рассматриваемый кристалл в точке ФП, а вторая - в окрестности ФП. Влияние же концентрации примеси распростра-

няется на обе части, на что указывает поведение диэлектрической проницаемости в парафазе /15/. Тогда

$$\alpha(T, x) = \alpha_{01} (1 + l_1 x + l_2 x^2) + \frac{2\pi}{C_w(x)} [T - T_0(x)], \quad (27)$$

где $C_w(x)$ и $T_0(x)$ заданы соотношениями (21) и (23) соответственно. Учитывая, что

$$\alpha_{01} (1 + l_1 + l_2) = \alpha_{02}, \quad (28)$$

т.е. коэффициент термодинамического разложения $\alpha(T, x)$ в точке ФП переходит от α_{01} (коэффициент основной компоненты) $x = 0$ в α_{02} (коэффициент примесной компоненты) при $x = 1$, получаем

$$\alpha(T, x) = [\alpha_{01} + (\alpha_{02} - \alpha_{01})x - \alpha_{01} l_2 x(1-x)] + \frac{2\pi}{C_w(x)} [T - T_0(x)]. \quad (29)$$

Если, аналогично случаю ФПІІ, ограничиться линейным приближением по концентрации примеси коэффициента $\alpha(T, x)$ в точке ФП, то $l_2 = 0$ и

$$\alpha_0(x) = (1-x)\alpha_{01} + x\alpha_{02}. \quad (30)$$

Следует отметить, что в точке ФП между коэффициентами термического потенциала существует взаимосвязь

$$3[(1-x)\beta_{01} + x\beta_{02}]^2 = 16[\alpha_{01} + (\alpha_{02} - \alpha_{01})x + \alpha_{01} l_2 x(1-x)]\gamma. \quad (31)$$

которая позволяет учитывать концентрационную зависимость $\gamma(x)$ через коэффициенты $\alpha(T, x)$ и $\beta(x)$. Естественно, что можно учитывать концентрационную зависимость непосредственно в γ подобно (26), а коэффициент β представлять через $\alpha(T, x)$ и $\gamma(x)$.

По сравнению с ФПІІ, при описании физических характеристик твердых растворов в окрестности ФП в случае учета квадратичных членов по концентрации примеси, необходимы три параметра: k_2 , α_2 и l_2 , т.е. дополнительно еще один параметр.

Физический смысл названных параметров вполне ясен из

приведенных выше аналитических соотношений. В общем случае коэффициенты термодинамического разложения под влиянием концентрации примеси несколько трансформируются, а поправочные коэффициенты характеризуют степень влияния состава твердого раствора на данный коэффициент и естественно имеют тот же физический смысл, что и сами коэффициенты. Учитывая, что физические характеристики определяются его структурой, можно также утверждать, что поправочные коэффициенты в определенном смысле описывают изменение структуры кристалла в зависимости от состава.

Согласно /16/, влияние гидростатического давления на физические характеристики монокристалла идентично влиянию концентрации примеси, т.е. одного и того же эффекта можно добиться как за счет изменения концентрации примеси, так и за счет изменения величины гидростатического давления. Этот факт позволяет провести учет величины гидростатического давления аналогично учету концентрации примеси. В случае ФПІІ имеем

$$\alpha(T, p, x) = \alpha_0' (1 + k_1 x + k_2 x^2 + k_3 p + k_4 p^2 + k_5 px) (T - T_{01}) + \alpha_1 x + \alpha_2 x^2 + \alpha_3 p + \alpha_4 p^2 + \alpha_5 px, \quad (32)$$

где члены типа px описывают взаимовлияние гидростатического давления и концентрации примеси. Аналогично (20), имеем

$$C_w(p, x) = \frac{C_w^{01}}{1 + k_1 x + k_2 x^2 + k_3 p + k_4 p^2 + k_5 px} \quad (33)$$

Учитывая (21), полученное соотношение можно привести к виду

$$C_w(p, x) = \frac{C_w^{01} C_w^{02}}{C_w^{02} + (C_w^{01} - C_w^{02})x + C_w^{02} k_2 x(x-1) + C_w^{02} (k_3 p + k_4 p^2 + k_5 px)} \quad (34)$$

Из условия $C_w(0, x) = C_w(p, 0)$, представляем в виде

$$\frac{C_w^{01} C_w^{02}}{C_w^{02} + (C_w^{01} - C_w^{02})x - C_w^{02} k_2 x(1-x)} = \frac{C_w^{01} C_w^{02}}{C_w^{02} + C_w^{02} p (k_3 + k_4 p)} \quad (35)$$

можно оценить степень взаимозаменяемости концентрации примеси и гидростатического давления

$$\frac{C_w^{01} - C_w^{02}}{C_w^{02}} \frac{x}{p} + k_2 (1-x) \frac{x}{p} - k_4 p = k_3 \quad (36)$$

В грубом приближении рассмотрение можно провести в предположении, что коэффициент термодинамического разложения при P^4 является постоянной величиной, не зависящей не только от концентрации примеси, но и от гидростатического давления. В этом случае бесспорно не имеет смысла учитывать в соотношении (32) и (34) члены, пропорциональные p^2 , т.е. можно положить $k_2 = \alpha_2 = 0$. В общем случае подобное рассмотрение имеет право на существование лишь до определенного значения гидростатического давления. Например, для кристалла триглицинселената /17/ это имеет место вплоть до 5000 кг/см^2 , о чем свидетельствует поведение квадрата поляризации. При более высоких давлениях спонтанная поляризация резко уменьшается по величине (более чем в 2 раза) и несколько меняет характер своего поведения. В рамках предлагаемой теории это может быть частично объяснено зависимостью постоянной Кюри-Вейсса от гидростатического давления. В этой же работе отмечается, что при давлении $p = 7500 \text{ кг/см}^2$ и температуре $T = 49,6^\circ\text{C}$ имеется тройная точка и ФПІ переходит в ФП. Согласно /18/, аналогичная картина наблюдается у кислого сульфата аммония. Величины температуры и давления, при которых происходит качественное изменение ФП, различны для разных веществ. Например, для триглицифтоберрилита исследования вплоть до 8000 кг/см^2 /19/ не обнаружили такого эффекта. Это дает право считать, что вышеизложенное приближение достаточно правомерно. С другой стороны, необходимо еще раз подчеркнуть, что в некоторых случаях необходимо учитывать зависимость коэффициента β как от гидростатического давления, так и от концентрации примеси.

При ФПІ коэффициент разложения термодинамического потенциала при P^2 может быть представлен в виде

$$\alpha(T, p, x) = \alpha_{01} (1 + l_1 x + l_2 x^2 + l_3 p + l_4 p^2 + l_5 px) + \frac{2T}{C_w(p, x)} [T - T_0(p, x)] \quad (37)$$

Ограничиваясь линейным приближением по величине гидростатического давления, коэффициент β имеет вид

$$\beta(p, x) = \beta_{01}(1-x) + \beta_{02}x + \beta_1 p, \quad (38)$$

что позволяет учесть поведение коэффициента γ аналогично (31)

$$3[\beta_{01}(1-x) + \beta_{02}x + \beta_1 p]^2 - 16[\alpha_{01} + (\alpha_{02} - \alpha_{01})x + \alpha_{01}\ell_2 x(1-x) + \ell_3 p + \ell_4 p^2 + \ell_5 px] \gamma \quad (39)$$

Результаты [14] указывают на весьма незначительную зависимость γ от температуры: в окрестности ФП температурная часть составляет $\sim 1\%$ от нетемпературной. Так как температура, гидростатическое давление и концентрация примеси в определенном смысле являются равноправными параметрами, то в отдельных случаях коэффициент γ в грубом приближении можно считать постоянной величиной, а зависимость β от соответствующих параметров может быть определена на основе соотношения (39).

Изложенный выше метод построения термодинамического потенциала для сегнетоэлектрических твердых растворов с учетом гидростатического давления применен авторами для построения термодинамического потенциала сегнетополупроводниковых и сегнетоферромагнитных твердых растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamics of ferroelectric solid solutions (I). - Phys.Stat.Sol. (b), 1972, v. 52, p. 335-343.
2. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamics of ferroelectric solid solutions (II). - Phys.Stat.Sol. (b), 1972, v. 52, p. 683-691.
3. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamic correlations in crystalline ferroelectric semiconductor solid solutions involving consideration of pressure. - Phys.Stat.Sol.(b), 1973, v.56, p. 435-442.
4. Юркевич В.Э. Термодинамика твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой. - Канд.диссертация, Тарту, 1973, с. 3-148.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М., 1964, с. 279-323.

6. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М., 1967, с. 3-108.
7. Вакс В.Г., Галицкий В.М., Ларкин А.И. Коллективные возбуждения вблизи точек фазового перехода второго рода. - ЖЭФ, 1966, т.51, с. 1592-1607.
8. Вайцев Р.О. К теории диэлектрических твердых растворов. - ФТТ, 1973, т.15, с. 1196-1212.
9. Slater J.S. The Lorentz correction in barium titanate. - Phys. Rev., v. 78, p. 748 - 761.
10. Брок А.Я., Вециле З.А. Концентрационная зависимость постоянной Кюри-Вейсса в поликристаллических твердых растворах системы $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, 1971, с. 109-116.
11. Фрицберг В.Я. Проблемы исследования связи состава и свойств в сегнетоэлектрических твердых растворах типа перовскита. - Известия АН СССР, серия физическая, 1970, т. 34, с. 2628-2634.
12. Вайцев Р.О. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах. - ФТТ, 1973, т. 15, с.1874-1882.
13. Janovec V. The thermodynamics theory of solid solutions of isomorphous ferroelectrics. - Proceedings of the International Meeting on Ferroelectricity. Prague, 1966, v. 1, p. 172 - 175.
14. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига, 1973, с. 12-69.
15. Смоленский Г.А., Исулов В.А. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов станната бария в титанате бария. - ЖЭФ, 1954, т.24, с. 1375-1386.
16. Фрицберг П.А. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрического твердого раствора $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ в области фазового перехода при высоких давлениях. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, 1971,

с. 117 - 122.

17. Мылов В.П., Поландов И.Н., Струков Б.А. О новой линии фазовых переходов в кристалле триглицинселената при высоких давлениях. - Письма в ЖЭТФ, 1966, т. 4, с. 255 - 258.

18. Pepinsky R., Vedam K., Hoshino S., Okaya. Ammonium hydrogen sulfate: a new ferroelectric with low coercive field. - Phys.Rev., 1958, v. 111, p: 1508 - 1510.

19. Мылов В.П., Поландов И.Н., Струков Б.А. Изменение диэлектрических свойств триглицинофторберрилата под действием гидростатического давления. - ФТТ, 1967, т. 9, с. 3012 - 3014.

В.В.Државич, Б.Н.Ролов

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСИ НА ПОВЕДЕНИЕ
ПОСТОЯННОЙ КЮРИ-ВЕЙССА И ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО
ПЕРЕХОДА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Настоящая работа посвящена численному анализу предложенной авторами /1+4/ термодинамической теории твердых растворов (ТР) типа ABO_3 , когда заменяются как ионы сорта А, так и ионы сорта В.

Даже в грубом приближении, предполагая незначительную зависимость постоянной Кюри-Вейсса от концентрации примеси x , что позволяло в отдельных случаях пренебрегать этой зависимостью и ограничиваясь линейной зависимостью температуры фазового перехода (ФП) от концентраций примеси, было получено хорошее совпадение предложенной теории и экспериментальных данных на примере поведения диэлектрической проницаемости для сегнетовязкостных и сегнетополупроводниковых ТР /2+6/. В данной работе проведен более детальный численный анализ.

Согласно /7/, постоянная Кюри-Вейсса C_w и температура ФП T_0 могут быть представлена в виде

$$\frac{1}{C_w(x)} = \frac{1-x}{C_w^{01}} + \frac{x}{C_w^{02}} - \frac{x(1-x)}{C_w^{01}} K_2, \quad (1)$$

$$T_0(x) = T_{01} - \frac{C_w(x)}{C_w^{02}} \left[(T_{01} - T_{02})x - \frac{C_w^{02}}{2\pi} (1-x) \alpha_2 \right], \quad (2)$$

где C_w^{01} и C_w^{02} - постоянные Кюри-Вейсса, а T_{01} и T_{02} - температуры ФП первой ($x = 0$) и второй ($x = 1$) компоненты соответственно, K_2 и α_2 - параметры, характеризующие концентрационную зависимость $C_w(x)$ и $T_0(x)$.

В работе /8/ приведены данные концентрационной зави-

оимости $C_w(x)$ и $T_0(x)$ для $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ во всем интервале изменения концентрации. Для определения параметров k_2 и α_2 была использована точка $x = 0,5$. Полученные результаты приведены в таблице I, откуда видно, что ошибка определения $C_w(x)$ на основе соотношения (1) для упомянутого ТР не превышает одного процента, а ошибка определения $T_0(x)$ на основе (2) - 3,5%, где $k_2 = -0,3229$, $\alpha_2 = 0,0198$.

В таблицах 2 и 3 приведены результаты сравнения предложенной авторами /7/ термодинамической теории с экспериментальными данными на ТР, когда заменяют атомы сорта В. Рассмотрены ТР $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ и $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$. В первом случае имеются экспериментальные данные для x от нуля до 0,3, а во втором - от нуля до 0,2. Это значительно усложняет проведение детального сравнения, так как отсутствуют экспериментальные данные о чистой второй компоненте: неизвестны $C_w^{O_2}$ и T_{O_2} . Необходимо отметить, что в ряде случаев параметры второй компоненты могут рассматриваться как подгрупповые параметры, лишенные первоначального физического содержания. Такая ситуация особенно часто встречается в кристаллах при замене ионов типа В, когда не существует сегнетоэлектрических твердых растворов при больших x . Проведенный расчет дал следующие значения для $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$: $C_w^{O_2} = 0,581 \cdot 10^5$ град, $T_{O_2} = -316,5^\circ K$, $k_2 = -0,6013$, $\alpha_2 = 0,0758$. Аналогично для $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$: $C_w^{O_2} = 0,495 \cdot 10^5$ град, $T_{O_2} = -1450^\circ K$, $k_2 = -1,610$, $\alpha_2 = 0,23$. Как видно из таблиц 2 и 3, соотношения (1) и (2) хорошо описывают экспериментальные данные по поведению постоянной Кюри-Вейсса и температуры ФП. Кроме того, следует отметить, что на основе (1) и (2) можно прогнозировать физические характеристики кристалла при любых концентрациях ($0 \leq x \leq 1$). Например, результаты, полученные на основе таблиц 2 и 3 для температуры ФП, указывают на невозможность создания сегнетоэлектрических твердых растворов $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ и $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$ при достаточно больших x , что действительно наблюдается на эксперименте /9/. Для определения необходимых параметров анализируемых ТР были использованы

Таблица 1

x %	$C_w \cdot 10^{-5}$ град		T^0 (K)	
	по данным /8/	расчетные	по данным /8/	расчетные
0.	1.150	1.150	399	399
2.5	1.130	1.130	390	391.4
10.0	1.045	1.045	370	370.9
20.0	0.965	0.963	339	341.0
30.0	0.905	0.900	308	296.5
40.0	0.850	0.844	276	275.4
50.0	0.800	0.800	241	241
60.0	0.760	0.763	209	204.8
70.0	0.725	0.723	164	166.7
80.0	0.700	0.708	122	122.1
90.0	0.685	0.687	82	78.1
100.0	0.670	0.670	29	29

Таблица 2

x %	$C_w \cdot 10^{-5}$ град		T^0 (K)	
	по данным /8/	расчетные	по данным /8/	расчетные
0.	1.150	1.150	399	399
2.5	1.113	1.085	397	397.4
5.0	1.073	1.067	393	394.5
10.0	1.000	0.998	383	384.3
15.0	0.940	0.940	370	370.0
20.0	0.895	0.890	351	354.0
25.0	0.827	0.813	330	332.0
30.0	0.810	0.810	305	305
100.0	-	0.581	-	-316.5

Таблица 3

x %	$C_w \cdot 10^{-5}$ град		T^0 (К)	
	по данным /8/	расчетные	по данным /8/	расчетные
0	1.150	1.150	399	399
2.5	1.080	1.070	386	394
5.0	1.010	1.000	373	385
10.0	0.900	0.900	360	360
15.0	0.825	0.810	311	321
20.0	0.755	0.755	278	278
100.0	-	0.495	-	-1450

следующие концентрации: в случае $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ - $x = 0.15$, $x = 0.3$, для $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$ - $x = 0.1$ и $x = 0.2$.

Следует также отметить, что на примере $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ используя экспериментальные данные для $x = 0.1$ и $x = 0.3$, были рассчитаны $C_w^{O_2}$ и T_{O_2} , которые полностью совпали с экспериментом, что еще раз подчеркивает правомерность подобного рассмотрения и возможность прогнозирования.

Для сравнения можно заметить, что аналитические соотношения, полученные в /10, 11/, по отношению к (1) и (2) являются линейным приближением по концентрации примеси и могут быть получены как частный случай при $k_2 = \alpha_2 = 0$, что значительно грубее предложенных авторами термодинамических соотношений (1), (2).

Согласно /12/, изменение физических характеристик кристалла может быть достигнуто как за счет изменения концентрации примеси, так и под влиянием гидростатического давления p . Ограничиваясь линейным приближением по величине гидростатического давления и учитывая /7/, можно оценить степень взаимозаменяемости x и p в случае постоянной Кюри-

Вейсса. Величина гидростатического давления при $x = 0$, вызывающая тоже самое изменение постоянной Кюри-Вейсса, что и концентрация примеси при нормальном давлении, представляется в виде

$$p = \frac{x}{K_3} \left[\frac{C_w^{01} - C_w^{02}}{C_w^{01}} + K_2(1-x) \right], \quad (3)$$

где K_3 - описывает зависимость C_w от p , причем на основе данных /12/ можно сделать вывод о малости коэффициента $K_3 \ll 1$, что в свою очередь указывает на большие значения p . Численные данные, приведенные в таблицах 1, 2 и 3, позволяют провести указанную оценку для конкретных кристаллов при любой величине x .

ЛИТЕРАТУРА

1. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamics of ferroelectric solid solutions (I). - Phys.Stat.Sol. (b), 1972, v. 52, p. 335-343.
2. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamics of ferroelectric solid solutions (II). - Phys.Stat.Sol. (b), 1972, v. 52, p. 683-691.
3. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamic correlations in crystalline ferroelectric semiconductor solid solutions involving consideration of pressure. - Phys.Stat. Sol. (b), 1973, v. 56, p. 435-442.
4. Юркевич В.Э. Термодинамика твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой. - Кандидатская диссертация. Тарту, 1973, с. 3-148.
5. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамика сегнетозлектрических твердых растворов. - Изв. АН ЛатвССР, 1971, № 6. Серия физ. и техн. наук, с. 29-37.

6. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Поведение диэлектрической проницаемости в окрестности фазового перехода сегнетоэлектрических твердых растворов. - Изв.АН ЛатвССР, 1971, № 6. Серия физ. и техн.наук, с. 38-43.
7. Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Построение термодинамического потенциала твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой. - См. настоящий сборник, с. 75-88.
8. Брок А.Я., Фрицберг В.Я., Такере Э.А. и др. Экспериментальные результаты исследования обобщенного закона Кюри-Вейсса в системах твердых растворов со структурой перовскита. - "Уч.зап. ЛГУ им.П.Стучки", 1974, т. 189. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках, с.5-46.
9. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., 1971, с. 355-462.
10. Зайцев Р.О. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах. - ФТТ, 1973, т.15, с. 1874-1882.
11. Janovec V. The thermodynamic theory of solid solutions of isomorphous ferroelectrics. - Proceedings of the International Meeting on Ferroelectricity, Prague, 1966, v. 1, p. 172-175.
12. Фрицберг П.А. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрического твердого раствора $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ в области фазового перехода при высоких давлениях. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, 1971, с.117-122.

В. В. Юркевич, Б. Н. Ролов

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В ОКРЕСТНОСТИ
ТОЧКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ВТОРОГО РОДА

Предлагаемая работа является дальнейшим развитием и продолжением /1,3/ и посвящена изучению влияния внешнего электрического поля на физические характеристики сегнетоэлектрических твердых растворов с учетом гидростатического давления. Согласно /1,3/, термодинамический потенциал сегнетоэлектрических твердых растворов Φ для случая фазовых переходов второго рода (ФП II) с учетом гидростатического давления можно представить в обычном классическом виде /4/, учитывая, что коэффициенты термодинамического разложения зависят от концентрации примеси x и гидростатического давления p :

$$\Phi(T, p, x, E) = \Phi_0 + \alpha(T, p, x) P^2 + \frac{\beta}{2} P^4 - PE, \quad (1)$$

где $\alpha(T, p, x)$ и β - коэффициенты разложения, T - температура, E - внешнее электрическое поле, P - поляризация. Коэффициент β для простоты рассмотрения будем считать постоянной величиной, не зависящей от T , x и p , а $\alpha(T, p, x)$ согласно /1,3/ представляется в виде

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

где T_0 - температура ФП при $E = 0$, $x = 0$ и $p = 0$, коэффициенты α_4 , α_5 и α_6 описывает зависимость постоянной Кюри-Вейсса от p и x , а α_1 , α_2 и α_3 - сдвиг температуры ФП под влиянием p и x .

Вводя обобщенные постоянные Кюри-Вейсса C_w /1,2/

$$C_w(p, x) = \frac{2\pi}{\alpha'_0(1 + \alpha_4 p + \alpha_5 x + \alpha_6 px)}, \quad C_w(T, x) = \frac{2\pi}{\alpha_1 + \alpha_3 x + \alpha'_0(T - T_0)(\alpha_4 + \alpha_6 x)}, \quad (3)$$

$$C_w(T, p) = \frac{2\pi}{\alpha_2 + \alpha_3 p + \alpha'_0(T - T_0)(\alpha_5 + \alpha_6 p)},$$

из условия $\alpha(T, p, x) = 0$ в точке ФП при $E = 0$ легко определить температуру ФП кристалла ($p \neq 0, x \neq 0$), гидростатическое давление ($x \neq 0, T \neq T_0$) и концентрацию примеси ($T \neq T_0, p \neq 0$), при которых происходит ФП:

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

$$x_0(T, p) = \frac{C_w(T, p)}{2\pi} [\alpha'_0(T_0 - T)(1 + \alpha_4 p) - \alpha_1 p].$$

Это позволяет коэффициент $\alpha(T, p, x)$ представить в виде

$$\alpha(T, p, x) = \frac{2\pi}{C_w} (y - y_0), \quad (5)$$

где C_w — одна из постоянных Кюри-Вейсса (3), а $y = T, p, x$.

Из условия устойчивости термодинамического потенциала (I) для определения поляризации получаем уравнение

$$\beta P^3 + \alpha(T, p, x) P = \frac{E}{2}, \quad (6)$$

второе имеет три возможных решения:

а) для области Y , когда

$$E^2 < \frac{2}{\beta} \left[\frac{4\pi}{3C_w} (y_0 - y) \right]^3 = \frac{16\alpha^3(T, p, x)}{27\beta} \quad (7)$$

поляризация может быть представлена в виде произведения двух сомножителей

$$P(T, p, x, E) = P(T, p, x) \cdot F_p^E(T, p, x), \quad (8)$$

где первый из них

$$P(T, \rho, x) = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta C_w} (y_0 - y)} = \sqrt{-\frac{\alpha(T, \rho, x)}{\beta}} \quad (9)$$

описывается поведение поляризации при $E = 0$, а второй

$$F_p^E(T, \rho, x) = \frac{2}{\sqrt{3}} \cos \frac{1}{3} \arccos \frac{E}{4} \sqrt{\beta \left[\frac{3C_w}{2\pi(y_0 - y)} \right]^3} =$$

$$= \frac{2}{\sqrt{3}} \cos \frac{1}{3} \arccos \frac{E}{4} \sqrt{-\frac{27\beta}{\alpha^3(T, \rho, x)}} \quad (10)$$

- поправку, вызванную внешним электрическим полем;

б) для области $У$, когда

$$E^2 > \frac{2}{\beta} \left[\frac{4\pi}{3C_w} (y_0 - y) \right]^3 = -\frac{16\alpha^3(T, \rho, x)}{27\beta} \quad (11)$$

поляризация может быть представлена в виде

$$P(T, \rho, x, E) = \sqrt{\frac{E}{4\beta} + A} + \sqrt{\frac{E}{4\beta} - A}, \quad (12)$$

где

$$A = \sqrt{\frac{E^2}{16\beta^2} + \left[\frac{2\pi(y - y_0)}{3\beta C_w} \right]^3} = \sqrt{\frac{E^2}{16\beta^2} + \frac{\alpha^3(T, \rho, x)}{27\beta^3}},$$

в) на границе областей а) и б), когда $У = У_*$, т.е.

$$E^2 = \frac{2}{\beta} \left[\frac{4\pi}{3C_w} (y_0 - y_*) \right]^3$$

имеем

$$P(T, \rho, x, E) = 2\sqrt{\frac{E}{4\beta}} = 2\sqrt{\frac{4\pi}{3\beta C_w} (y_0 - y_*)} \quad (13)$$

Из полученных соотношений очевидна нелинейность зависимости $P = P(E)$. Кроме того, необходимо отметить, что положение внешнего электрического поля автоматически отменяет определение точки ФП при $E = 0$, так как не происходит скачкообразно изменения симметрии кристалла, а сам ФП раз-

мыт и происходит в достаточно широком интервале параметра U . Это вызывает необходимость иначе определить точку ФП, а точнее наиболее характерную точку, описывающую поведение параметра упорядочения. Таковой может быть выбрана точка перегиба кривой поляризации. Обозначая её через U_p^* , имеем

$$U_p^* = U_0 + \frac{0,43}{\pi} \beta^{1/3} E^{2/3} C_w \quad (14)$$

Значение поляризации в точке перегиба равно

$$P(U_p^*) = 0,73 \sqrt[3]{\frac{E}{4\beta}} \quad (15)$$

Из (14) и (15) легко получить полезное соотношение, позволяющее на основе поведения параметра упорядочения определить коэффициент β и постоянную Кюри-Вейсса

$$(U_p^* - U) \cdot P(U_p^*) = \frac{0,2}{\pi} C_w E \quad (16)$$

Рассмотрим далее поведение диэлектрической проницаемости ϵ . Подобно рассмотренному выше случаю поведения параметра упорядочения, для ϵ также получаем в зависимости от области U три аналитические выражения:

а) в случае выполнения неравенства (7), получаем

$$\epsilon(T, p, x, E) = \epsilon(T, p, x) \cdot F_\epsilon^E(T, p, x), \quad (17)$$

где

$$\epsilon(T, p, x) = \frac{C_w}{2(U_0 - U)}, \quad F_\epsilon^E(T, p, x) = \frac{2}{4 \cos^2 \frac{1}{3} \arccos \frac{E}{4} \sqrt{-\frac{27\beta}{\alpha^3(T, p, x)}} - 1} \quad (18)$$

б) в случае выполнения неравенства (II), получаем

$$\epsilon(T, p, x, E) = \frac{\pi}{3\beta A} \left[\sqrt[3]{\frac{E}{4\beta} + A} - \sqrt{\frac{E}{4\beta} - A} \right]; \quad (19)$$

в) наконец, на стыке областей а) и б) имеем

$$\epsilon(T, p, x, E) = \frac{4\pi}{9\beta} \sqrt[3]{\frac{2\beta^2}{E^2}} \quad (20)$$

Из полученных аналитических соотношения (18+20) видно, что кривая диэлектрической проницаемости под влиянием внешнего электрического поля качественно меняет характер своего поведения и во всей области U принимает конечные значения. Представляется полезным определение максимального значения ϵ_{max} и соответствующую этому значению величину U_{ϵ}^* :

$$\epsilon_{\text{max}} = \epsilon(U_{\epsilon}^*) = \frac{4\pi}{3} \beta^{-1/3} E^{-2/3}, \quad U_{\epsilon}^* = U_0 + \frac{0,375}{\pi} \beta^{1/3} E^{2/3} C_W, \quad (21)$$

откуда легко получить выражения для определения коэффициента β и постоянной Кюри-Вейсса:

$$\epsilon_{\text{max}}^3 E^2 = \frac{64\pi^3}{27\beta}, \quad (U_{\epsilon}^* - U) \cdot \epsilon_{\text{max}} = 0,5 C_W, \quad (22)$$

а также определить то значение E в точке U_{ϵ}^* , которое бы имело место при $E = 0$

$$\epsilon_{E=0}(U_{\epsilon}^*) = \frac{8\pi}{3} \beta^{-1/3} E^{-2/3}. \quad (23)$$

Сравнивая (21) и (23), получаем связь между ϵ_{max} при $E \neq 0$ и значением ϵ в той же точке U_{ϵ}^* при $E = 0$

$$\frac{\epsilon_{E=0}(U_{\epsilon}^*)}{\epsilon_{\text{max}}} = 2. \quad (24)$$

Из (12) и (21) получаем ряд полезных соотношений

$$\epsilon_{\text{max}} \cdot P^2(U_{\epsilon}^*) = \frac{4\pi}{3\beta}; \quad \epsilon_{\text{max}}^{-1} \cdot P(U_{\epsilon}^*) = \frac{3}{4\pi} E. \quad (25)$$

Для интегральной характеристики поведения диэлектрической проницаемости введем из условия

$$\frac{1}{2} \epsilon_{\text{max}} = \epsilon(T, p, x, E) \quad (26)$$

полуширину кривой ϵ в виде

$$\Delta U^E = \Delta U_-^E + \Delta U_+^E, \quad (27)$$

так как кривая ϵ согласно (18+20) несимметрична относи-

ельно максимума, а каждое из слагаемых (27) определяет полуширину слева и справа от Y_{ε}^* . Получаем

$$\Delta Y_{-}^{\varepsilon} - Y_{\varepsilon}^* - Y_{-}^{\varepsilon} = \frac{0,783}{\pi} \beta^{1/3} E^{2/3} C_w, \quad \Delta Y_{+}^{\varepsilon} = Y_{+}^{\varepsilon} - Y_{\varepsilon}^* = \frac{1,074}{\pi} \beta^{1/3} E^{2/3} C_w, \quad (28)$$

где Y_{-}^{ε} и Y_{+}^{ε} удовлетворяют уравнению (26) слева и справа от Y соответственно, что позволяет определить постоянную Кюри-Вейсса

$$\varepsilon_{\text{max}} \cdot \Delta Y_{-}^{\varepsilon} = 1,04 C_w, \quad \varepsilon_{\text{max}} \cdot \Delta Y_{+}^{\varepsilon} = 1,44 C_w. \quad (29)$$

Наконец, следует отметить, что кривая ε в зависимости от электрического поля при постоянном Y имеет точку перегиба, что может быть использовано для определения необходимых параметров. Для области Y , соответствующей условию (II) из (19) получаем следующее значение электрического поля E_{ε}^* , при котором наблюдается перегиб кривой ε :

$$E_{\varepsilon}^* = 4\beta \left[\frac{8\pi}{15\beta C_w} (y - y_0) \right]^{3/2}, \quad (30)$$

а значение ε в точке перегиба E_{ε}^* представляется в виде

$$\varepsilon_p = \varepsilon(E_{\varepsilon}^*) = \frac{0,32}{\beta} \frac{C_w}{y - y_0}, \quad (31)$$

откуда получаем

$$\varepsilon_p^3 [E_{\varepsilon}^*]^2 = \frac{0,08}{\beta^4} \pi^6, \quad \varepsilon_p^{-1} [E_{\varepsilon}^*]^2 = \frac{7,5 \pi^2}{C_w^4} (y - y_0)^4. \quad (32)$$

Как уже было показано выше, учет влияния внешнего электрического поля приводит к нелинейным эффектам. Введем величину нелинейности как

$$N = \varepsilon^{-1} \cdot \frac{d\varepsilon}{dE}. \quad (33)$$

Тогда для области (II) имеем

$$N(T, p, x, E) = \frac{1}{12A\beta} \left\{ \sqrt{A} \frac{\left[\frac{E}{4\beta} + A \right]^{1/3} + \left[\frac{E}{4\beta} - A \right]^{1/3}}{\left[\frac{E}{4\beta} + A \right]^{1/3} - \left[\frac{E}{4\beta} - A \right]^{1/3}} - \frac{3E}{4\beta'} \right\} \quad (34)$$

для области (7)

$$N(T, p, x, E) = - \left\{ 3\beta \left[4 \cos^2 \frac{1}{3} \arccos \frac{E}{4} \sqrt{\frac{27\beta}{\alpha^3(T, p, x)}} - 1 \right] \right\}^{-1} \frac{\sin \frac{2}{3} \arccos \frac{E}{4} \sqrt{\frac{27\beta}{\alpha^3(T, p, x)}}}{\left[\left(\frac{E^3}{16\beta^2} + \frac{\alpha^3(T, p, x)}{27\beta^3} \right)^{1/2} \right]} \quad (35)$$

На границе областей (7) и (II) величина нелинейности может быть представлена в виде

$$N(T, p, x, E) = - \left(\frac{2}{3} \right)^3 \cdot E^{-1} \quad (36)$$

Кривая $N(T, p, x)$ в зависимости от U имеет резко выраженный минимум, наблюдаемый при

$$U_N^* = U_0 + \frac{0,02}{\pi} \beta^{1/3} E^{2/3} C_w, \quad (37)$$

а экстремальное значение N имеет вид

$$N(U_N^*) = -0,84 E^{-1} \quad (38)$$

Подобно (26), для интегральной характеристики кривой в зависимости от U можно определить полуширину

$$\Delta U^N = \Delta U_-^N + \Delta U_+^N, \quad (39)$$

где

$$\Delta U_-^N = \frac{0,57}{\pi} \beta^{1/3} E^{2/3} C_w, \quad \Delta U_+^N = \frac{0,63}{\pi} \beta^{1/3} E^{2/3} C_w \quad (40)$$

Иногда представляется удобным рассматривать кривую нелинейности в зависимости от внешнего электрического поля. В этом случае вид кривой зависит от области, в которой принадлежит U . Так для $U > U_0$, при

$$E_N^* = 3,77 \beta \left[\frac{2\pi(U - U_0)}{3\beta C_w} \right]^{3/2} \quad (41)$$

имеет место минимум, который можно представить в виде

$$N(E_N^*) = - \frac{0,11}{\beta} \left[\frac{2\pi(U - U_0)}{3\beta C_w} \right]^{-3/2}, \quad (42)$$

что позволяет получить соотношение

$$E_N^* \cdot N(E_N^*) = -0,41. \quad (43)$$

Аналогично (39), для данной кривой можно ввести полуширину как

$$\Delta E^N = \Delta E_-^N + \Delta E_+^N, \quad (44)$$

где

$$\Delta E_-^N = 2,65\beta \left[\frac{2\pi(y-y_0)}{3\beta c_w} \right]^{3/2}, \quad \Delta E_+^N = 9,47\beta \left[\frac{2\pi(y-y_0)}{3\beta c_w} \right]^{3/2}. \quad (45)$$

Для остальных U поведение кривой нелинейности более сложное.

Далее рассмотрим поведение пьезомодуля в окрестности ФП с учетом внешнего электрического поля. Определяя величину пьезомодуля $d(T, p, x, E)$ как производную по давлению от поляризации, для области (II) получаем

$$d(T, p, x, E) = \frac{\pi}{3\beta c_w(T, x)} \frac{\left[\frac{E}{4\beta} - A \right]^{2/3} - \left[\frac{E}{4\beta} + A \right]^{2/3}}{A}. \quad (46)$$

Учитывая (10), для области, удовлетворяющей (7), имеем

$$d(T, p, x, E) = \frac{2\pi}{3\beta c_w(T, x)} \sqrt{\frac{3\beta c_w}{2\pi(y_0 - y)}} \left\{ \frac{E}{4\beta} \sin \frac{1}{3} \arccos \frac{E}{4} \sqrt{\frac{27\beta}{\alpha^3(T, p, x)}} \right. \\ \left. - \cos \frac{1}{3} \arccos \frac{E}{4\beta} \sqrt{\frac{27\beta}{\alpha^3(T, p, x)}} \right\} \left[- \left(\frac{E^2}{16\beta^2} + \frac{\alpha^3(T, p, x)}{27\beta^3} \right) \right]^{1/2}. \quad (47)$$

наконец, на границе областей (7) и (II)

$$d(T, p, x, E) = -0,705\pi E^{-1/3} \beta^{-2/3} c_w^{-1}(T, x). \quad (48)$$

Из полученных аналитических соотношений видно, что при $U = U_0$ кривая пьезомодуля имеет экстремум

$$d(Y_0) = -0,8\pi E^{-1/3} \beta^{-2/3} C_w^{-1}(T, x). \quad (49)$$

Полуширина анализируемой кривой может быть представлена в виде

$$\Delta Y_-^d = \frac{2,631}{\pi} \beta^{1/3} E^{2/3} C_w, \quad \Delta Y_+^d = \frac{0,654}{\pi} \beta^{1/3} E^{2/3} C_w. \quad (50)$$

При постоянном Y ($Y > Y_0$), рассматриваемая кривая имеет экстремум при

$$E_d^* = 8\beta \left[\frac{2\pi(Y - Y_0)}{3\beta C_w} \right]^{3/2}, \quad (51)$$

равный

$$d(E_d^*) = -\frac{\pi}{3\beta C_w} \left[\frac{3\beta C_w}{2\pi(Y - Y_0)} \right]^{1/2}, \quad (52)$$

а полуширина равна

$$\Delta E_-^d = 1,64\beta \left[\frac{2\pi(Y - Y_0)}{3\beta C_w} \right]^{3/2}, \quad \Delta E_+^d = 128\beta \left[\frac{2\pi(Y - Y_0)}{3\beta C_w} \right]^{3/2}. \quad (53)$$

Скачок энтропии при наличии внешнего электрического поля может быть представлен в виде

$$\Delta S(T, p, x, E) = -\frac{2\pi}{C_w(p, x)} \cdot P^2(T, p, x, E); \quad (54)$$

где $P^2(T, p, x, E)$ в зависимости от соотношения между E и Y представляется соотношениями (8), (12) или (13). Подобным же образом можно представить поведение скачка теплоемкости. Для области T , соответствующий (II), имеем

$$\Delta C(T, p, x, E) = \frac{4\pi^2 T}{3\beta C_w^2(p, x)} \left\{ 2 - \frac{2\pi(T - T_0)}{3\beta C_w(p, x)} \frac{\left[\frac{E}{4\beta} + A \right]^{1/3} - \left[\frac{E}{4\beta} - A \right]^{1/3}}{A} \right\}, \quad (55)$$

а для области T , соответствующей (7), получаем

$$\Delta C(T, p, x, E) = - \frac{8\pi^2 T}{3\beta C_w^2(p, x)} \cdot \cos \frac{1}{3} \arccos \frac{E}{4} \sqrt{-\frac{27\beta}{\alpha^3(T, p, x)}} \times$$

$$\times \left\{ \frac{\frac{E}{4\beta} \cdot \sin \frac{1}{3} \arccos \frac{E}{4} \sqrt{-\frac{27\beta}{\alpha^3(T, p, x)}}}{\left\{ - \left[\frac{E^2}{16\beta^2} + \frac{\alpha^3(T, p, x)}{27\beta^3} \right] \right\}^{1/2}} - \cos \frac{1}{3} \arccos \frac{E}{4} \sqrt{-\frac{27\beta}{\alpha^3(T, p, x)}}} \right\} \quad (56)$$

Наконец, на границе областей (7) и (II) имеем

$$\Delta C(T, p, x, E) = \frac{16\pi^2}{9\beta C_w^2(p, x)} \left[T_0 + \frac{3\beta C_w(p, x)}{2\pi} \left(\frac{E}{4\beta} \right)^{2/3} \right] \quad (57)$$

Кривая теплоемкости в зависимости от внешнего электрического поля для $T > T_0$ при

$$E_{\Delta C}^* = 4\beta \left[\frac{8\pi(T - T_0)}{15\beta C_w(p, x)} \right]^{3/2} \quad (58)$$

имеет точку перегиба, в которой

$$\Delta C(E_{\Delta C}^*) = \frac{0,08\pi^2}{\beta C_w^2(p, x)} T \quad (59)$$

Предполагая релаксационный характер поведения упорядочения (поляризации), и учитывая /5/, время релаксации для сегнетовэлектрических твердых растворов можно представить в виде

$$\tau(T, p, x, E) = \left\{ 6\beta L \cdot \left[\frac{2\pi(y - y_0)}{3\beta C_w} + P^2(T, p, x, E) \right] \right\}^{-1} \quad (60)$$

где P^2 для разных U имеет вид (8), (12) и (13), а L - кинетический коэффициент, не имеющий особенностей в окрестности ФП. Из (60) видно, что при

$$y_c^* = y_0 + \frac{0,375}{\pi} \beta^{1/3} E^{2/3} C_w \quad (61)$$

кривая (T, p, x, E) имеет экстремальное значение, равное

$$\tau(y_{\tau}^*) = 0,335 \cdot \beta^{-1/3} E^{-2/3} L^{-1} \quad (62)$$

Полуширина рассматриваемой кривой может быть представлена в виде

$$\Delta y_{-}^{\tau} = \frac{0,783}{\pi} \beta^{1/3} E^{2/3} C_w, \quad \Delta y_{+}^{\tau} = \frac{1,074}{\pi} \beta^{1/3} E^{2/3} C_w, \quad (63)$$

откуда с учетом (62), получаем

$$\Delta y^{\tau} \cdot \tau(y_{\tau}^*) = 0,622 \cdot C_w \cdot L^{-1}, \quad (64)$$

где Δy^{τ} - полная полуширина кривой $\tau(T, p, x, E)$, т.е.

$$\Delta y^{\tau} = \Delta y_{-}^{\tau} + \Delta y_{+}^{\tau}.$$

Аналогичным образом может быть представлен коэффициент поглощения ультразвука в окрестности ФП

$$K(T, p, x, E) = 2L \alpha^2 \left(\frac{\rho}{S}\right)^{1/2} \cdot P^2(T, p, x, E) \cdot \frac{\omega^2 \tau^2(T, p, x, E)}{1 + \omega^2 \tau^2(T, p, x, E)}, \quad (65)$$

где ρ - плотность кристалла, S - упругая податливость, α - коэффициент электрострикции, ω - частота ультразвука, а $P^2(T, p, x, E)$ задано соотношением (8), (12) или (13). Кривая поглощения ультразвука имеет экстремум в точке y_k^* , определяемой уравнением

$$P^4(T, p, x, E) = \left[\frac{2\pi(y_k^* - y_0)}{3\beta C_w} \right]^2 + \left(\frac{\omega}{6\beta L} \right)^2, \quad (66)$$

откуда видно влияние ультразвука на точку экстремума. Коэффициент поглощения в данной точке представляется в виде

$$K(y_k^*) = \frac{\alpha^2}{L} \left(\frac{\rho}{S}\right)^{1/2} \left[\frac{\omega}{6\beta} \right]^2 \left[\frac{2\pi(y_k^* - y_0)}{3\beta C_w} + P^2(y_k^*) \right]^{-1} \quad (67)$$

В заключение рассмотрим электрокалорический эффект. Учитывая /6/, зависимость температуры кристалла от внешнего электрического поля при адиабатических условиях можно

представить в виде

$$\frac{dT}{dE} = \frac{C_w}{4\pi} P^{-1}(T, p, x, E), \quad (68)$$

где $P(T, p, x, E)$ задано соотношением (8), (12) или (13). Кривая (68) при U , заданном (14), т.е. в точке перегиба кривой $P(T, p, x, E)$, равна

$$\frac{dI}{dE} = \frac{0,545}{\pi} C_w(p, x) \left(\frac{\beta}{E}\right)^{1/3}, \quad (69)$$

откуда изменение температуры кристалла в этом случае представляется как

$$\Delta T_{y=y_p^*} = \frac{0,817}{\pi} C_w(p, x) \beta^{1/3} E^{2/3}. \quad (70)$$

В общем случае $\Delta T(T, p, x, E)$ для T , соответствующих (II), можно представить путем введения параметра Z , описывающего связь между внешним электрическим полем и T кристалла

$$\left[\frac{2\pi(T-T_0)}{3\beta C_w(p, x)} \right]^3 = Z^2 \cdot \frac{E^2}{16\beta^2} \cdot \text{Sign}(T-T_0). \quad (71)$$

Получаем

$$\Delta T(T, p, x, E) = \frac{0,595}{\pi Z} \beta^{1/3} E^{2/3} C_w(p, x), \quad (72)$$

где

$$Z = [1 + (1 + Z^2 \cdot \text{Sign}(T-T_0))]^{1/3} + [1 - (1 + Z^2 \cdot \text{Sign}(T-T_0))]^{1/3} \quad (73)$$

Аналогичный результат получаем для области (7)

$$\Delta T(T, p, x, E) = \frac{0,298}{\pi Z^{1/3} \cdot \cos \frac{1}{3} \arccos \frac{1}{Z}} \beta^{1/3} E^{2/3} C_w(p, x). \quad (74)$$

Наконец, на границе областей (7) и (II) имеем

$$\Delta T(T, p, x, E) = \frac{0,298}{\pi} \beta^{1/3} E^{2/3} C_w(p, x). \quad (75)$$

Соотношение (7I) позволяет представить поведение поляризации, диэлектрической проницаемости, нелинейности, пьезомодуля, времени релаксации и электрокалорического эффекта в зависимости от температуры в приведенном виде. Для области (7) получаем

$$P^*(z) = \left[\frac{E}{4\beta} \right]^{-1/3} \cdot P(T, p, x, E) = 2z^{1/3} \cdot \cos \frac{1}{3} \arccos \frac{1}{z}, \quad (76)$$

$$\varepsilon^*(z) = \frac{3\beta}{\pi} \left[\frac{E}{4\beta} \right]^{2/3} \cdot \varepsilon(T, p, x, E) = 2z^{-2/3} \left[4 \cos^2 \frac{1}{3} \arccos \frac{1}{z} - 1 \right], \quad (77)$$

$$N^*(z) = 3EN(T, p, x, E) = - \frac{\sin \frac{2}{3} \arccos \frac{1}{z}}{\left[4 \cos^2 \frac{1}{3} \arccos \frac{1}{z} - 1 \right] \cdot \left[z^2 - 1 \right]^{1/2}}, \quad (78)$$

$$d^*(z) = \frac{3\beta C_w(T, x)}{\pi} \left[\frac{E}{4\beta} \right]^{1/3} d(T, p, x, E) = \frac{2}{z^{1/3}} \left\{ \frac{\sin \frac{1}{3} \arccos \frac{1}{z}}{\left[z^2 - 1 \right]^{1/2}} - \cos \frac{1}{3} \arccos \frac{1}{z} \right\}, \quad (79)$$

$$\tau^*(z) = 6\beta L \left[\frac{E}{4\beta} \right]^{2/3} \cdot \tau(T, p, x, E) = \left\{ \left[P^*(z) \right]^2 - z^{2/3} \right\}^{-1}, \quad (80)$$

$$\Delta T^*(z) = \frac{\pi}{0,298 C_w(p, x) \beta^{1/3} E^{2/3}} \Delta T(T, p, x, E) = z^{-1/3} \cdot \cos^{-1} \frac{1}{3} \arccos \frac{1}{z} \quad (81)$$

где изменяется от I до бесконечности. Аналогичным образом перечисленные величины могут быть представлены для области (II):

$$P^*(z) = \left[1 + (1 \pm z^2)^{1/2} \right]^{1/3} + \left[1 - (1 \pm z^2)^{1/2} \right]^{1/3}, \quad \varepsilon^*(z) = \frac{P^*(z) - 2 \left[1 - (1 \pm z^2)^{1/2} \right]^{1/3}}{\left[1 \pm z \right]^{1/2}}$$

$$N^*(z) = \left[1 \pm z^2 \right]^{-1} \cdot \left\{ \left[1 \pm z^2 \right]^{1/2} \frac{\left[1 + (1 \pm z^2)^{1/2} \right]^{1/3} + \left[1 - (1 \pm z^2)^{1/2} \right]^{1/3}}{\left[1 + (1 \pm z^2)^{1/2} \right]^{1/3} - \left[1 - (1 \pm z^2)^{1/2} \right]^{1/3}} - 3 \right\} \quad (82)$$

$$d^*(z) = \frac{[1 - (1 \pm z^2)^{1/2}]^{2/3} - [1 + (1 \pm z^2)^{1/2}]^{2/3}}{(1 \pm z^2)^{1/2}}, \quad \tau^*(z) = \left\{ [P^*(z)]^2 \pm z^{2/3} \right\}^{-1},$$

$$\Delta T^*(z) = \frac{\pi}{0,595 C_w(p,x) \beta^{1/3} E^{2/3}} \Delta T(T, p, x, E) = \frac{1}{\mathcal{L}}, \quad (82)$$

где \mathcal{L} задано соотношением (73). Знак плюс в (82) берется для $Y > Y_0$ (z меняется от нуля до плюс бесконечности) и минус для $Y < Y_0$ ($0 \leq z \leq 1$). Для наглядности графической интерпретации, приведенной для выражений (76+82) на рис. I, область $0 \leq z \leq 1$ заменена на $-1 \leq z \leq 0$, а область (7) на $-\infty < z \leq -1$. Согласно (71), параметр z характеризует температурную зависимость физических характеристик кристалла, однако иногда представляется полезным подобное рассмотрение в зависимости от величины внешнего электрического поля. Подобное рассмотрение может быть осуществлено путем введения параметра

$$\frac{E^2}{16 \beta^2} = \alpha^2 \left[\frac{2\pi(T-T_0)}{3\beta C_w(p,x)} \right]^3 \cdot \text{Sign}(T-T_0). \quad (83)$$

Для области $Y > Y_0$ получаем:

$$\left\{ \begin{aligned} P^*(\alpha) &= \left[\frac{2\pi(Y-Y_0)}{3\beta C_w} \right]^{-1/2} \cdot P(T, p, x, E) = [\alpha + (\alpha^2 + 1)^{1/2}]^{1/3} + [\alpha - (\alpha^2 + 1)^{1/2}]^{1/3}, \\ \mathcal{E}^*(\alpha) &= \frac{3\beta}{\pi} \left[\frac{3\beta C_w}{2\pi(Y-Y_0)} \right] \mathcal{E}(T, p, x, E) = \frac{[\alpha + (\alpha^2 + 1)^{1/2}]^{1/3} - [\alpha - (\alpha^2 + 1)^{1/2}]^{1/3}}{(\alpha^2 + 1)^{1/2}}, \\ N^*(\alpha) &= 12\beta \left[\frac{2\pi(Y-Y_0)}{3\beta C_w} \right]^{3/2} \cdot N(T, p, x, E) = [\alpha^2 + 1]^{-1} \left\{ [\alpha^2 + 1]^{1/2} \frac{[\alpha + (\alpha^2 + 1)^{1/2}]^{1/3} + [\alpha - (\alpha^2 + 1)^{1/2}]^{1/3}}{[\alpha + (\alpha^2 + 1)^{1/2}]^{1/3} - [\alpha - (\alpha^2 + 1)^{1/2}]^{1/3}} - \alpha \right\}, \\ d^*(\alpha) &= \frac{3\beta C_w(T, x)}{\pi} \left[\frac{2\pi(Y-Y_0)}{3\beta C_w} \right]^{1/2} \cdot d(T, p, x, E) = \frac{[\alpha - (\alpha^2 + 1)^{1/2}]^{1/3} + [\alpha + (\alpha^2 + 1)^{1/2}]^{1/3}}{(\alpha^2 + 1)^{1/2}}, \\ \tau^*(\alpha) &= \beta \beta L \left[\frac{2\pi(Y-Y_0)}{3\beta C_w} \right] \tau(T, p, x, E) = \frac{1}{1 + [P^*(\alpha)]^2}, \end{aligned} \right. \quad (84)$$

$$\Delta T^*(\alpha) = \frac{1.5 \rho c_w(p, \lambda)}{\pi} \left[\frac{2\pi(Y_0 - Y)}{3 \rho c_w} \right] \Delta T(T, p, \lambda, E) = \frac{\alpha}{[\alpha + (\alpha^2 - 1)^{1/2}]^{1/2} + [\alpha - (\alpha^2 - 1)^{1/2}]^{1/2}},$$

где α меняется от нуля до плюс бесконечности. Графическая иллюстрация приведена на рис. 2.

Для области $Y < Y_0$, удовлетворяющей неравенству (II), имеем:

$$P^*(\alpha) = \left[\frac{2\pi(Y_0 - Y)}{3 \rho c_w} \right]^{-1/2} \cdot P(T, p, \lambda, E) = [\alpha + (\alpha^2 - 1)^{1/2}]^{1/2} + [\alpha - (\alpha^2 - 1)^{1/2}]^{1/2},$$

$$\xi^*(\alpha) = \frac{3\beta}{\pi} \left[\frac{3 \rho c_w}{2\pi(Y_0 - Y)} \right] \xi(T, p, \lambda, E) = \frac{[\alpha + (\alpha^2 - 1)^{1/2}]^{1/2} [\alpha - (\alpha^2 - 1)^{1/2}]^{1/2}}{(\alpha^2 - 1)^{1/2}},$$

$$N^*(\alpha) = 12\beta \left[\frac{2\pi(Y_0 - Y)}{3 \rho c_w} \right]^{3/2} N(T, p, \lambda, E) =$$

$$= [\alpha^2 - 1]^{-1} \left\{ [\alpha^2 - 1]^{1/2} \frac{[\alpha + (\alpha^2 - 1)^{1/2}]^{1/2} + [\alpha - (\alpha^2 - 1)^{1/2}]^{1/2}}{[\alpha + (\alpha^2 - 1)^{1/2}]^{1/2} - [\alpha - (\alpha^2 - 1)^{1/2}]^{1/2}} - \alpha \right\}; \quad (85)$$

$$d^*(\alpha) = \frac{3 \rho c_w(T, \lambda)}{\pi} \left[\frac{2\pi(Y_0 - Y)}{3 \rho c_w} \right]^{1/2} d(T, p, \lambda, E) = \frac{[\alpha - (\alpha^2 - 1)^{1/2}]^{1/2} [\alpha + (\alpha^2 - 1)^{1/2}]^{1/2}}{[\alpha^2 - 1]^{1/2}},$$

$$\tau^*(\alpha) = 6\beta L \left[\frac{2\pi(Y_0 - Y)}{3 \rho c_w} \right] \tau(T, p, \lambda, E) = \frac{1}{-1 + [P^*(\alpha)]^2},$$

$$\Delta T^*(\alpha) = \frac{1.5 \rho c_w(p, \lambda)}{\pi} \left[\frac{2\pi(Y_0 - Y)}{3 \rho c_w} \right] \Delta T(T, p, \lambda, E) = \frac{\alpha}{[\alpha + (\alpha^2 - 1)^{1/2}]^{1/2} + [\alpha - (\alpha^2 - 1)^{1/2}]^{1/2}},$$

где ξ изменяется от единицы до плюс бесконечности. Наконец, для области (7) получаем:

$$P^*(\xi) = \left[\frac{2\pi(y_0 - y)}{3\beta C_w} \right]^{-1/2} \cdot P(T, p, x, E) = 2 \cos \frac{1}{3} \arccos \xi,$$

$$\varepsilon^*(\xi) = \frac{3\beta}{\pi} \left[\frac{3\beta C_w}{2\pi(y_0 - y)} \right] \varepsilon(T, p, x, E) = 2 \left[4 \cos^2 \frac{1}{3} \arccos \xi - 1 \right]^{-1},$$

$$N^*(\xi) = 3\beta \left[\frac{2\pi(y_0 - y)}{3\beta C_w} \right]^{3/2} \cdot N(T, p, x, E) = \frac{\sin \frac{2}{3} \arccos \xi}{4 \cos^2 \frac{1}{3} \arccos \xi - 1} [1 - \xi^2]^{-1/2},$$

(86)

$$d^*(\xi) = \frac{3\beta C_w(T, x)}{2\pi} \left[\frac{2\pi(y_0 - y)}{3\beta C_w} \right]^{1/2} \cdot d(T, p, x, E) =$$

$$= \frac{\sin \frac{1}{3} \arccos \xi}{[1 - \xi^2]^{1/2}} - \cos \frac{1}{3} \arccos \xi,$$

$$\tau^*(\xi) = \left\{ -1 + [P^*(\xi)]^2 \right\}^{-1},$$

$$\Delta T^*(\xi) = \frac{0,75\beta C_w(p, x)}{\pi} \left[\frac{2\pi(y_0 - y)}{3\beta C_w} \right] \cdot \Delta T(T, p, x, E) = \frac{\xi}{\cos \frac{1}{3} \arccos \xi},$$

где ξ изменяется от нуля до единицы.

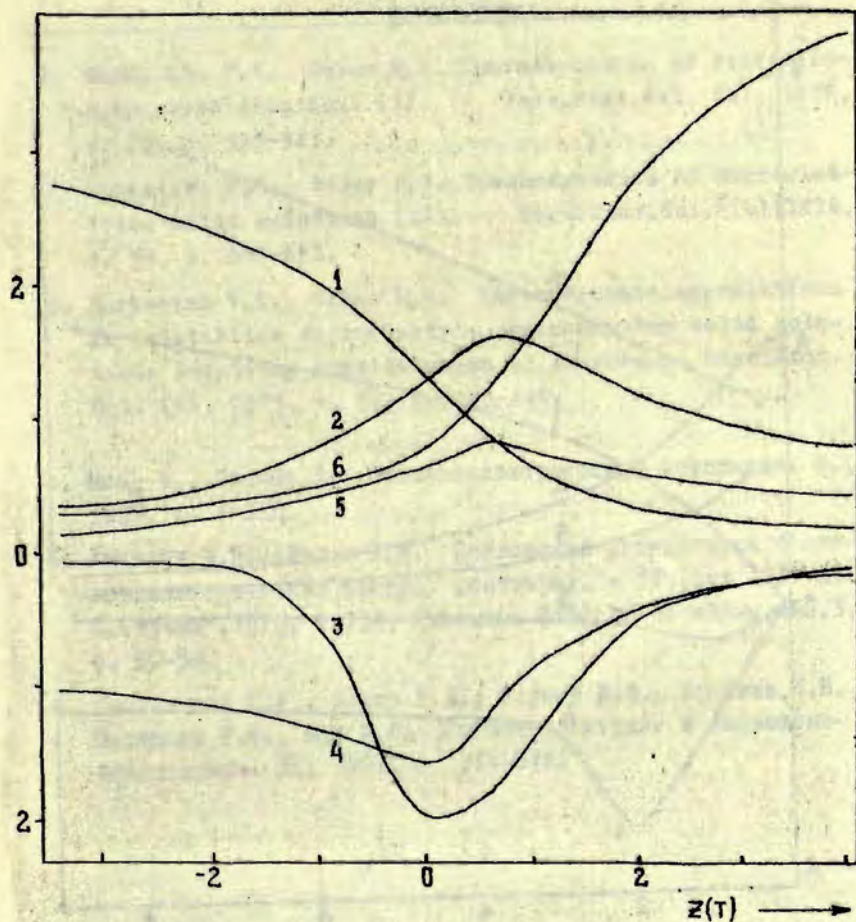


Рис. I. Поведение поляризации (кривая 1), диэлектрической проницаемости (кривая 2), нелинейности (кривая 3), пьезомодуля (кривая 4), времени релаксации (кривая 5) и электрокалорического эффекта (кривая 6) в приведенном виде согласно (76;82) в зависимости от обобщенной температуры z согласно (71).

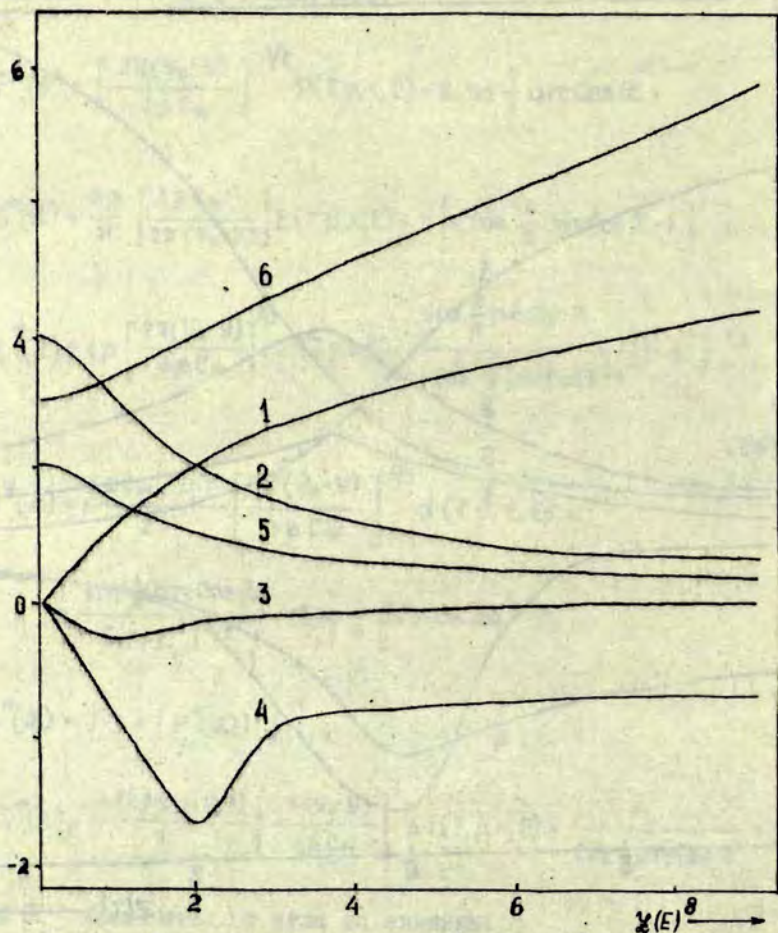


Рис.2. Поведение поляризации (кривая 1), диэлектрической проницаемости (кривая 2), нелинейности (кривая 3), пьезомодуля (кривая 4), времени релаксации (кривая 5) и электрокалорического эффекта (кривая 6) в приведенном виде согласно (84) в зависимости от обобщенного внешнего электрического поля \mathcal{E} согласно (83).

ЛИТЕРАТУРА

1. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamics of ferroelectric solid solutions (I). - Phys.Stat.Sol. (b), 1972, v. 52, p. 335-343.
2. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamics of ferroelectrics solid solutions (II). - Phys.Stat.Sol. (b), 1972, v. 52, p. 683-691.
3. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamic correlations in crystalline ferroelectric semiconductor solid solutions involving consideration of pressure. - Phys.Stat.Sol. (b), 1973, v. 56, p. 435-442.
4. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М., 1965, с. 3-112.
5. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Поглощение ультразвука в сегнетоэлектрических твердых растворах. - "Уч. зап. ЛГУ им. П.Стучки", 1970, т. III, Размытые фазовые переходы, вып. 3, с. 50-56.
6. Смоленский Г.А., Бонов В.А., Исулов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., 1971, с. 314-316.

В.Э.Юркевич, Ролов Б.Н.

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В ОКРЕСТНОСТИ ТОЧКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ВТОРОГО РОДА

В работе /1/ было рассмотрено влияние внешнего электрического поля на физические характеристики сегнетозлектрических твердых растворов, результаты которой могут быть обобщены на случай сегнетополюпроводниковых твердых растворов. Учитывая /2,3/, термодинамический потенциал сегнетополюпроводниковых твердых растворов Φ с учетом гидростатического давления для случая фазовых переходов второго рода (ФП II) можно представить в обычном классическом виде /2/, учитывая, что коэффициенты термодинамического разложения зависят от концентрации примеси x и гидростатического давления p :

$$\Phi(T, p, x, E) = \Phi_0 + A(T, p, x) P^2 + \frac{\beta}{2} P^4 + n(p, x) E_g(p, x) - EP, \quad (1)$$

где $A(T, p, x)$ и β - коэффициенты разложения, T - температура, P - поляризация, $E_g(p, x)$ - ширина запрещенной зоны, $n(p, x)$ - концентрация квазинеравновесных носителей, E - внешнее электрическое поле. Коэффициент β для простоты рассмотрения будем считать постоянной величиной, не зависящей от T , x и p , а $A(T, p, x)$, $n(p, x)$ и $E_g(p, x)$ согласно /3,4/ представляется в виде

$$\left. \begin{aligned} n(p, x) &= n_0 + n_1 x + n_2 px + n_3 p, \\ E_g(p, x) &= E_{g0}(p, x) + (\alpha_0 + \alpha_1 x + \alpha_2 px + \alpha_3 p) P^2, \\ A(T, p, x) &= \alpha_0'(1 + k_1 x + k_2 px + k_3 p)(T - T_0) + A_1 x + A_2 px + A_3 p. \end{aligned} \right\} (2)$$

где T_0 - температура ФП при $E = 0$, $x = 0$, $p = 0$ и $n_0 = 0$.

коэффициенты с индексом 1 и 3 описывают зависимость соответствующего параметра от концентрации примеси и гидростатического давления соответственно, а с индексом 2 - корреляционное взаимовлияние p и x на данный параметр. Величина $\alpha(p, x)$ описывает степень электрон-фононной связи, множитель $(1 + k_1 x + k_2 px + k_3 p)$ - зависимость постоянной Кюри-Вейсса от p и x , а A_1 , A_2 и A_3 - сдвиг температуры ФП под влиянием p и x при отсутствии электронной подсистемы.

Соотношения (2) позволяют привести термодинамический потенциал (1) к виду

$$\Phi(T, p, x, E) = \Phi_0 + \alpha(T, p, x) p^2 + \frac{\beta}{2} p^4 - E p, \quad (3)$$

где

$$\alpha(T, p, x) = \alpha_0^* + \alpha_1 x + \alpha_2 px + \alpha_3 p, \quad (4)$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha_0^* &= \alpha_0' (1 + k_1 x + k_2 px + k_3 p) (T - T_0) + \alpha_0 n_0, \\ \alpha_1 &= \alpha_0 n_1 + \alpha_1 n_0 + A_1, \\ \alpha_2 &= \alpha_0 n_2 + \alpha_1 n_3 + \alpha_2 n_0 + \alpha_3 n_1 + A_2, \\ \alpha_3 &= n_0 \alpha_3 + n_3 \alpha_0 + A_3. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Вводя обобщенные постоянные Кюри-Вейсса C_w [3,4]

$$\left. \begin{aligned} C_w(p, x) &= \frac{2\pi}{\alpha_0' (1 + k_1 x + k_2 px + k_3 p)}, \\ C_w(T, x) &= \frac{2\pi}{\alpha_0' (T - T_0) (k_2 x + k_3) + \alpha_2 x + \alpha_3}, \\ C_w(T, p) &= \frac{2\pi}{\alpha_0' (T - T_0) (k_2 p + k_1) + \alpha_2 p + \alpha_1} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

из условия $\alpha(T, p, x) = 0$ в точке ФП в случае $E = 0$ легко определить температуру ФП кристалла ($p \neq 0$, $x \neq 0$), гидростатическое давление ($x \neq 0$, $T \neq T_0$) и концентрацию примеси ($T \neq T_0$, $p \neq 0$), при которых происходит ФП:

$$\left. \begin{aligned} T_o(p, x) &= T_o - \frac{C_w(p, x)}{2\pi} (\alpha_o n_o + \alpha_1 x + \alpha_2 px + \alpha_3 p), \\ p_o(T, x) &= \frac{C_w(T, x)}{2\pi} [\alpha'_o (T_o - T)(1 + \kappa_1 x) - \alpha_1 x - \alpha_o n_o], \\ x_o(T, p) &= \frac{C_w(T, p)}{2\pi} [\alpha'_o (T_o - T)(1 + \kappa_2 p) - \alpha_2 p - \alpha_o n_o]. \end{aligned} \right\} (7)$$

Это позволяет коэффициент $\alpha(T, p, x)$ символически представить в виде

$$\alpha(T, p, x) = \frac{2\pi}{C_w} (y - y_o), \quad (8)$$

где C_w - одна из постоянных Кюри-Вейсса (6), а $y = T, p, x$.

Из условия устойчивости термодинамического потенциала (3) получаем уравнение

$$\beta P^3 + \alpha(T, p, x) P = \frac{E}{2}, \quad (9)$$

которое имеет три возможных решения в зависимости от рассматриваемой области y .

1) Для области y , когда

$$E^2 < \frac{2}{\beta} \left[\frac{4\pi}{3C_w} (y_o - y) \right]^3 = - \frac{16\alpha^3(T, p, x)}{27\beta} \quad (10)$$

поляризация, диэлектрическая проницаемость $\epsilon(T, p, x, E)$, нелинейность $N(T, p, x, E)$, пьезомодуль $d(T, p, x, E)$, скачок теплоемкости $\Delta C(T, p, x, E)$, а также электрокалорический эффект, т.е. изменение температуры кристалла под влиянием внешнего электрического поля при адиабатических условиях, $\Delta T(T, p, x, E)$ могут быть представлены следующим образом:

$$\left\{ \begin{aligned} P(T, p, x, E) &= P(T, p, x) \cdot F_p^E(T, p, x), \\ P(T, p, x) &= \sqrt{\frac{2\pi}{\beta C_w} (y_o - y)} = \sqrt{-\frac{\alpha(T, p, x)}{\beta}}, \\ F_p^E(T, p, x) &= \frac{2}{\sqrt{3}} \cos \frac{1}{3} \arccos \frac{E}{4} \sqrt{\beta \left[\frac{3C_w}{2\pi(y_o - y)} \right]^3} = \frac{2}{\sqrt{3}} \cos \frac{1}{3} \arccos \frac{E}{4} \sqrt{-\frac{27\beta}{\alpha^3(T, p, x)}} \end{aligned} \right. \quad (11)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \varepsilon(T, p, x, E) &= \varepsilon(T, p, x) \cdot F_{\varepsilon}^E(T, p, x), \\ \varepsilon(T, p, x) &= \frac{C_w}{2(y_0 - y)}, \\ F_{\varepsilon}^E(T, p, x) &= \frac{2}{4 \cos \frac{2}{3} \arccos \frac{E}{4} \sqrt{\beta \left[\frac{3 C_w}{2 \pi (y_0 - y)} \right]^3 - 1}} = \frac{2}{4 \cos \frac{2}{3} \arccos \frac{E}{4} \sqrt{-\frac{27 \beta}{\alpha^3(T, p, x)} - 1}}; \end{aligned} \right. \quad (12)$$

$$\left\{ \begin{aligned} N(T, p, x, E) &= - \frac{\sin \frac{2}{3} \arccos \frac{E}{4} \sqrt{-\frac{27 \beta}{\alpha^3(T, p, x)}}}{3 \beta \left[4 \cos \frac{2}{3} \arccos \frac{E}{4} \sqrt{-\frac{27 \beta}{\alpha^3(T, p, x)}} - 1 \right]} \cdot \frac{1}{\sqrt{-A}}, \\ N(T, p, x) &= \frac{1}{\varepsilon(T, p, x)} \frac{d\varepsilon(T, p, x)}{dE}, \\ A &= \frac{E^2}{16 \beta^2} + \left[\frac{2 \pi (y_0 - y)}{3 \beta C_w} \right]^3 = \frac{E^2}{16 \beta^2} + \frac{\alpha^3(T, p, x)}{27 \beta^3}; \end{aligned} \right. \quad (13)$$

$$d(T, p, x, E) = \frac{2 \pi}{3 \beta C_w(T, x)} \sqrt{\frac{3 \beta C_w}{2 \pi (y_0 - y)}} \left\{ \frac{\frac{E}{4 \beta} \sin \frac{1}{3} \arccos \sqrt{-\frac{27 \beta}{\alpha^3(T, p, x)}} \cdot \frac{E}{4}}{\sqrt{-A}} - \cos \frac{1}{3} \arccos \frac{E}{4} \sqrt{-\frac{27 \beta}{\alpha^3(T, p, x)}} \right\}, \quad (14)$$

$$\Delta C(T, p, x, E) = - \frac{8 \pi^2 T}{3 \beta C_w^2(p, x)} \cos \frac{1}{3} \arccos \frac{E}{4} \sqrt{-\frac{27 \beta}{\alpha^3(T, p, x)}} \times \left\{ \frac{\frac{E}{4 \beta} \sin \frac{1}{3} \arccos \frac{E}{4 \beta} \sqrt{-\frac{27 \beta}{\alpha^3(T, p, x)}}}{\sqrt{-A}} - \cos \frac{1}{3} \arccos \frac{E}{4} \sqrt{-\frac{27 \beta}{\alpha^3(T, p, x)}} \right\}, \quad (15)$$

$$\Delta T(T, p, x, E) = \frac{0,298}{\pi 2^{1/3} \cos \frac{1}{3} \arccos \frac{1}{2}} \beta^{1/3} E^{2/3} C_w(p, x), \quad (16)$$

где $1 \leq Z < \infty$ введено для удобства описания и связывает величину электрического поля и T кристалла

$$\left[\frac{2\pi(T-T_0)}{3\beta C_w(p,x)} \right]^3 = Z^2 \cdot \frac{E^2}{16\beta^2} \cdot \text{Sign}(T-T_0). \quad (17)$$

2) Для области У, когда

$$E^2 > \frac{2}{\beta} \left[\frac{4\pi}{3C_w} (y_0 - y) \right]^3 = - \frac{16\alpha^3(T,p,x)}{27\beta} \quad (18)$$

вышеперечисленные величины имеют вид:

$$\begin{aligned} P(T,p,x,E) &= \sqrt[3]{\frac{E}{4\beta} + \sqrt{A}} + \sqrt[3]{\frac{E}{4\beta} - \sqrt{A}}, \\ \varepsilon(T,p,x,E) &= \frac{\pi}{3\beta\sqrt{A}} \left\{ \sqrt[3]{\frac{E}{4\beta} + \sqrt{A}} + \sqrt[3]{\frac{E}{4\beta} - \sqrt{A}} \right\}, \\ N(T,p,x,E) &= \frac{1}{12A\beta} \left\{ \sqrt{A} \frac{\left[\frac{E}{4\beta} + \sqrt{A} \right]^{1/3} + \left[\frac{E}{4\beta} - \sqrt{A} \right]^{1/3}}{\left[\frac{E}{4\beta} + \sqrt{A} \right]^{1/3} - \left[\frac{E}{4\beta} - \sqrt{A} \right]^{1/3}} - \frac{3E}{4\beta} \right\}, \\ d(T,p,x,E) &= \frac{\pi}{3\beta C_w(T,x)} \cdot \frac{\left[\frac{E}{4\beta} - \sqrt{A} \right]^{2/3} - \left[\frac{E}{4\beta} + \sqrt{A} \right]^{2/3}}{\sqrt{A}}, \\ \Delta C(T,p,x,E) &= \frac{4\pi^2 T}{3\beta C_w^2(p,x)} \left\{ 2 - \frac{2\pi(T-T_0)}{3\beta C_w(p,x)} \cdot \frac{\left[\frac{E}{4\beta} + \sqrt{A} \right]^{1/3} - \left[\frac{E}{4\beta} - \sqrt{A} \right]^{1/3}}{\sqrt{A}} \right\}, \\ \Delta T(T,p,x,E) &= \frac{0,595}{\pi \alpha} \beta^{1/3} E^{2/3} C_w(p,x), \\ \mathcal{L} &= \left[1 + (1 + Z^2 \text{Sign}(T-T_0))^{1/2} \right]^{1/3} + \left[1 - (1 + Z^2 \text{Sign}(T-T_0))^{1/2} \right]^{1/3} \end{aligned} \quad (19)$$

где Z определено согласно (17).

3) На границе областей (10) и (18), т.е. когда

$$E^2 = \frac{2}{\beta} \left[\frac{4\pi(y_0 - y)}{3c_w} \right]^3 \quad (20)$$

получаем:

$$\left. \begin{aligned} P(T, p, x, E) &= 2 \sqrt[3]{\frac{E}{4\beta}}, \\ \mathcal{E}(T, p, x, E) &= \frac{4\pi}{9\beta} \sqrt[3]{2 \frac{\beta^2}{E^2}}, \\ N(T, p, x, E) &= -\left(\frac{2}{3}\right)^3 E^{-1}, \\ d(T, p, x, E) &= -\frac{0,705\pi}{\beta^{2/3} c_w(T, x)} E^{-1/3}, \\ \Delta C(T, p, x, E) &= \frac{16\pi^2}{9\beta^2 \rho_w^2(p, x)} \left[T_0 + \frac{3\beta c_w(p, x)}{2\pi} \left(\frac{E}{4\beta}\right)^{2/3} \right], \\ \Delta T(T, p, x, E) &= \frac{0,298}{\pi} \beta^{1/3} E^{2/3} c_w(p, x). \end{aligned} \right\} (21)$$

Учитывая полученные выше аналитические соотношения, время релаксации и коэффициент поглощения ультразвука (предполагается релаксационный характер поведения параметра упорядочения) можно представить в виде

$$\left. \begin{aligned} \Delta S(T, p, x, E) &= -\frac{2\pi}{c_w(p, x)} P^2(T, p, x, E), \\ \tau(T, p, x, E) &= (6\beta L)^{-1} \left[\frac{2\pi(y - y_0)}{3\beta c_w} + P^2(T, p, x, E) \right]^{-1}, \\ K(T, p, x, E) &= 2l \alpha^2 \left(\frac{\rho}{s}\right)^{1/2} P^2(T, p, x, E) \frac{\omega^2 \tau^2(T, p, x, E)}{1 + \omega^2 \tau^2(T, p, x, E)}, \end{aligned} \right\} (22)$$

где L - кинетический коэффициент, не имеющий особенностей в области ФП, ω - частота ультразвука, а $P(T, p, x, E)$ в зависимости от области U представляется соотношениями (11), (19) или (21), ρ - плотность кристалла, s - упругая по-

давливать, α - коэффициент электрострикции.

Из полученных выше аналитических соотношений видно, что наложение внешнего электрического поля автоматически отменяет определение точки ОП при $E = 0$, так как не происходит скачкообразного изменения симметрии кристалла, а сам ОП размыт и происходит в достаточно широком интервале параметра U . Это вызывает необходимость иначе определить точку ОП, а точнее наиболее характерную точку, описывающую поведение рассматриваемой кривой. Для кривой параметра упорядочения (поляризации) такой может быть выбрана точка перегиба этой кривой. Аналогично для кривых $\epsilon(T, p, x, E)$, $N(T, p, x, E)$, $d(T, p, x, E)$ и $\tau(T, p, x, E)$ рассматривается точка экстремального значения данной кривой. В общем случае такая характерная точка может быть представлена в виде

$$U_i^* = U_0 + \frac{\eta_i}{\pi} C_w \beta^{1/3} E^{2/3}, \quad (23)$$

где η_i - числовой коэффициент i -й кривой. Имеем

$$\eta_p = 0.430, \eta_e = \eta_\tau = 0.375, \eta_N = 0.020, \eta_d = 0. \quad (24)$$

Значения, принимаемые каждой из вышеперечисленных кривых в точке (23) представляются следующими выражениями

$$\left. \begin{aligned} P(U_p^*) &= 0.73 \sqrt{\frac{E}{\beta}}, N(U_N^*) = -0.84 E^{-1}, \epsilon(U_e^*) = \frac{4\pi}{3} \beta^{-4/3} E^{-2/3}, \\ d(U_d^*) &= -0.84 E^{-1/3} \beta^{-2/3} C_w^{-1}(T, x), \tau(U_\tau^*) = \frac{0.335}{L} \beta^{-1/3} E^{-2/3}. \end{aligned} \right\} (25)$$

Для интегральной характеристики кривых, имеющих в точке (25) экстремальное значение, на условия

$$\frac{1}{2} A^i(U_i^*) = A(T, p, x, E) \quad (26)$$

полуширину кривой A^i можно представить в виде

$$\Delta U^i = \Delta U_-^i + \Delta U_+^i = \frac{\eta_i}{\pi} C_w \beta^{1/3} E^{2/3} + \frac{\eta_i^*}{\pi} C_w \beta^{1/3} E^{2/3}, \quad (27)$$

где каждое из слагаемых (27) определяет полуширину рас-

сма триваемой кривой справа и слева от Y_i^* , а η_i^- и η_i^+ - численные коэффициенты i -й кривой, равные

$$\eta_{\varepsilon}^- = 0.783, \eta_{\varepsilon}^+ = 1.074, \eta_N^- = 0.57, \eta_N^+ = 0.63, \quad (28)$$

$$\eta_d^- = 2.631, \eta_d^+ = 0.654, \eta_{\tau}^- = 0.783, \eta_{\tau}^+ = 1.074.$$

Наконец, следует отметить, что кривая $\varepsilon(T, p, x, E)$, $N(T, p, x, E)$, $d(T, p, x, E)$ и $\Delta C(T, p, x, E)$ для $Y > Y_0$ при

$$E_i^* = \mu_i \beta \left[\frac{2\pi(y-y_0)}{3\beta C_w} \right]^{3/2}, \quad (29)$$

где μ_i - численные коэффициенты, равные

$$\mu_{\varepsilon} = 2.862, \mu_N = 3.77, \mu_d = 8, \mu_{\Delta C} = 2.862 \quad (30)$$

имеют в зависимости от E точку перегиба либо принимают экстремальное значение и могут быть выражены в виде

$$\begin{aligned} \varepsilon(E_{\varepsilon}^*) &= \frac{0,32\pi}{\beta} \frac{C_w}{y-y_0}, \quad N(E_N^*) = -\frac{0,11}{\beta} \left[\frac{3\beta C_w}{2\pi(y-y_0)} \right]^{3/2}, \\ d(E_d^*) &= -\frac{\pi}{3\beta C_w} \left[\frac{3\beta C_w}{2\pi(y-y_0)} \right]^{1/2}, \quad \Delta C(E_{\Delta C}^*) = \frac{0,08\pi^2}{\beta C_w^2(p,x)} T. \end{aligned} \quad (31)$$

Необходимо отметить, что для случая $\Delta C(T, p, x, E)$ в соотношении (29) $Y \equiv T$, а $C_w \equiv C_w(p, x)$.

Подобно (27), для кривых $N(T, p, x, E)$ и $d(T, p, x, E)$ можно ввести полуширину в виде

$$\Delta E^i = \Delta E_-^i + \Delta E_+^i = \mu_-^i \beta \left[\frac{2\pi(y-y_0)}{3\beta C_w} \right]^{3/2} + \mu_+^i \beta \left[\frac{2\pi(y-y_0)}{3\beta C_w} \right]^{3/2}, \quad (32)$$

где постоянные коэффициенты μ_-^i и μ_+^i равны

$$\mu_-^N = 2.65, \mu_+^N = 9.47, \mu_-^d = 1.64, \mu_+^d = 128. \quad (33)$$

Кривая поглощения ультразвука имеет экстремум в точке Y_N^* , определяемой уравнением

$$P^4(T, p, x, E) = \left[\frac{2\pi(y_k^* - y_0)}{3\beta C_w} \right]^2 + \left(\frac{\omega}{6\beta L} \right)^2, \quad (34)$$

откуда видно влияние частоты ультразвука на точку экстремума. Коэффициент поглощения ультразвука в данной точке представляется в виде

$$K(y_k^*) = \frac{\alpha^2 \left(\frac{\rho}{s}\right)^{1/2} \left[\frac{\omega}{6\rho}\right]^2 \left[\frac{2\pi(y_k^* - y_0)}{3\rho c_w} + \rho^2(y_k^*)\right]^{-1}}{\quad} \quad (35)$$

На основе (23)+(33) можно получить ряд полезных соотношений. Имеем

$$\left\{ \begin{aligned} \varepsilon(y_\varepsilon^*) \cdot \rho^2(y_\varepsilon^*) &= \frac{4\pi}{3\rho}, \\ \varepsilon(y_\varepsilon^*) \cdot \Delta y^\varepsilon &= \varepsilon(y_\varepsilon^*) [\Delta y_-^\varepsilon + \Delta y_+^\varepsilon] = (1,04 + 1,44) C_w = 2,48 C_w, \\ \frac{\rho(y_\varepsilon^*)}{\varepsilon(y_\varepsilon^*)} &= \frac{3}{4\pi} E, \quad \frac{\varepsilon_{E=0}(y_\varepsilon^*)}{\varepsilon(y_\varepsilon^*)} = 2, \\ N(E_N^*) \Delta E^N &= N(E_N^*) [\Delta E_-^N + \Delta E_+^N] = -(0,292 + 1,042) = -1,334, \\ N^{2/3}(y_N^*) \Delta y^N &= N^{2/3}(y_N^*) [\Delta y_-^N + \Delta y_+^N] = -\frac{\beta^{1/3} C_w}{\pi} (0,507 + 0,561) = -1,068 \frac{\beta^{1/3} C_w}{\pi}, \\ \varepsilon^3(y_\varepsilon^*) E^2 &= \frac{64\pi^3}{27\rho}, \quad (y_\varepsilon^* - y_0) \cdot \varepsilon(y_\varepsilon^*) = 0,5 C_w, \\ \varepsilon^3(E_\varepsilon^*) (E_\varepsilon^*) &= \frac{0,08}{\rho^4} \pi^6, \quad E_N^* \cdot N(E_N^*) = -0,41, \\ (E_\varepsilon^*)^2 \cdot \varepsilon^{-1}(E_\varepsilon^*) &= \frac{7,5\pi^2}{C_w^2} (y - y_0)^4, \\ (y_N^* - y) \cdot N^{2/3}(y_N^*) &= -\frac{0,018}{\pi} \beta^{1/3} C_w, \quad d^3(E_d^*) \cdot E_d^* = -\frac{8\pi^3}{27\rho^2 C_w^3}, \\ d^2(y_d^*) \Delta y^d &= d^2(y_d^*) [\Delta y_-^d + \Delta y_+^d] = \frac{1,856 + 0,462}{\pi \beta C_w(T, x)} = \frac{2,318}{\pi \beta C_w(T, x)}, \\ \tau(y_\tau^*) \cdot \Delta y^\tau &= \tau(y_\tau^*) [\Delta y_-^\tau + \Delta y_+^\tau] = \frac{C_w}{\pi L} (0,272 + 0,360) = 0,632 \frac{C_w}{\pi L}, \\ (y_\tau^* - y_0) \cdot \tau(y_\tau^*) &= \frac{0,126}{\pi L} C_w. \end{aligned} \right. \quad (36)$$

Изменение ширины запрещенной зоны в зависимости от Y в рамках предлагаемой теории существенным образом зависит от величины внешнего электрического поля. Учитывая (2), для области Y , удовлетворяющих неравенству (10), имеем

$$\Delta E_g^E(T, p, x, E) = \Delta E_g(T, p, x, E) - \Delta E_g(T, p, x, 0) = \frac{2\pi(y_0 - y) \alpha(p, x)}{\beta c_w} \left[\frac{4}{3} \cos^2 \frac{1}{3} \arccos \frac{E}{4} \sqrt{\frac{27\beta}{\alpha^2} - 1} \right] \quad (37)$$

или, раскладывая (37) в окрестности точки $E = 0$ и ограничиваясь линейным приближением, получаем

$$\ln \left(\frac{1}{\Delta E_g^E} \right) = \text{Const} + \frac{1}{2} \ln(y_0 - y), \quad (38)$$

что совпадает с результатами [3, 5]. Следовательно, соотношение (38) является приближенным выражением (37) при малых значениях внешнего электрического поля.

Для области Y , удовлетворяющих неравенству (18) имеем

$$\Delta E_g^E(T, p, x, E) = \left[\left(\frac{E}{4\beta} + \sqrt{A} \right)^{2/3} + \left(\frac{E}{4\beta} - \sqrt{A} \right)^{2/3} - \frac{2\pi(y - y_0)}{3\beta c_w} k \right] \cdot \alpha(p, x) \quad (39)$$

$k = 2$ при $Y > Y_0$, $k = -1$ при $Y < Y_0$.

где A - задано соотношением (13).

Параметр z , характеризующий приведенную температуру (17), позволяет представить поведение физических характеристик кристалла в окрестности ФПІІ в приведенном виде. Так, например, для области (10) поляризация может быть представлена в виде

$$P^*(z) = \left[\frac{E}{4\beta} \right]^{-1/3} \cdot P(T, p, x, E) = 2z^{1/3} \cos \frac{1}{3} \arccos \frac{1}{z}, \quad (40)$$

где z изменяется от единицы до бесконечности. Для области (18) имеем

$$P^*(z) = \left[1 + (1 \pm z^2)^{1/2} \right]^{1/3} + \left[1 - (1 \pm z^2)^{1/2} \right]^{1/3}, \quad (41)$$

где знак плюс берется для $Y > Y_0$ ($0 \leq z < +\infty$), минус для $Y < Y_0$ ($0 \leq z \leq 1$).

Однако часто представляется полезным рассмотрение того или иного свойства кристалла в зависимости от величины внешнего электрического поля. Подобное рассмотрение может быть осуществлено путем введения параметра

$$\frac{E^2}{16\beta^2} = \tilde{\alpha}^2 \left[\frac{2\pi(T-T_0)}{3\beta c_w(p,x)} \right]^3 \cdot \text{Sign}(T-T_0). \quad (42)$$

Соотношение (42) позволяет представить величину поляризации сегнетополупроводниковых твердых растворов для $Y > Y_0$ в виде

$$P^*(\tilde{\alpha}) = \left[\frac{2\pi(Y-Y_0)}{3\beta c_w} \right]^{-1/2} \cdot P(T,p,x,E) = [\tilde{\alpha} + (\tilde{\alpha}^2 + 1)^{1/2}]^{1/3} + [\tilde{\alpha} - (\tilde{\alpha}^2 + 1)^{1/2}]^{1/3}, \quad (43)$$

где $\tilde{\alpha}$ меняется от нуля до плюс бесконечности. Для области $Y < Y_0$, удовлетворяющей (18), имеем

$$P^*(\tilde{\alpha}) = \left[\frac{2\pi(Y_0 - Y)}{3\beta c_w} \right]^{-1/2} \cdot P(T,p,x,E) = [\tilde{\alpha} + (\tilde{\alpha}^2 - 1)^{1/2}]^{1/3} + [\tilde{\alpha} - (\tilde{\alpha}^2 - 1)^{1/2}]^{1/3}, \quad (44)$$

где $\tilde{\alpha}$ изменяется от единицы до плюс бесконечности. Наконец, для области (10) получаем

$$P^*(\tilde{\alpha}) = \left[\frac{2\pi(Y_0 - Y)}{3\beta c_w} \right]^{-1/2} \cdot P(T,p,x,E) = 2 \cos \frac{1}{3} \arccos \tilde{\alpha}, \quad (45)$$

где $\tilde{\alpha}$ изменяется от нуля до плюс бесконечности.

Подобным образом могут быть представлено поведение диэлектрической проницаемости

$$\left. \begin{aligned} \epsilon^*(z) &= \left(\frac{3\beta}{\pi} \right) \cdot \left(\frac{E}{4\beta} \right)^{2/3} \cdot \epsilon(T,p,x,E) = 2 \cdot z^{-2/3} \cdot \left[4 \cos^2 \frac{1}{3} \arccos \frac{1}{z} - 1 \right], \\ \epsilon^*(z) &= [1 + (1 \pm z^2)^{1/2}]^{1/3} - [1 - (1 \pm z^2)^{1/2}]^{1/3}, \\ \epsilon^*(\tilde{\alpha}) &= \left(\frac{3\beta}{\pi} \right) \cdot \left[\frac{3\beta c_w}{2\pi(Y-Y_0)} \right] \cdot \epsilon(T,p,x,E) = \frac{[\tilde{\alpha} + (1 + \tilde{\alpha}^2)^{1/2}]^{1/3} - [\tilde{\alpha} - (1 + \tilde{\alpha}^2)^{1/2}]^{1/3}}{(1 + \tilde{\alpha}^2)^{1/2}}, \\ \epsilon^*(\tilde{\alpha}) &= \left(\frac{3\beta}{\pi} \right) \cdot \left[\frac{3\beta c_w}{2\pi(Y_0 - Y)} \right] \cdot \epsilon(T,p,x,E) = \frac{[\tilde{\alpha} + (\tilde{\alpha}^2 - 1)^{1/2}]^{1/3} - [\tilde{\alpha} - (\tilde{\alpha}^2 - 1)^{1/2}]^{1/3}}{(\tilde{\alpha}^2 - 1)}, \\ \epsilon^*(\tilde{\alpha}) &= \left(\frac{3\beta}{\pi} \right) \cdot \left[\frac{3\beta c_w}{2\pi(Y_0 - Y)} \right] \cdot \epsilon(T,p,x,E) = 2 \cdot \left[4 \cos^2 \frac{1}{3} \arccos \tilde{\alpha} - 1 \right]^{-1}. \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

нелинейности

$$N^*(z) = 3EN(T, p, x, E) = -\sin \frac{2}{3} \arccos \frac{1}{z} \left[4 \cos^2 \frac{1}{3} \arccos \frac{1}{z} - 1 \right]^{-1/2} \cdot (z^2 - 1)^{-1/2},$$

$$N^*(z) = (1 \pm z^2)^{-1} \left\{ (1 \pm z^2)^{1/2} \frac{[1 + (1 \pm z^2)^{1/2}]^{1/3} + [1 - (1 \pm z^2)^{1/2}]^{1/3}}{[1 + (1 \pm z^2)^{1/2}]^{1/3} - [1 - (1 \pm z^2)^{1/2}]^{1/3}} - \delta \right\},$$

$$N^*(z) = 12\beta \left[\frac{2\pi(y-y_0)}{3\beta c_w} \right]^{3/2} \cdot N(T, p, x, E) = (z^2 + 1)^{-1} \left\{ (z^2 + 1)^{1/2} \frac{[z + (z^2 + 1)^{1/2}]^{1/3} + [z - (z^2 + 1)^{1/2}]^{1/3}}{[z + (z^2 + 1)^{1/2}]^{1/3} - [z - (z^2 + 1)^{1/2}]^{1/3}} - z \right\}, \quad (47)$$

$$N^*(z) = 12\beta \left[\frac{2\pi(y_0 - y)}{3\beta c_w} \right]^{3/2} \cdot N(T, p, x, E) = (z^2 - 1)^{-1} \left\{ (z^2 - 1)^{1/2} \frac{[z + (z^2 - 1)^{1/2}]^{1/3} + [z - (z^2 - 1)^{1/2}]^{1/3}}{[z + (z^2 - 1)^{1/2}]^{1/3} - [z - (z^2 - 1)^{1/2}]^{1/3}} - z \right\},$$

$$N^*(z) = 3\beta \left[\frac{2\pi(y_0 - y)}{3\beta c_w} \right]^{3/2} \cdot N(T, p, x, E) = \frac{\sin \frac{2}{3} \arccos z}{4 \cos^2 \frac{1}{3} \arccos z - 1} (1 - z^2)^{-1/2},$$

пьезомодуля

$$d^*(z) = \frac{3\beta c_w(T, x)}{\pi} \left(\frac{E}{4\beta} \right)^{1/3} \cdot d(T, p, x, E) = 2z^{-1/3} \left\{ \sin \frac{1}{3} \arccos \frac{1}{z} \left[z^2 - 1 \right]^{-1/2} - \cos \frac{1}{3} \arccos \frac{1}{z} \right\},$$

$$d^*(z) = \frac{[1 - (1 \pm z^2)^{1/2}]^{2/3} [1 + (1 \pm z^2)^{1/2}]^{2/3}}{(1 \pm z^2)^{1/2}},$$

$$d^*(z) = \frac{3\beta c_w(T, x)}{\pi} \left[\frac{2\pi(y-y_0)}{3\beta c_w} \right]^{1/2} \cdot d(T, p, x, E) = \frac{[z - (z^2 + 1)^{1/2}]^{2/3} [z + (z^2 + 1)^{1/2}]^{2/3}}{(z^2 + 1)^{1/2}}, \quad (48)$$

$$d^*(z) = \frac{3\beta c_w(T, x)}{\pi} \left[\frac{2\pi(y_0 - y)}{3\beta c_w} \right]^{1/2} \cdot d(T, p, x, E) = \frac{[z - (z^2 - 1)^{1/2}]^{2/3} [z + (z^2 - 1)^{1/2}]^{2/3}}{(z^2 - 1)^{1/2}},$$

$$d^*(z) = \frac{3\beta c_w(T, x)}{2\pi} \left[\frac{2\pi(y_0 - y)}{3\beta c_w} \right]^{1/2} \cdot d(T, p, x, E) = \sin \frac{1}{3} \arccos z \left[1 - z^2 \right]^{-1/2} - \cos \frac{1}{3} \arccos z;$$

электротеплового эффекта

$$\Delta T^*(z) = \frac{\pi \cdot \Delta T(T, p, x, E)}{0,298 \cdot c_w(p, x) \beta^{1/3} E^{2/3}} = z^{-1/3} \cdot \cos^{-1} \frac{1}{3} \arccos \frac{1}{z},$$

$$\Delta T^*(z) = \frac{\pi \cdot \Delta T(T, p, x, E)}{0,595 \cdot c_w(p, x) \cdot \beta^{1/3} \cdot E^{2/3}} = [1 + (1 \pm z^2)^{1/2}]^{1/3} + [1 - (1 \pm z^2)^{1/2}]^{1/3},$$

(49)

$$\tau^*(z) = \frac{1,5 \beta c_w(p, x)}{\pi} \left[\frac{2\pi(y - y_0)}{3\beta c_w} \right] \cdot \Delta T(T, p, x, E) = \frac{z}{[z + (z^2 + 1)^{1/2}]^{1/3} + [z - (z^2 + 1)^{1/2}]^{1/3}},$$

$$\Delta T^*(z) = \frac{1,5 \beta c_w(p, x)}{\pi} \left[\frac{2\pi(y_0 - y)}{3\beta c_w} \right] \Delta T(T, p, x, E) = \frac{z}{[z + (z^2 + 1)^{1/2}]^{1/3} + [z - (z^2 + 1)^{1/2}]^{1/3}},$$

$$\Delta T^*(z) = \frac{0,75 \beta c_w(p, x)}{\pi} \left[\frac{2\pi(y_0 - y)}{3\beta c_w} \right] \Delta T(T, p, x, E) = \cos^{-1} \frac{1}{3} \arccos z \quad z;$$

а также времени релаксации

$$\tau^*(z) = 6 \beta L \cdot \left[\frac{E}{4\beta} \right]^{2/3} \cdot \tau(T, p, x, E) = \left\{ [P^*(z)]^2 - z^{2/3} \right\}^{-1},$$

$$\tau^*(z) = 6 \beta L \cdot \left[\frac{E}{4\beta} \right]^{2/3} \cdot \tau(T, p, x, E) = \left\{ [P^*(z)]^2 \pm z^{2/3} \right\}^{-1},$$

$$\tau^*(z) = 6 \beta L \cdot \left[\frac{2\pi(y - y_0)}{3\beta c_w} \right] \cdot \tau(T, p, x, E) = \frac{1}{1 + [P^*(z)]^2},$$

$$\tau^*(z) = 6 \beta L \cdot \left[\frac{2\pi(y_0 - y)}{3\beta c_w} \right] \cdot \tau(T, p, x, E) = \left\{ [P^*(z)]^2 - 1 \right\}^{-1},$$

$$\tau^*(z) = 6 \beta L \cdot \left[\frac{2\pi(y_0 - y)}{3\beta c_w} \right] \cdot \tau(T, p, x, E) = \frac{1}{[P^*(z)]^2 - 1}$$

(50)

ЛИТЕРАТУРА

1. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Влияние электрического поля на физические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов в окрестности точки фазового перехода второго рода. - См. настоящий сборник, с.95-113.
2. Фридкин В.М. Некоторые эффекты, обусловленные электрон-фононным взаимодействием при фазовом переходе в сегнетоэлектрике-полупроводнике. - Письма в ЖЭТФ, 1966, т.3, с. 252-255.
3. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamics of ferroelectric solid solutions (I). - Phys. Stat. Sol.(b), 1972, v. 52, p. 335-343.
4. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamic correlations in crystalline ferroelectric semiconductor solid solutions involving consideration of pressure. - Phys.Stat. Sol. (b), 1973, v. 56, p. 435-442.
5. Герзанич Е.И., Фридкин В.М. Оптическое наблюдение фазового перехода в SbS_3 вблизи критической точки Кюри. - Письма в редакцию ЖЭТФ, 1968, т. 8, с. 553-556.

В.Э.Юркевич, Б.Н.Ролов

**ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ
НА ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
И СЕГНЕТОПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
В ОКРЕСТНОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПЕРВОГО РОДА**

Данная работа посвящена анализу влияния внешнего электрического поля E на физические характеристики сегнетоэлектрических и сегнетополупроводниковых твердых растворов в окрестности точки фазового перехода (ФП) первого рода. Для случая ФП второго рода подобного рода исследование проведено авторами в работах /1,2/.

Согласно /3,4/, термодинамический потенциал сегнетоэлектрического твердого раствора с учетом концентрации примеси x и гидростатического давления p имеет вид

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

где P - полная поляризация кристалла. Ограничиваясь квадратичным приближением по x и p , имеем

$$\alpha(T, p, x) = \alpha_{01}(1 + \ell_1 x + \ell_2 x^2 + \ell_3 p + \ell_4 p^2 + \ell_5 px) + \alpha'_{01}(1 + k_1 x + k_2 x^2 + k_3 p + k_4 p^2 + k_5 px)(T - T_{01}) + \alpha_1 x + \alpha_2 x^2 + \alpha_3 p + \alpha_4 p^2 + \alpha_5 px, \quad (2)$$

где первое слагаемое описывает коэффициент $\alpha(T, p, x)$ в точке ФП, а два последующих - сдвиг температуры ФП. Вводя переобозначения, получаем

$$\alpha(T, p, x) = \alpha_0(p, x) + \alpha_0^*(T, p, x), \quad (3)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \alpha_0(p, x) &= \alpha_{01}(1 + \ell_1 x + \ell_2 x^2 + \ell_3 p + \ell_4 p^2 + \ell_5 px), \\ \alpha_0^*(T, p, x) &= \alpha'_{01}(1 + k_1 x + k_2 x^2 + k_3 p + k_4 p^2 + k_5 px)(T - T_{01}) + \alpha_1 x + \alpha_2 x^2 + \alpha_3 p + \alpha_4 p^2 + \alpha_5 px. \end{aligned} \right\} (4)$$

Согласно /5/,

$$\alpha_o^*(T, p, x) = \frac{2\pi}{C_w(p, x)} [T - T_o(p, x)] \quad (5)$$

где $C_w(p, x)$ - постоянная Кюри-Вейсса, $T_o(p, x)$ - температура ФП кристалла при конкретном значении p и x . В соответствии с /5/, $C_w(p, x)$ и $T_o(p, x)$ имеют вид

$$C_w(p, x) = \frac{C_w^{o1} \cdot C_w^{o2}}{C_w^{o2} + (C_w^{o1} - C_w^{o2})x - C_w^{o2} \cdot x(1-x)k_2 + C_w^{o2}(k_3p + k_4p^2 + k_5px)} \quad (6)$$

$$T_o(p, x) = T_{o1} - \frac{C_w(p, x)}{C_w^{o2}} \left[(T_{o1} - T_{o2})x - \frac{C_w^{o2}}{2\pi} \cdot \alpha_o x(1-x) + \frac{C_w^{o2}}{2\pi} (\alpha_3 p + \alpha_4 p^2 + \alpha_5 px) \right] \quad (7)$$

где C_w^{o1} и C_w^{o2} - постоянные Кюри-Вейсса, T_{o1} и T_{o2} - температуры ФП при $x=p=0$ для первой и второй компоненты соответственно. Аналогично

$$\alpha_o(p, x) = \alpha_{o1} + (\alpha_{o2} - \alpha_{o1})x - \alpha_{o1}x(1-x)l_2 + \alpha_{o1}(l_3p + l_4p^2 + l_5px) \quad (8)$$

Таким образом, для описания зависимости $\alpha(T, p, x)$ от x и p в случае ФП первого рода необходимо 12 параметров (3 параметра описывают концентрационную зависимость, 6 - зависимость от гидростатического давления, 3 - взаимовлияние концентрации примеси и гидростатического давления, т.е. перекрестные члены типа px), причем во многих расчетах можно пренебречь влиянием квадратичных членов, что значительно уменьшает число параметров.

Пренебрегая температурной зависимостью коэффициента $\beta(p, x)$, согласно /5/, имеем

$$\beta(p, x) = \beta_{o1} + (\beta_{o2} - \beta_{o1})x - \beta_{o1}\beta_2x(1-x) + (\beta_3p + \beta_4p^2 + \beta_5px)\beta_{o1} \quad (9)$$

В отдельных случаях можно ограничиться линейным приближением по концентрации примеси и гидростатическому давлению:

$$\beta(p, x) = \beta_{o1} + (\beta_{o2} - \beta_{o1})x + \beta_3\beta_{o1}p \quad (10)$$

Величины β_{01} и β_{02} являются коэффициентами термодинамического разложения для первой и второй компоненты соответственно, а $\beta_2, \beta_3, \beta_4$ и β_5 - описывают зависимость коэффициента при P^4 от x и p . Учитывая /6/, коэффициент $\gamma(p, x)$ можно определить из соотношения

$$3\beta^2(p, x) = 16\alpha_0(p, x) \cdot \gamma(p, x). \quad (II)$$

Подобным образом можно представить термодинамический потенциал сегнетополупроводниковых твердых растворов. Учитывая /7/, имеем

$$\Phi(T, p, x) = \Phi_0^0 + \alpha^0(T, p, x) P^2 + \frac{\beta^0(T, p, x)}{2} P^4 + \frac{\gamma^0(T, p, x)}{3} P^6 + n(p, x) E_g(T, p, x) - PE, \quad (I2)$$

где

предпоследнее слагаемое описывает вклад электронной подсистемы, индекс "0" определяет сегнетоэлектрическую подсистему, $n(p, x)$ - концентрация квазинеравновесных носителей, обуславливающих фотопроводимость, $E_g(T, p, x)$ - ширина запрещенной зоны. Ограничиваясь квадратичным приближением по x и p , имеем

$$\begin{aligned} n(p, x) &= n_0 + n_1 x + n_2 x^2 + n_3 p + n_4 p^2 + n_5 px, \\ E_g(T, p, x) &= E_{g0} + E_{g1} x + E_{g2} x^2 + E_{g3} p + E_{g4} p^2 + E_{g5} px + [\alpha_0 + \alpha_1 x + \alpha_2 x^2 + \alpha_3 p + \alpha_4 p^2 + \alpha_5 px] P^2 \end{aligned} \quad (I3)$$

Путем перегруппировки членов разложения (I2), получаем (I), где

$$\Phi_0 = \Phi_0^0 + n(p, x) [E_{g0} + E_{g1} x + E_{g2} x^2 + E_{g3} p + E_{g4} p^2 + E_{g5} px], \quad (I4)$$

$$\begin{aligned} \alpha_0(p, x) &= \alpha_{01}^0 (1 + l_1^0 x + l_2^0 x^2 + l_3^0 p + l_4^0 p^2 + l_5^0 px) + \alpha_0' n_0' + (\alpha_0' n_0' + n_0' \alpha_1') x + \\ &+ (n_1' \alpha_2' + n_1' \alpha_1' + n_2' \alpha_0') x^2 + (n_2' \alpha_3' + n_2' \alpha_2') p + (n_0' \alpha_4' + n_3' \alpha_3' + n_4' \alpha_0') p^2 + (\alpha_0' n_0' + n_0' \alpha_5') px, \end{aligned} \quad (I5)$$

$$\begin{aligned} \alpha_0^0(p, x) &= \alpha_{01}^0 (1 + k_1^0 x + k_2^0 x^2 + k_3^0 p + k_4^0 p^2 + k_5^0 px) (T - T_{01}^0) + \alpha_1^0 x + \alpha_2^0 x^2 + \alpha_3^0 p + \alpha_4^0 p^2 + \\ &+ \alpha_5^0 px + \alpha_0^0 n_0^0 + (\alpha_0^0 n_1^0 + n_1^0 \alpha_1^0) x + (n_0^0 \alpha_2^0 + n_1^0 \alpha_1^0 + n_2^0 \alpha_0^0) x^2 + (n_0^0 \alpha_3^0 + \\ &+ n_3^0 \alpha_0^0) p + (n_0^0 \alpha_4^0 + n_3^0 \alpha_3^0 + n_4^0 \alpha_0^0) p^2 + (\alpha_0^0 n_5^0 + \alpha_5^0 n_0^0) px. \end{aligned} \quad (I6)$$

Величины с индексом один штрих описывают влияние x и p на величину $\alpha(T, p, x)$ в точке ФП, а с двумя штрихами - на сдвиг температуры ФП ($\alpha_i = \alpha_i' + \alpha_i''$, $n_i = n_i' + n_i''$). Вводя переобозначения, соотношение (15) приводим к (4), где

$$\alpha_{01} = \alpha_{01}^s + \alpha_{01}' n_0', \quad l_1 = \frac{l_1^s + \alpha_{01}' n_1' + n_0' \alpha_1'}{\alpha_{01}}, \quad l_2 = \frac{l_2^s + n_0' \alpha_2' + n_1' \alpha_1' + n_2' \alpha_0'}{\alpha_{01}},$$

$$l_3 = \frac{l_3^s + n_0' \alpha_3' + n_3' \alpha_0'}{\alpha_{01}}, \quad l_4 = \frac{l_4^s + n_0' \alpha_4' + n_3' \alpha_3' + n_4' \alpha_0'}{\alpha_{01}}, \quad l_5 = \frac{l_5^s + \alpha_0' n_5' + n_5' \alpha_0'}{\alpha_{01}} \quad (17)$$

Аналогичным образом выражение (16) может быть приведено к (4), где

$$\alpha_1 = \alpha_1^s + \alpha_0'' n_1'' + n_0'' \alpha_1'', \quad \alpha_2 = \alpha_2^s + n_0'' \alpha_2'' + n_1'' \alpha_1'' + n_2'' \alpha_0'', \quad \alpha_3 = \alpha_3^s + n_0'' \alpha_3'' + n_3'' \alpha_0'',$$

$$\alpha_4 = \alpha_4^s + n_0'' \alpha_4'' + n_3'' \alpha_3'' + n_4'' \alpha_0'', \quad \alpha_5 = \alpha_5^s + \alpha_0'' n_5'' + \alpha_5'' n_0'', \quad \kappa_l = \kappa_l^s \quad (l=1, 2, \dots, 5), \quad (18)$$

$$\alpha_{01}' = \alpha_{01}^{1s}, \quad T_{01} = T_{01}^s - \frac{C_w(p, x)}{2\pi} \cdot \alpha_0'' n_0''.$$

Проведенные преобразования позволяют использовать для сегнетополупроводниковых твердых растворов соотношения (5), (6) и (7). Поведение коэффициентов разложения термодинамического потенциала при более высоких степенях поляризации может быть представлено соотношениями (9), (10) и (11).

Следовательно, анализ влияния внешнего электрического поля как для сегнетоэлектрических, так и для сегнетополупроводниковых твердых растворов может быть проведен на основе поведения термодинамического потенциала (I).

Из условия устойчивости термодинамического потенциала (I) получаем уравнение для определения поляризации в зависимости от T , p и x :

$$\gamma(p, x) P^5 + \beta(p, x) P^3 + \alpha(T, p, x) P = \frac{E}{2} \quad (19)$$

Согласно [8], уравнение (19) не имеет аналитического решения, что вынуждает использовать численные методы. В работах [9, 10, 11] было проведено аналитическое рассмотрение решения уравнения (19) путем разложения поляризации в ряд

по степеням внешнего электрического поля

$$P = P_0 + \sum P_i E^i, \quad (20)$$

однако, по мнению авторов предлагаемой работы, подобный метод должен учитывать высокие степени внешнего электрического поля, так как соотношение (20) можно рассматривать лишь как некоторую аппроксимацию, причем коэффициенты P_i достаточно громоздки. Кроме того, подобное рассмотрение не дает качественно верной картины характера поведения поляризации, не показывая наличие точки перегиба P в зависимости от температуры. Это вынуждает проводить точное численное решение указанного уравнения. Однако уравнение (19) содержит через коэффициенты $\alpha(T, p, x)$, $\beta(p, x)$ и $\gamma(p, x)$ информацию о конкретном кристалле, при определенном значении T , p и x , что требует необходимости преобразования уравнения (19) к приведенному виду. Учитывая /12/, уравнение (19) получаем в виде

$$P^{nT^5} - P^{nT^3} + T^{nT} P^{nT} - E^{nT} = 0, \quad (21)$$

где

$$T^{nT} = \alpha(T, p, x) \cdot \gamma(p, x) \cdot \beta^{-2}(p, x), \quad (22)$$

$$P^{nT} = P(T, p, x) [-\gamma(p, x) \cdot \beta^{-1}(p, x)]^{1/2}, \quad (23)$$

$$E^{nT} = 1/2 \cdot \gamma^{3/2}(p, x) [-\beta(p, x)]^{5/2} E. \quad (24)$$

Уравнение (21) является уравнением пятой степени относительно приведенной поляризации P^{nT} в зависимости от двух независимых параметров: приведенного поля E^{nT} и приведенной температуры T^{nT} . Численный расчет уравнения (21) проведен в достаточно широком интервале приведенной температуры $-5,0 \leq T^{nT} \leq 10,0$ с шагом, равным 0,05 для приведенных полей $0 \leq E^{nT} \leq 10,0$ с шагом по 0,05. Учитывая ограниченный объем предлагаемой работы, таблицы зависимости

приведенной поляризации $P^{pr} = P^{pr}(T^{pr}, E^{pr})$ не приводятся, имеется лишь графическая иллюстрация (рис.1), где на примере одиннадцати кривых (1 кривая - $E^{pr} = 0$, 2 - $E^{pr} = 0,25$, 3 - $E^{pr} = 0,5$, 4 - $E^{pr} = 0,75$, 5 - $E^{pr} = 1,0$, 6 - $E^{pr} = 1,25$, 7 - $E^{pr} = 1,5$, 8 - $E^{pr} = 1,75$, 9 - $E^{pr} = 2,0$, 10 - $E^{pr} = 2,5$, 11 - $E^{pr} = 7,0$) показана температурная зависимость P^{pr} от T^{pr} при различных значениях внешнего электрического поля. Показательно, что ФП первого рода в точке ФП типичен наличием скачка параметра упорядочения, что действительно наблюдается при небольших полях ($E^{pr} < 0,25$). В случае полей $E^{pr} \geq 0,25$, такой скачок отсутствует, а кривая не терпит разрывов, т.е. характер ФП меняется качественно. Кроме того, даже при малых полях в области парафазы (для температур, лежащих выше точки разрыва кривой параметра упорядочения) имеется существенный "хвост" кривой поляризации, т.е. параметр упорядочения в зависимости от температуры затухает непрерывным образом, что в определенном смысле характеризует принадлежность процесса к ФП второго рода. При больших полях упомянутая тенденция увеличивается. Проведенный расчет позволяет также проанализировать зависимость P^{pr} от E^{pr} , графическая иллюстрация которой приведена на рис.2 для различных значений T^{pr} (1 - $T^{pr} = -4$, 2 - $T^{pr} = -2$, 3 - $T^{pr} = 0$, 4 - $T^{pr} = 1$, 5 - $T^{pr} = 3$, 6 - $T^{pr} = 5$, 7 - $T^{pr} = 9$). Из рис.2 наглядно видно, что характер зависимости $P^{pr} = P^{pr}(E^{pr})$ существенным образом зависит от T^{pr} , при котором рассматривается данная кривая. Экстремальное поведение физических характеристик кристалла, связанных с величиной $\frac{dP}{dE}$ по данным проведенного расчета следует ожидать для $0,15 < T^{pr} < 0,2$. Важно отметить, что рис.2 является в определенном смысле наглядным подтверждением того факта, что поиск величины поляризация в окрестности ФП первого рода в виде (20) затруднителен и требует учета высоких степеней по E , а также достаточно сложного поведения коэффициентов разложения P_i .

Поведение диэлектрической проницаемости $\epsilon(T, p, x)$ /4/ может быть представлено аналогично (22+24) в приведенном виде

$$\varepsilon^{pr} = \varepsilon(T, p, x) \cdot \frac{\beta^2(p, x)}{\gamma(p, x)}, \quad (25)$$

где

$$\varepsilon(T, p, x) = \frac{2\pi}{\alpha(T, p, x) + 3\beta(p, x) p^2 + 5\gamma(p, x) p^4}, \quad (26)$$

откуда получаем

$$\varepsilon^{pr} = \frac{2\pi}{T^{pr} - 3p^{pr^2} + 5p^{pr^4}} \quad (27)$$

Графическая иллюстрация $\varepsilon^{pr} = \varepsilon^{pr}(T^{pr})$ приведена на рис.3 в зависимости от внешнего электрического поля. (1 - $E^{pr} = 0$, 2 - $E^{pr} = 0,25$, 3 - $E^{pr} = 0,5$, 4 - $E^{pr} = 0,75$, 5 - $E^{pr} = 1,0$, 6 - $E^{pr} = 1,5$, 7 - $E^{pr} = 2,5$), откуда видно, что влияние поля сводится к значительному уменьшению диэлектрической проницаемости. Однако, следует отметить существенное отличие в поведении диэлектрической проницаемости при наличии внешнего электрического поля для случая ФП второго рода /1,2/ и первого рода. В первом случае $\varepsilon(T, p, x, E) < \varepsilon(T, p, x, 0)$, тогда как в окрестности ФП первого рода $\varepsilon(T, p, x, E) > \varepsilon(T, p, x, 0)$, что может быть использовано для определения характера ФП.

Представляется интересным зависимость максимального значения диэлектрической проницаемости ε_{\max}^{pr} в точке ФП T_0^{pr} от внешнего электрического поля, что приведено на рис.4 (кривая 1), откуда видно существенное влияние поля в интервале $0 < E^{pr} < 0,2$, т.е. при достаточно малых полях, когда принципиальным является вопрос $E^{pr} = 0$ или $E^{pr} \neq 0$. Кривая 2 рис.4 описывает отношение $\varepsilon_{\max}^{pr}(E^{pr}) / \varepsilon_{\max}^{pr}(0)$, причем характер поведения этой кривой в значительной степени напоминает поведение кривой 1 рис.4 и в пределе при больших полях стремится к единице, что также является типичным признаком принадлежности к ФП первого рода, так как в случае ФП второго рода /1,2/ подобное отношение есть постоянное число, не зависящее от поля, равное 1/2.

На рис.5 приведена зависимость полуширины кривой диэлектрической проницаемости слева (кривая 1) и справа (кривая 2) от точки ФП в зависимости от внешнего электрического поля. За полуширину кривой ϵ^{pr} принимается интервал температуры, в котором величина диэлектрической проницаемости изменяется от значения ϵ_{max}^{pr} до $0.5 \epsilon_{max}^{pr}$. Наконец, на рис.6 приводится зависимость диэлектрической проницаемости от внешнего электрического поля при различных значениях температуры кристалла (1 - $T^{pr} = -0.25$, 2 - $T^{pr} = 0$, 3 - $T^{pr} = 1.75$, 4 - $T^{pr} = 0.15$, 5 - $T^{pr} = 1.0$, 6 - $T^{pr} = 0.5$, 7 - $T^{pr} = 2.5$). Необходимо отметить, что при определенных значениях кривая $\epsilon^{pr} = \epsilon^{pr}(E^{pr})$ имеет достаточно резко выраженный экстремум (кривая 3,5,7), что также является явным признаком ФП первого рода, так как согласно /1,2/ при ФП II такого эффекта не наблюдается.

Проведенный расчет поведения диэлектрической проницаемости позволяет провести анализ особенностей поведения нелинейности

$$N(T, p, x) = \frac{1}{\epsilon(T, p, x)} \frac{d}{dE} \epsilon(T, p, x) \quad (28)$$

Учитывая соотношения (25+27), получаем

$$N^{pr} = \frac{(-\beta)^{5/2}}{y^{3/2}} \cdot N(T, p, x), \quad (29)$$

где

$$N(T, p, x) = - \frac{3\beta(p, x) + 10\gamma(p, x)P^2}{[\alpha(T, p, x) + 3\beta(p, x)P^2 + 5\gamma(p, x)P^4]^2} P \quad (30)$$

На основе соотношений (22+24), выражение (29) может быть преобразовано к виду

$$N^{pr} = \frac{\delta - 10 P^{pr2}}{[T^{pr} - 3 P^{pr2} + 6 P^{pr4}]^2} P^{pr} \quad (31)$$

На рис.7 приведена температурная зависимость нелинейности при различных значениях внешнего электрического поля

(1 - $E^{пр} = 0$, 2 - $E^{пр} = 0,3$, 3 - $E^{пр} = 0,6$, 4 - $E^{пр} = 1,0$, 5 - $E^{пр} = 1,5$, 6 - $E^{пр} = 2,0$), откуда очевидно отличие поведения кривой нелинейности в окрестности точки ФП первого и второго рода. Согласно исследованиям, проведенным авторами в /1,2/, в случае ФП второго рода имеет место лишь одно экстремальное значение (минимум) кривой нелинейности в зависимости от температуры при определенном значении внешнего электрического поля. При ФП первого рода, как это наглядно проиллюстрировано на рис.7, имеются два экстремальных значения (один минимум и один максимум), что также может быть использовано для проведения распознавания принадлежности процесса к ФП первого или второго рода. Влияние внешнего электрического поля сводится к заметному уменьшению эффекта нелинейности, однако при малых полях имеет место существенный всплеск рассматриваемого свойства. Следует отметить, что величина максимума кривой нелинейности по абсолютной величине значительно меньше величины минимума данной кривой уже для $E^{пр} > 0,2$, а при достаточно больших значениях внешнего электрического поля кривая нелинейности практически имеет одно экстремальное значение - минимум. На рис.8 представлено поведение экстремальных значений нелинейности в зависимости от внешнего электрического поля (кривая 1 описывает поведение максимума нелинейности, а кривая 2 - минимума), откуда видно, что при $E^{пр} \sim 0,19$ минимальное значение нелинейности имеет экстремальное значение $N^{пр} \sim -25$. Сдвиг температуры, при которой наблюдается максимум (кривая 5) и минимум (кривая 3) нелинейности представлен на рис.9, где кривая 4 описывает сдвиг температуры, при которой нелинейность проходит через нуль, а кривые 1 и 2 - полуширину кривой нелинейности слева от точки минимума нелинейности и справа от точки максимума нелинейности соответственно. В отдельных случаях представляется полезным анализ зависимости кривой нелинейности от внешнего электрического поля, что проиллюстрировано на рис.10. Необходимо отметить, что анализируемая зависимость существенным образом связана с температурой, при которой

происходит данное рассмотрение ($1 - T^{pr} = -1,0$, $2 - T^{pr} = -0,5$, $3 - T^{pr} = 0$, $4 - T^{pr} = 0,5$, $5 - T^{pr} = 1$, $6 - T^{pr} = 1,5$). Например для температуры $T^{pr} < 0$ кривая нелинейности плавно уменьшается с ростом внешнего электрического поля, для более высоких температур рассматриваемая зависимость более сложная - кривая нелинейности имеет достаточно ярко выраженный максимум и минимум, которые в свою очередь при увеличении температуры уменьшаются по абсолютной величине.

Величина поляризации существенным образом зависит от концентрации примеси и гидростатического давления [3,4], что позволяет ввести пьезомодуль в общем случае как производную от поляризации по давлению. Из (I) получаем

$$0 = \frac{\partial P}{\partial p} [\beta \gamma(p,x) p^4 + \alpha \beta(p,x) p^2 + \alpha(T,p,x)] + \frac{\partial \alpha(T,p,x)}{\partial p} p + \frac{\partial \beta(p,x)}{\partial p} p + \frac{\partial \gamma(p,x)}{\partial p} p^3, \quad (32)$$

откуда, вводя очевидные переобозначения, имеем

$$d(T,p,x) = - \frac{\alpha_p + \beta_p p^2 + \gamma_p p^4}{\beta \gamma p^4 + \alpha \beta p^2 + \alpha} p. \quad (33)$$

В грубом приближении, предполагая $\beta_p = 0$, $\gamma_p = 0$, пьезомодуль может быть представлен в виде

$$d^{pr} = d(T,p,x) \frac{[-\beta(p,x)]^{3/2}}{[-\alpha_p] \cdot \gamma^{1/2}(p,x)}, \quad (34)$$

откуда с учетом (22+24), получаем

$$d^{pr} = \frac{\rho^{pr}}{T^{pr} - \beta p^{pr2} + \alpha p^{pr4}}. \quad (35)$$

На рис. II представлено поведение пьезомодуля в зависимости от температуры при различных значениях внешнего электрического поля ($1 - E^{pr} = 0$, $2 - E^{pr} = 0,1$, $3 - E^{pr} = 0,3$, $4 - E^{pr} = 0,75$, $5 - E^{pr} = 1,25$, $6 - E^{pr} = 2,5$), откуда видно, что влияние поля сводится к увеличению степени размытия процесса, а также значительному всплеску максимального значения d^{pr} при малых полях $E^{pr} < 0,1$, а затем быстрому понижению. На рис. I2 проиллюстрировано поведение

максимального значения пьезомодуля в зависимости от внешнего электрического поля. Рис.13 описывает полуширину кривой пьезомодуля (1 кривая - полуширина слева от точки максимума d^{pr} , 2 кривая - справа) от внешнего поля. Подобно рассмотренным выше диэлектрической проницаемости, поляризации и нелинейности, для пьезомодуля проведен анализ поведения $d^{pr} = d^{pr}(E^{pr})$ при различных температурах, что представлено на рис. 14 (1 - $T^{pr} = -1.0$, 2 - $T^{pr} = -0.5$, 3 - $T^{pr} = 0$, 4 - $T^{pr} = 0.20$, 5 - $T^{pr} = 1.5$, 6 - $T^{pr} = 2.0$). Функциональная зависимость $d^{pr} = d^{pr}(E^{pr})$ существенно зависит от температуры, при которой проведено рассмотрение. Так для температур $T^{pr} < 0.2$ влияние поля сводится к постепенному уменьшению величины пьезомодуля, при более высоких температурах имеет место достаточно резко выраженный максимум, величина которого зависит от температуры и падает с её ростом. Графическая иллюстрация этой зависимости приведена на рис. 15.

Подобно случаю ФП второго рода, в окрестности ФП первого рода проявляются эффекты, связанные с поглощением ультразвука. Согласно /13, 14/, время релаксации может быть представлено в виде

$$\tau(T, p, x) = \frac{1}{2L(\alpha(T, p, x) + 3\beta(p, x)P^2 + 5\gamma(p, x)P^4)}, \quad (36)$$

где L - кинетический коэффициент, не имеющий особенностей в окрестности ФП. Соотношение (36) может быть представлено в приведенном виде

$$\tau^{pr} = \frac{L\beta^2(p, x)}{\gamma(p, x)} \tau(T, p, x) \quad (37)$$

Получаем

$$\tau^{pr} = \frac{1}{T^{pr} - 3\rho^{pr2} + 5\rho^{pr4}} \quad (38)$$

Рис.16 иллюстрирует поведение времени релаксации в зависимости от температуры при различных значениях внешнего электрического поля (1 - $E^{pr} = 0$, 2 - $E^{pr} = 0.25$,

3 - $E^{Pr} = 0.5$, 4 - $E^{Pr} = 0.75$, 5 - $E^{Pr} = 1.5$). На рис.7 показана зависимость максимального значения τ^{Pr} от внешнего поля, имеющая острый пик при малых полях $E^{Pr} \sim 0.05$ и экспоненциально затухающая с ростом поля. Рис.18 представляет зависимость $\tau^{Pr} = \tau^{Pr}(E^{Pr})$ при различных температурах (1 - $T^{Pr} = -1.5$, 2 - $T^{Pr} = -0.5$, 3 - $T^{Pr} = 0.4$, 4 - $T^{Pr} = 0.5$, 5 - $T^{Pr} = 1.5$, 6 - $T^{Pr} = 2.5$) и, наконец, рис.19 показывает зависимость максимального значения τ^{Pr} от температуры.

Поведение энтропии в рамках предлагаемой теории с учетом (I) может быть представлено в виде

$$\Delta S(T, p, x) = - \frac{\partial \alpha(T, p, x)}{\partial T} p^2. \quad (39)$$

Учитывая (22+24), получаем

$$\Delta S^{Pr} = \frac{\partial T}{\partial \alpha(T, p, x)} \cdot \frac{\gamma(p, x)}{\beta(p, x)} \Delta S(T, p, x) = p^{Pr^2}, \quad (40)$$

что проиллюстрировано на рис.20 при различных внешних электрических полях (1 - $E^{Pr} = 0$, 2 - $E^{Pr} = 0.5$, 3 - $E^{Pr} = 1.0$, 4 - $E^{Pr} = 1.5$, 5 - $E^{Pr} = 2.5$). Можно отметить, что скачок энтропии, являющийся характерным признаком ФП первого рода, имеет место лишь для малых полей. С ростом поля упомянутый эффект исчезает и энтропия изменяется непрерывно, т. е. ФП переходит из точечного в размытый. На основе поведения скачка энтропии легко представить поведение теплоты ФП в зависимости от внешнего электрического поля.

Аналогичным образом можно представить электрокалорический эффект. Учитывая /15/, имеем

$$\frac{dT}{dE} = \frac{1}{2 \frac{\partial \alpha(T, p, x)}{\partial T} p}, \quad (41)$$

или в приведенном виде

$$\left(\frac{dT}{dE}\right)^{Pr} = 2 \left(\frac{\partial \alpha(T, p, x)}{\partial T}\right) \left(\frac{\beta(p, x)}{\gamma(p, x)}\right)^{1/2} \frac{dT}{dE} = \frac{1}{p^{Pr}}. \quad (42)$$

Полученный результат позволяет на основе проведенного расчета R^{pr} , а также рис. 1 и 2 представить поведение $\left(\frac{dT}{dE}\right)^{pr}$ в зависимости от температуры и внешнего электрического поля.

Подводя итоги полученным аналитическим результатам, можно отметить, что в рамках предлагаемой теории физические характеристики кристалла в окрестности точки ФП первого рода могут быть представлены в приведенном виде следующим образом

$$R^{pr} = \eta_R(T, p, x), \quad (43)$$

где η_R - коэффициент перехода для R -ой характеристики, который зависит от концентрации примеси и гидростатического давления. В общем случае коэффициент η_R можно рассматривать как масштабный множитель анализируемого свойства, характеризующий индивидуальность данного кристалла. В таблице I приведены коэффициенты перехода для рассмотренных выше характеристик кристалла, что позволяет получить

Таблица I

η_p	$\left[-\frac{\gamma(p, x)}{\beta(p, x)}\right]^{1/2}$	η_d	$\frac{[-\beta(p, x)]^{3/2}}{(-\alpha_p) \gamma^{1/2}(p, x)}$
η_E	$\frac{1}{2} \frac{\gamma^{3/2}(p, x)}{[-\beta(p, x)]^{3/2}}$	η_τ	$\frac{L\beta^2(p, x)}{\gamma(p, x)}$
η_ε	$\frac{\beta^2(p, x)}{\gamma(p, x)}$	$\eta_{\Delta\varepsilon}$	$\frac{\partial T}{\partial \alpha(T, p, x)} \frac{\gamma(p, x)}{\beta(p, x)}$
η_N	$\frac{[-\beta(p, x)]^{5/2}}{\gamma^{3/2}(p, x)}$	$\eta_{\frac{dT}{dE}}$	$2 \frac{\partial \alpha(T, p, x)}{\partial T} \left[-\frac{\beta(p, x)}{\gamma(p, x)}\right]^{1/2}$

некоторые полезные соотношения

$$l \eta_{\delta} = \eta_{\tau}, \quad \frac{1}{\eta_{\epsilon}} = 2 \eta_{N}, \quad [-\alpha_p] \eta_p = -\frac{\beta(p, x)}{\eta_d}, \quad \eta_{\Delta \epsilon} \cdot \eta_{\frac{dT}{d\epsilon}} = -2 \eta_p,$$

$$\eta_p^3 = -2\beta(p, x) \eta_{\epsilon}, \quad \eta_p^2 \cdot \eta_{\epsilon} = -\beta(p, x), \quad \eta_p^3 \cdot \eta_N = -\beta(p, x), \quad \eta_{\epsilon} = \eta_p \cdot \eta_N, \quad (44)$$

$$\eta_p^3 \cdot \eta_d = \frac{f(p, x)}{-\alpha_p}, \quad \eta_p^4 \cdot \eta_{\tau} = L \gamma(p, x).$$

Полученные выше результаты (5), (8), (9), (10) и (11) позволяют непосредственно оценить степень влияния концентрации примеси и гидростатического давления на физические характеристики кристалла в окрестности точки ФП первого рода при наличии внешнего электрического поля через масштабные множители η_R . Например,

$$\eta_{\tau} = l \eta_{\epsilon} = \frac{16L}{3} \alpha_0(p, x), \quad (45)$$

что дает возможность достаточно просто описать зависимость диэлектрической проницаемости и времени релаксации от концентрации примеси гидростатического давления при наличии внешнего электрического поля.

Остановимся более подробно на соотношении перехода от обычной температуры с приведенной (22). В каждом конкретном случае, т.е. при определенном значении x и p на основе (22) легко рассчитать T^{pr} , зная обычную температуру и параметр данного кристалла. Можно сделать и обратный переход. Учитывая (11), соотношение (22) преобразуется к виду

$$T^{pr} = \frac{3}{16} \frac{\alpha_0(T, p, x)}{\alpha_0(p, x)}, \quad (46)$$

откуда на основе (5) и (8) получаем

$$T = T_0(p, x) + \frac{\alpha_0(p, x)}{6\pi} C_w(p, x) [16 T^{pr} - 3]. \quad (47)$$

Следует отметить, что коэффициент перехода $\frac{\alpha_0(p, x)}{6\pi} C_w(p, x)$ достаточно большое число; по данным /1,6/ для чистого

$BaTiO_3$ это величина порядка ~ 10 , что позволяет на основе расчетных данных для сравнительно узкого интервала приведенных температур рассмотреть поведение физических характеристик кристалла в достаточно широком интервале температур T . Кроме того из (46) видно, что при $E = 0$ температура ФН в приведенных единицах равна $3/16$.

Величина χ зависит от температуры и концентрации носителей заряда. В рассуждениях выше предполагалось, что носители заряда являются свободными электронами. В действительности носителями заряда могут быть и ионы. В этом случае формулы (46) и (47) должны быть изменены. В частности, в формуле (46) вместо χ должно стоять χ_{ion} , а в формуле (47) вместо χ должно стоять χ_{ion} . В формуле (47) также должно быть учтено, что ионы имеют массу, отличную от массы электрона. В результате формулы (46) и (47) должны быть изменены следующим образом:

(46)	$\chi_{ion} = \frac{1}{2} \left(\frac{m_e}{m_{ion}} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\chi} \right)^{1/2}$	$\chi_{ion} = \frac{1}{2} \left(\frac{m_e}{m_{ion}} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\chi} \right)^{1/2}$	$\chi_{ion} = \frac{1}{2} \left(\frac{m_e}{m_{ion}} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\chi} \right)^{1/2}$
(47)	$\chi_{ion} = \frac{1}{2} \left(\frac{m_e}{m_{ion}} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\chi} \right)^{1/2}$	$\chi_{ion} = \frac{1}{2} \left(\frac{m_e}{m_{ion}} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\chi} \right)^{1/2}$	$\chi_{ion} = \frac{1}{2} \left(\frac{m_e}{m_{ion}} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\chi} \right)^{1/2}$

где m_{ion} - масса иона, χ - диэлектрическая проницаемость кристалла.

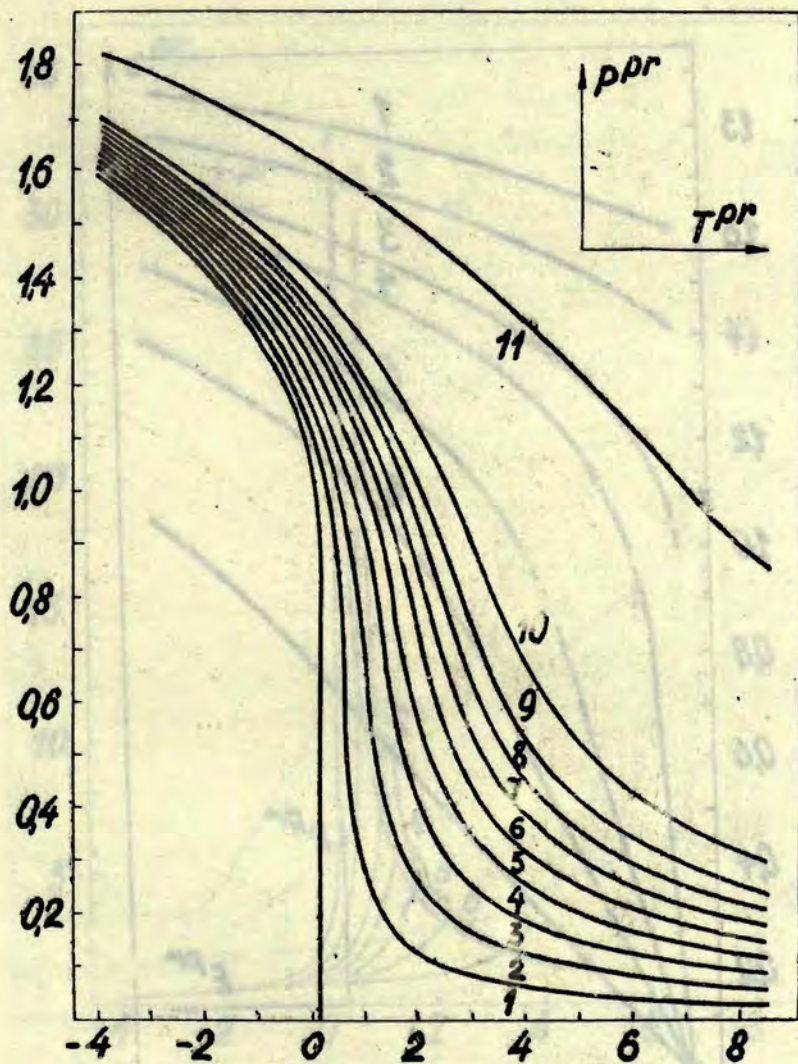


Рис. I.

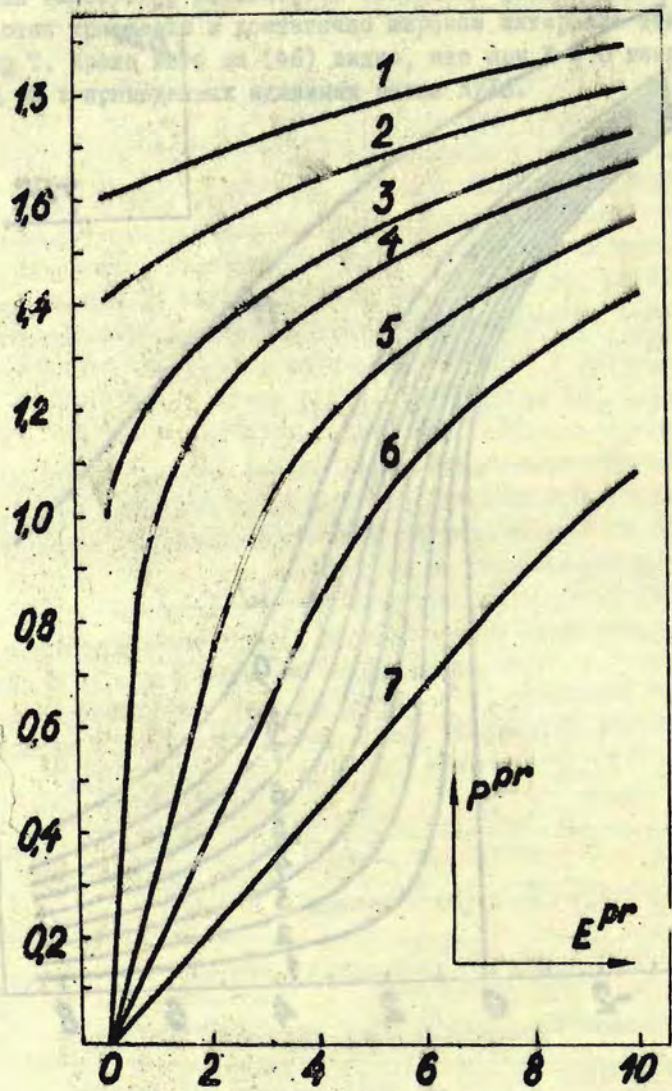


Рис. 2.

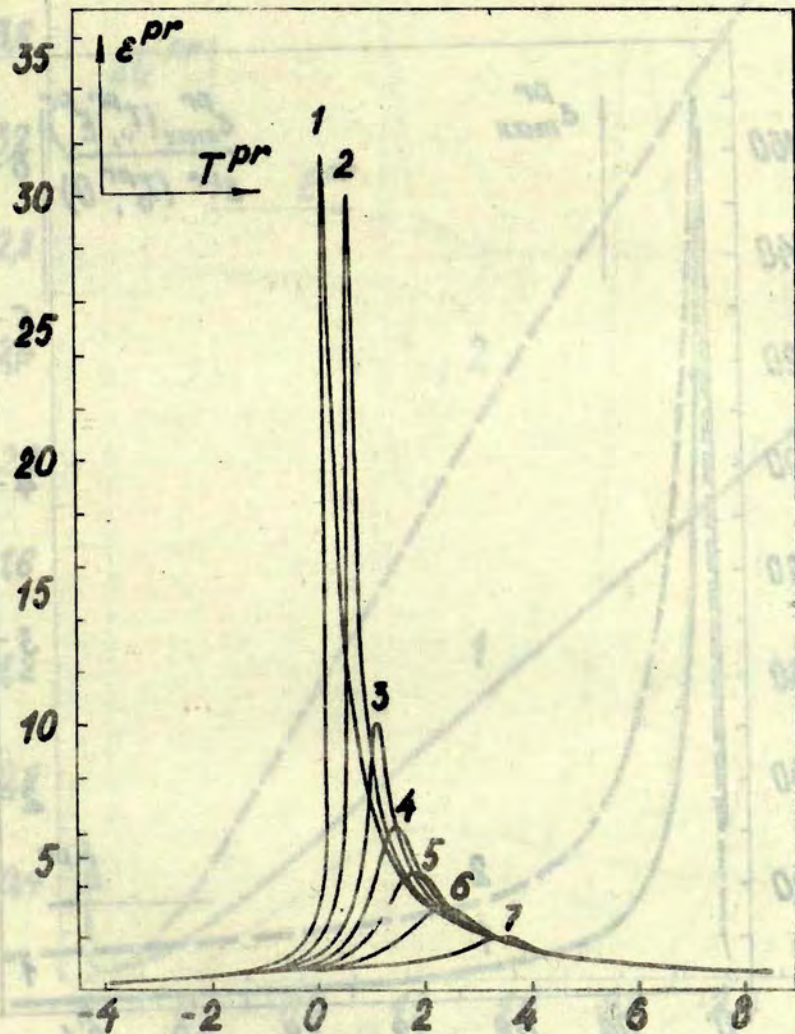


Рис. 3.

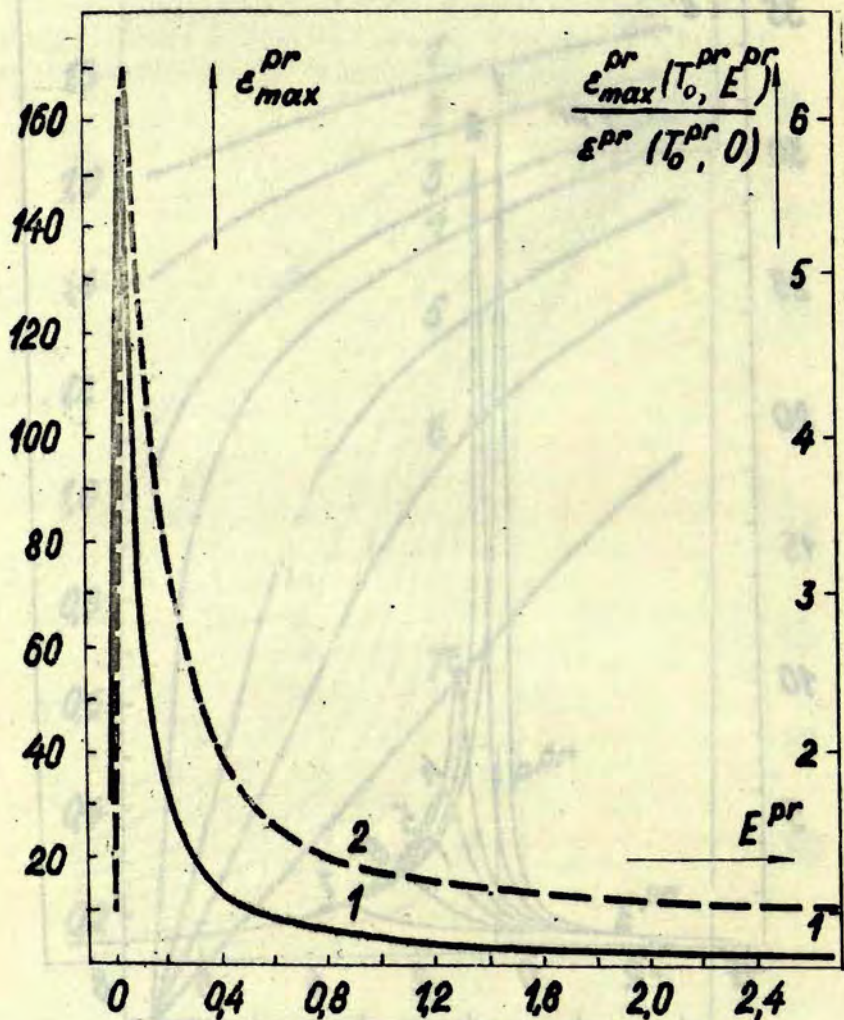


Рис. 4.

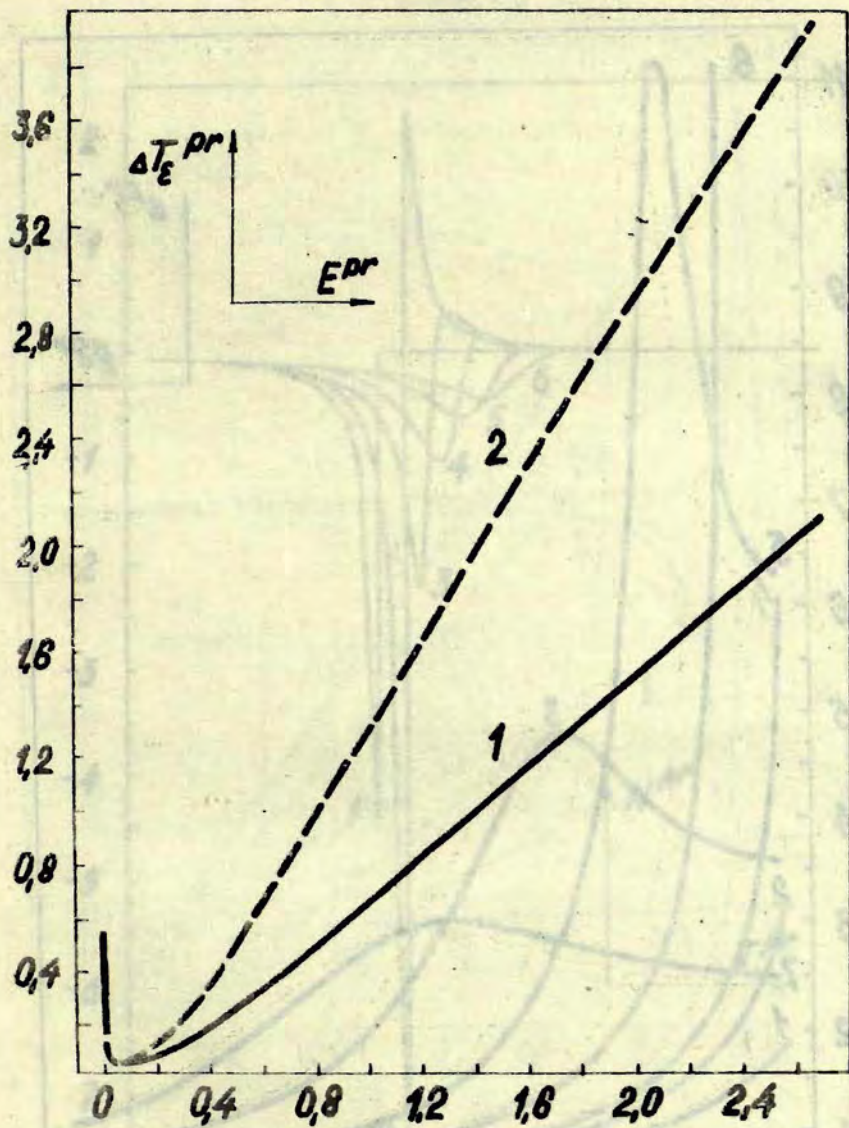


Рис. 5.

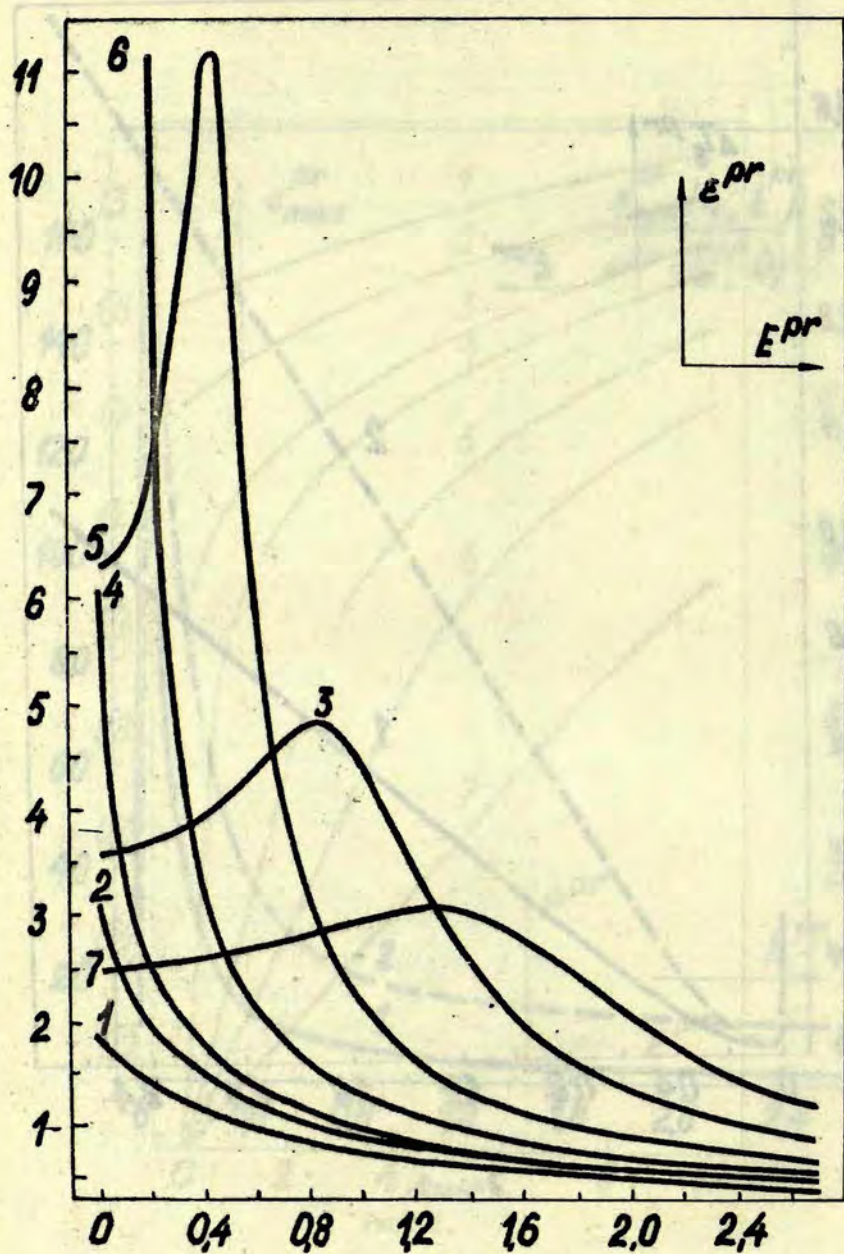


Рис. 6.

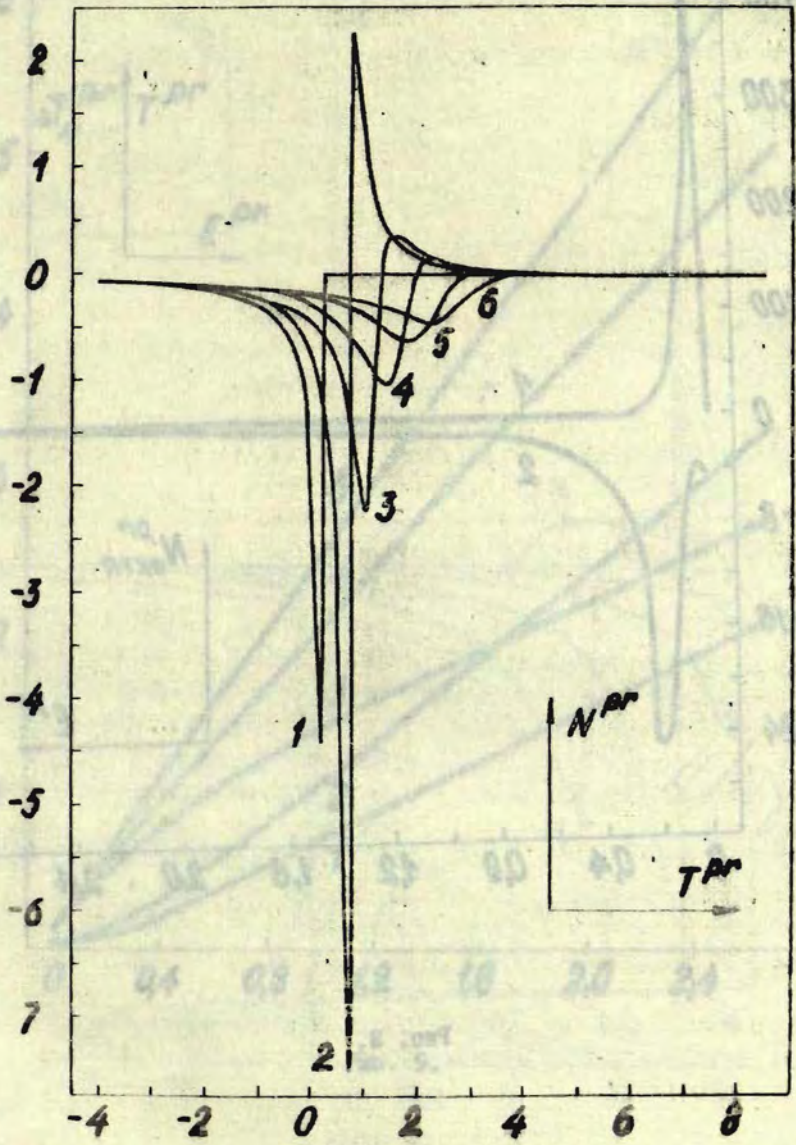


FIG. 7.

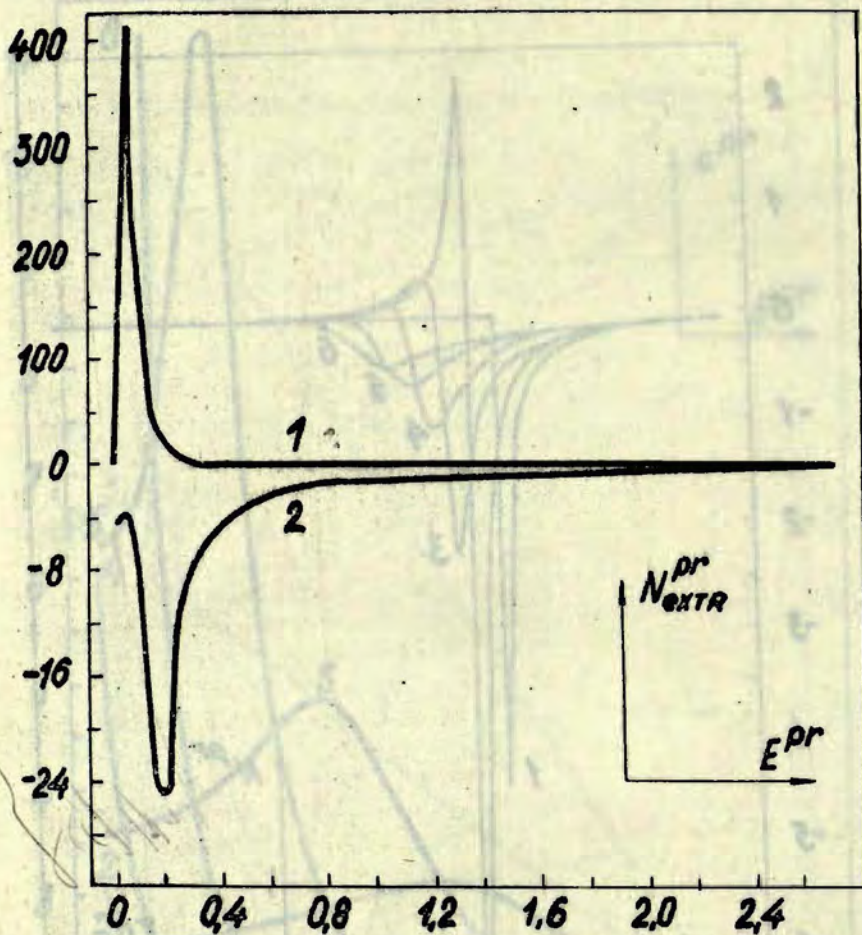


Рис. 8.

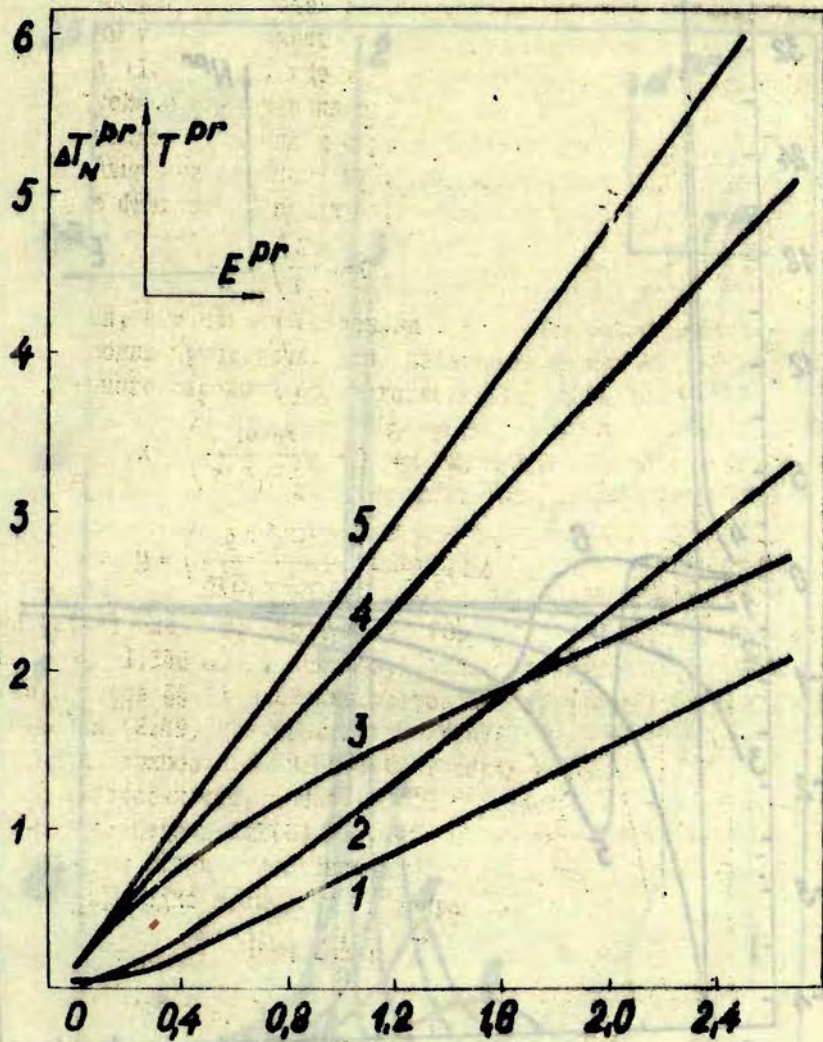


Рис. 9.

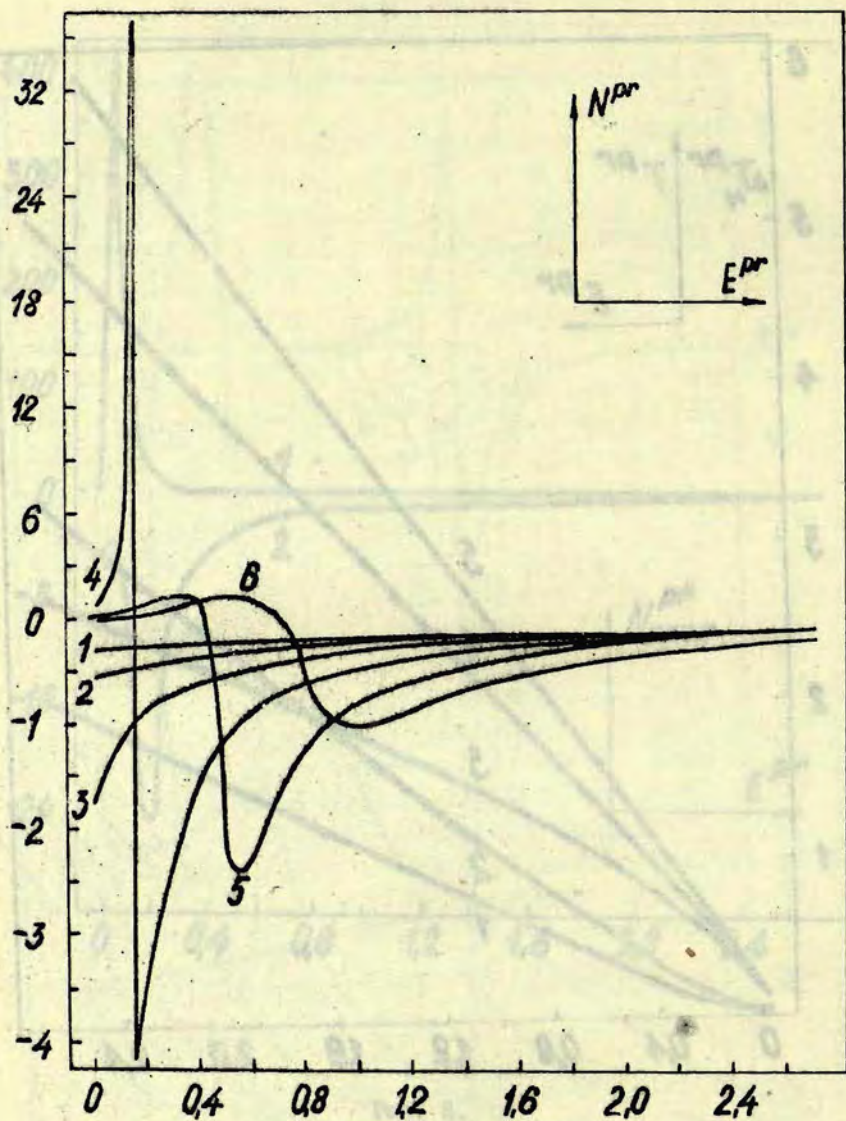


Рис. 10.

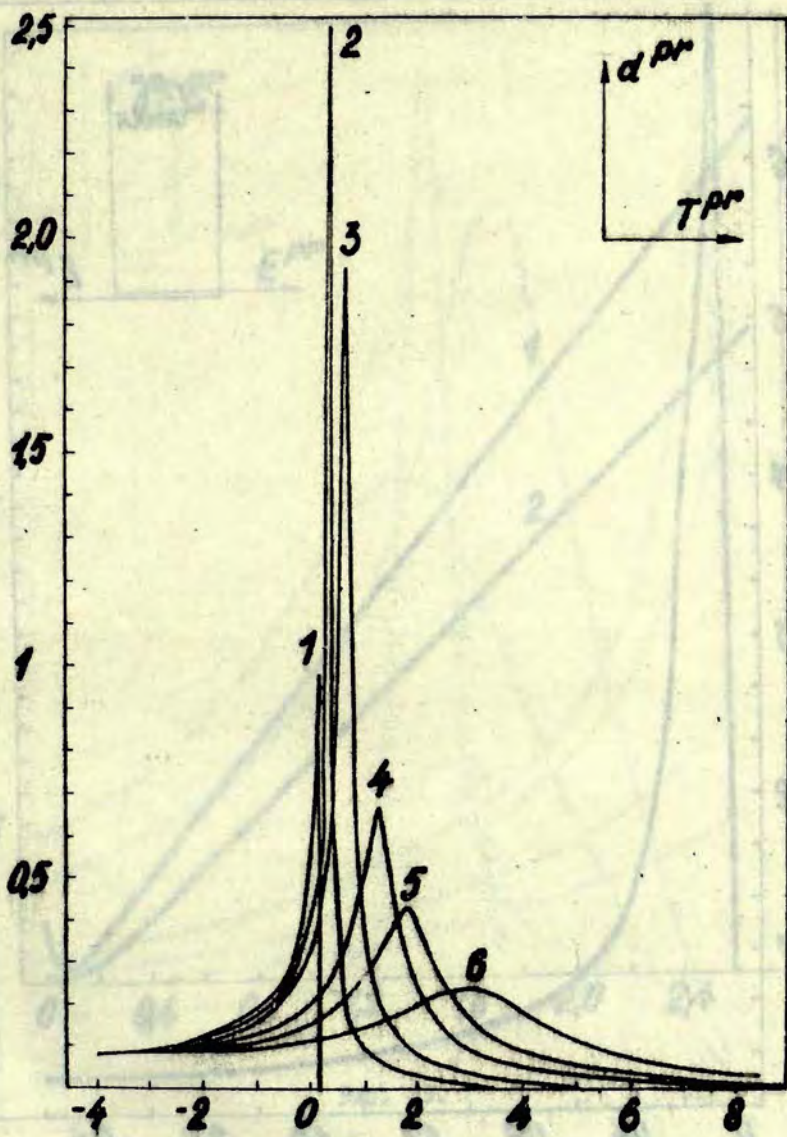


FIG. II.

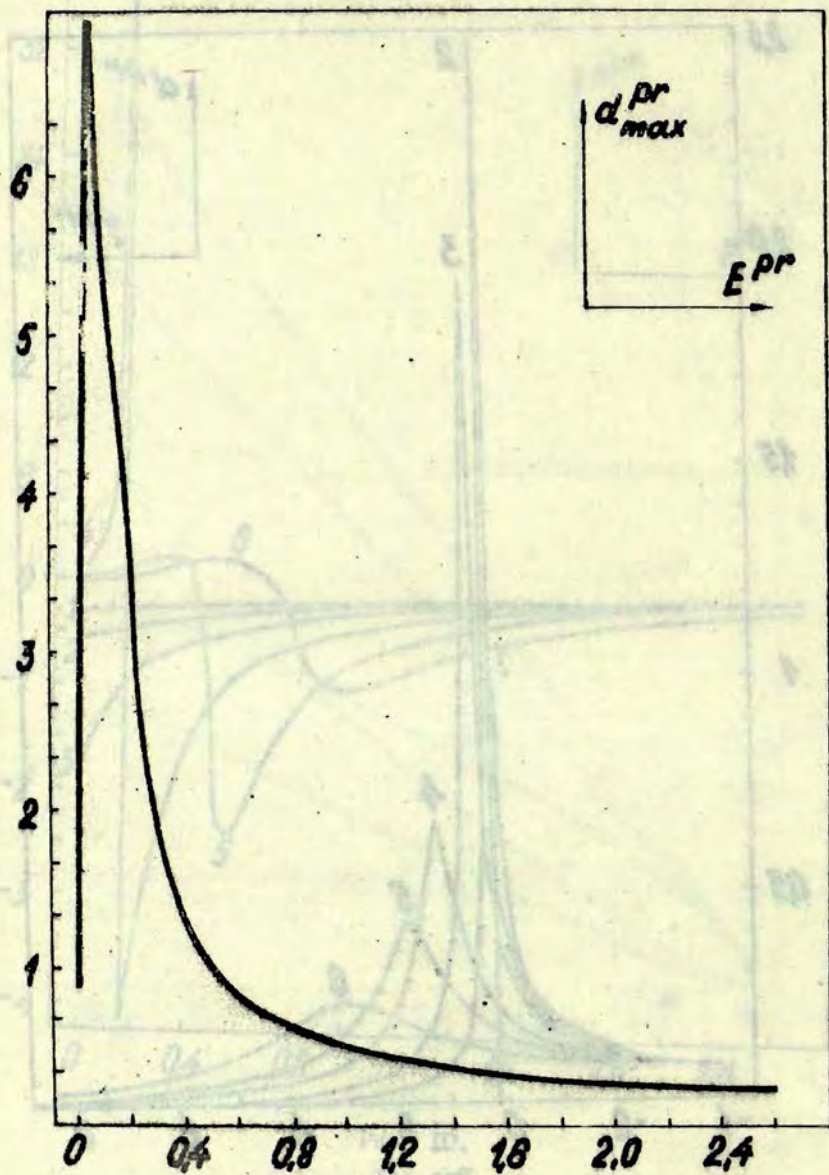


Рис. 12.

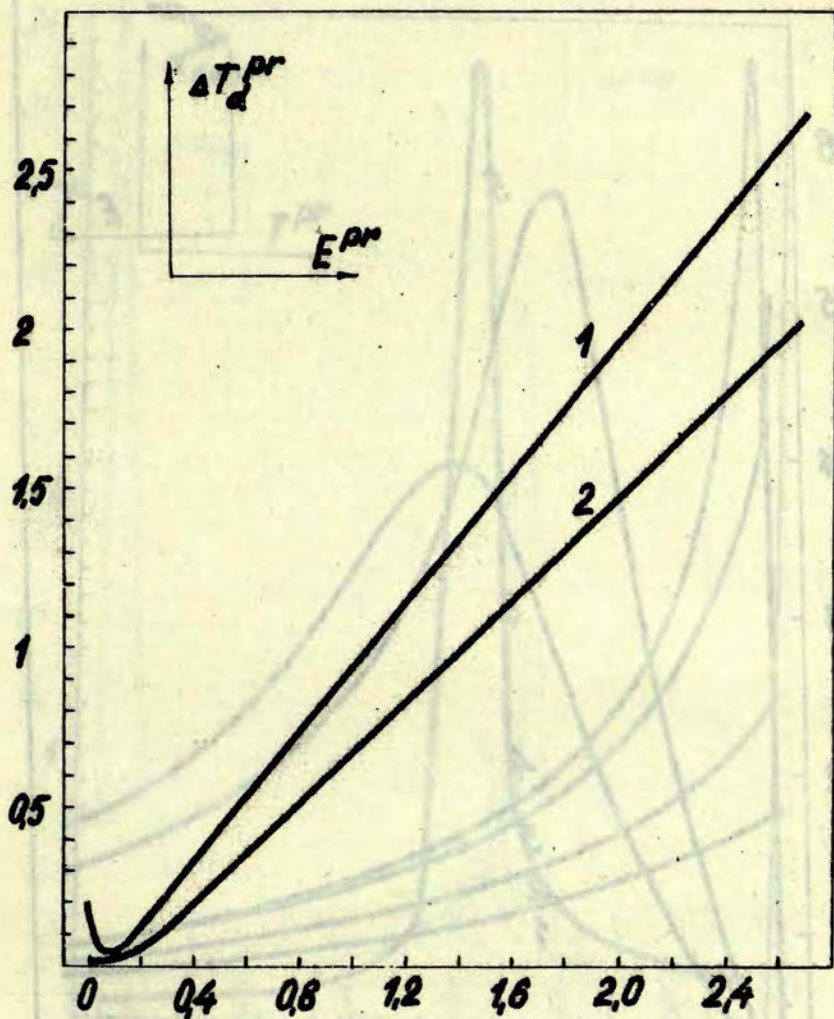


Рис. 13.

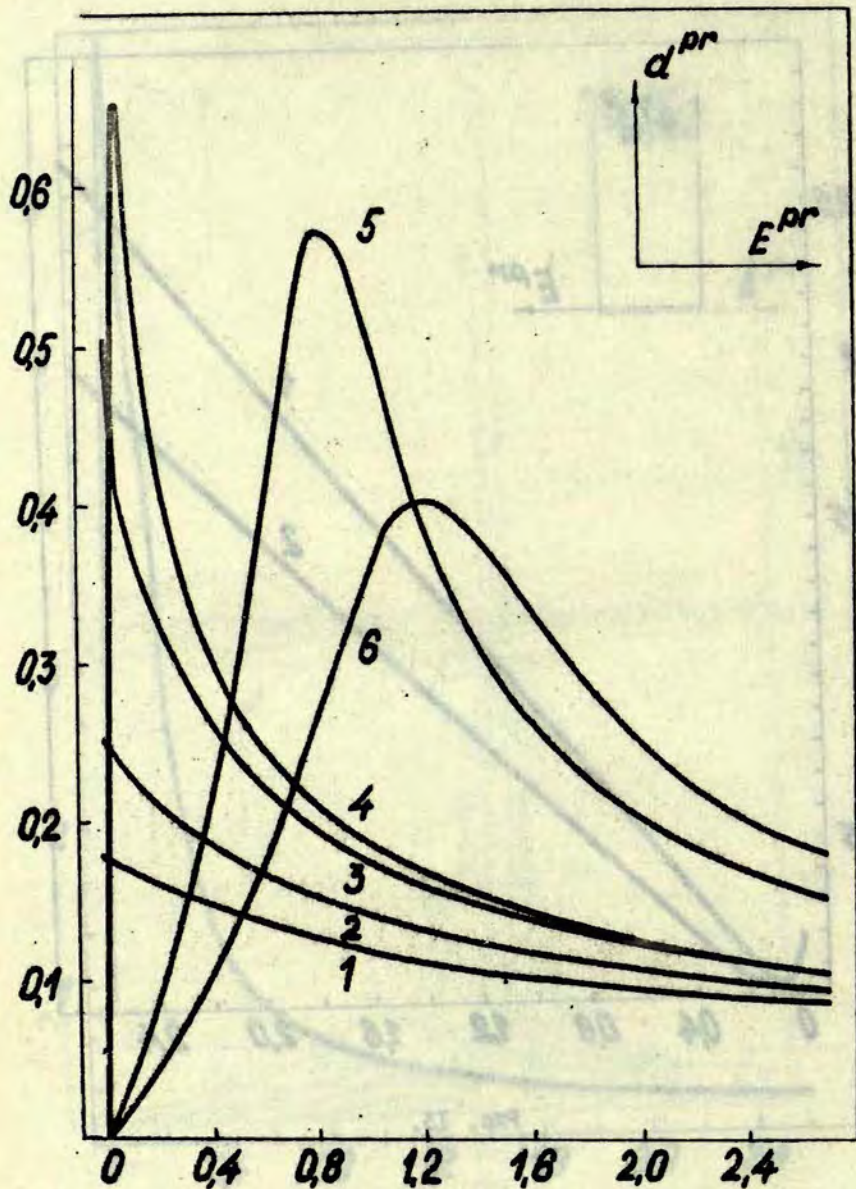


Рис. 14.

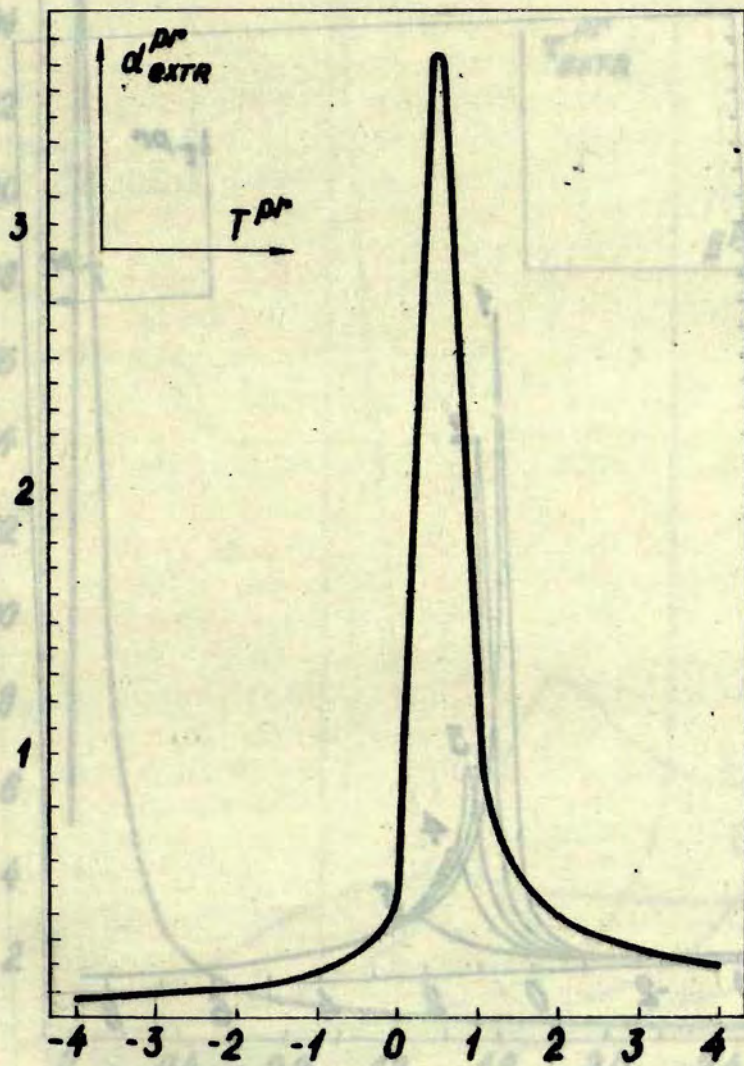


Рис. 15.

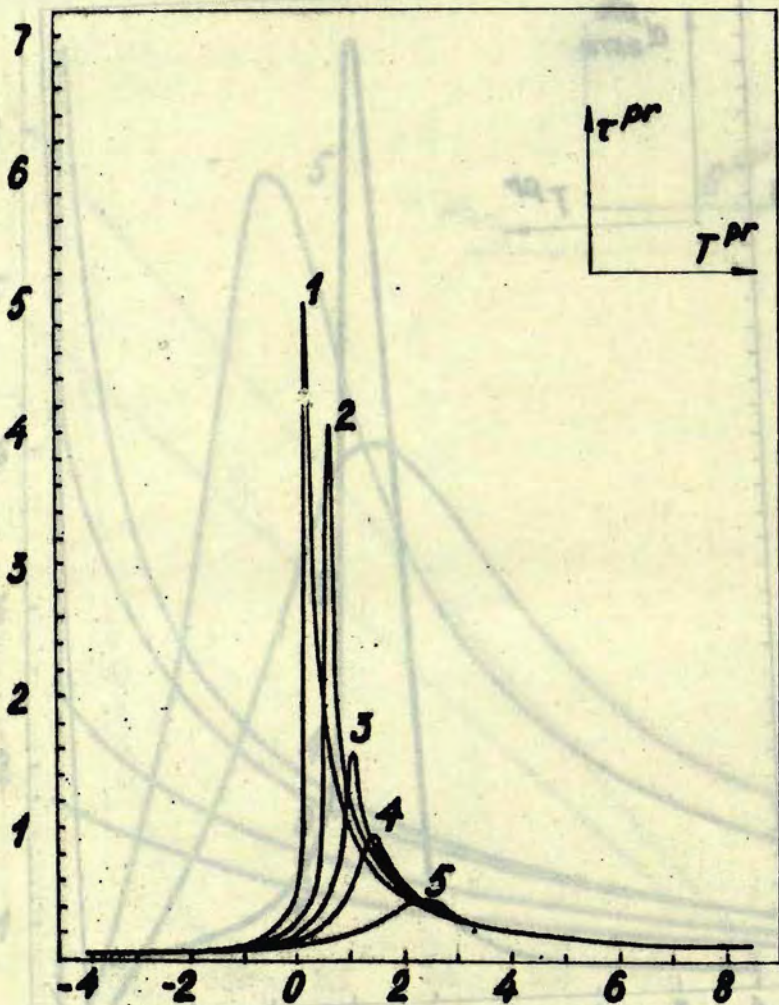


Рис. 16.

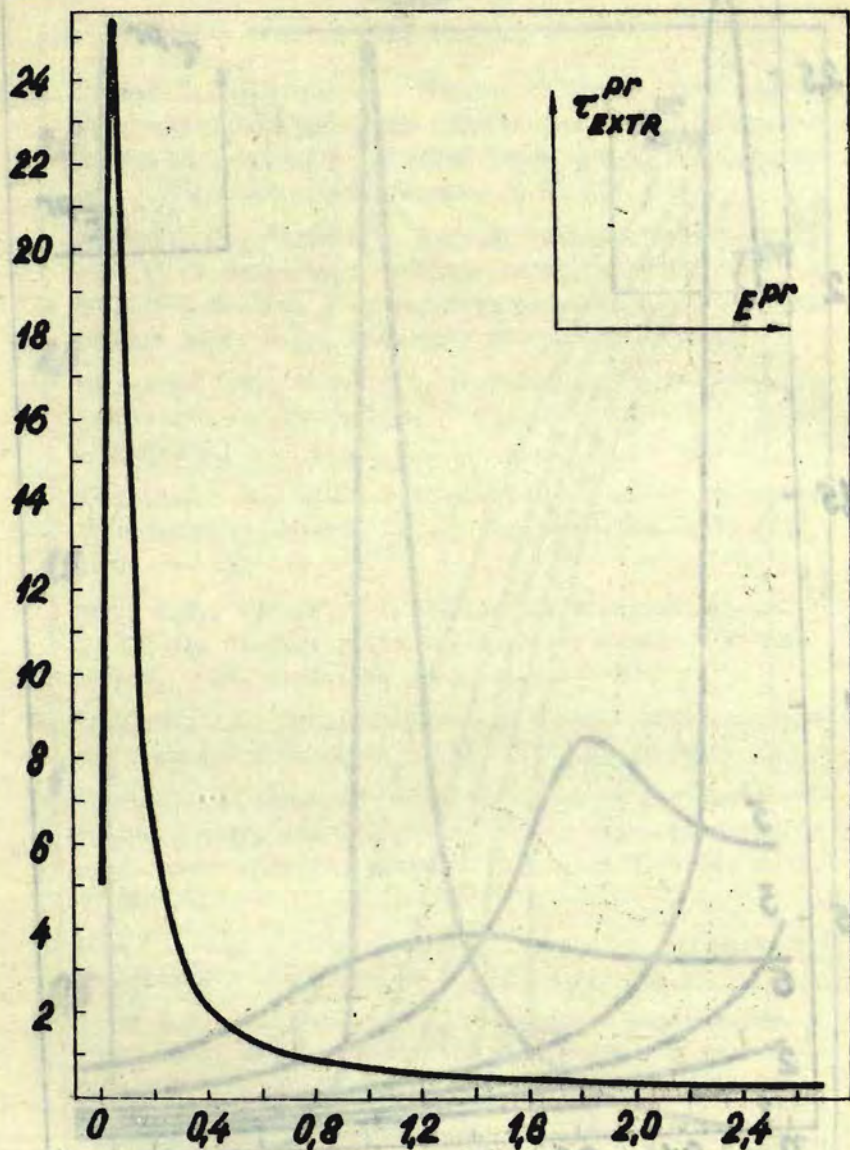


Рис. 17.

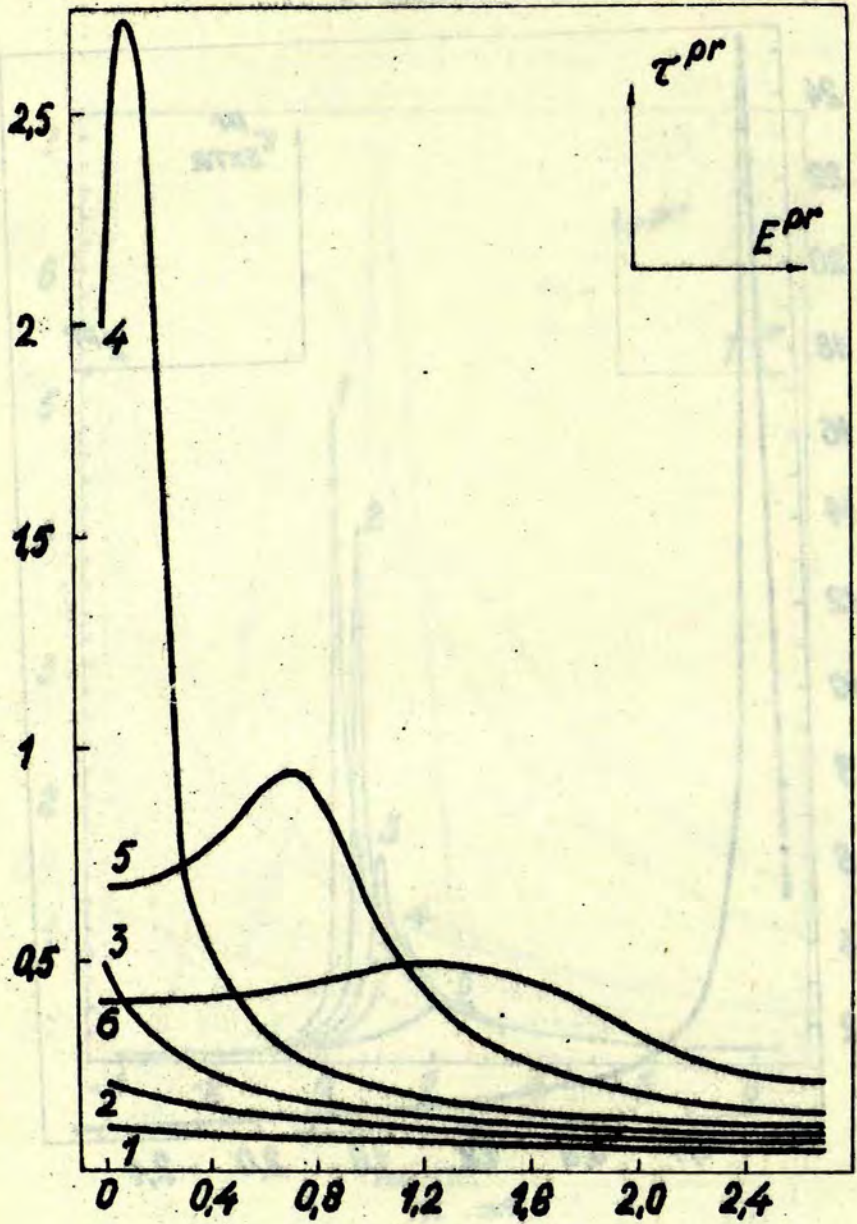


FIG. 18.

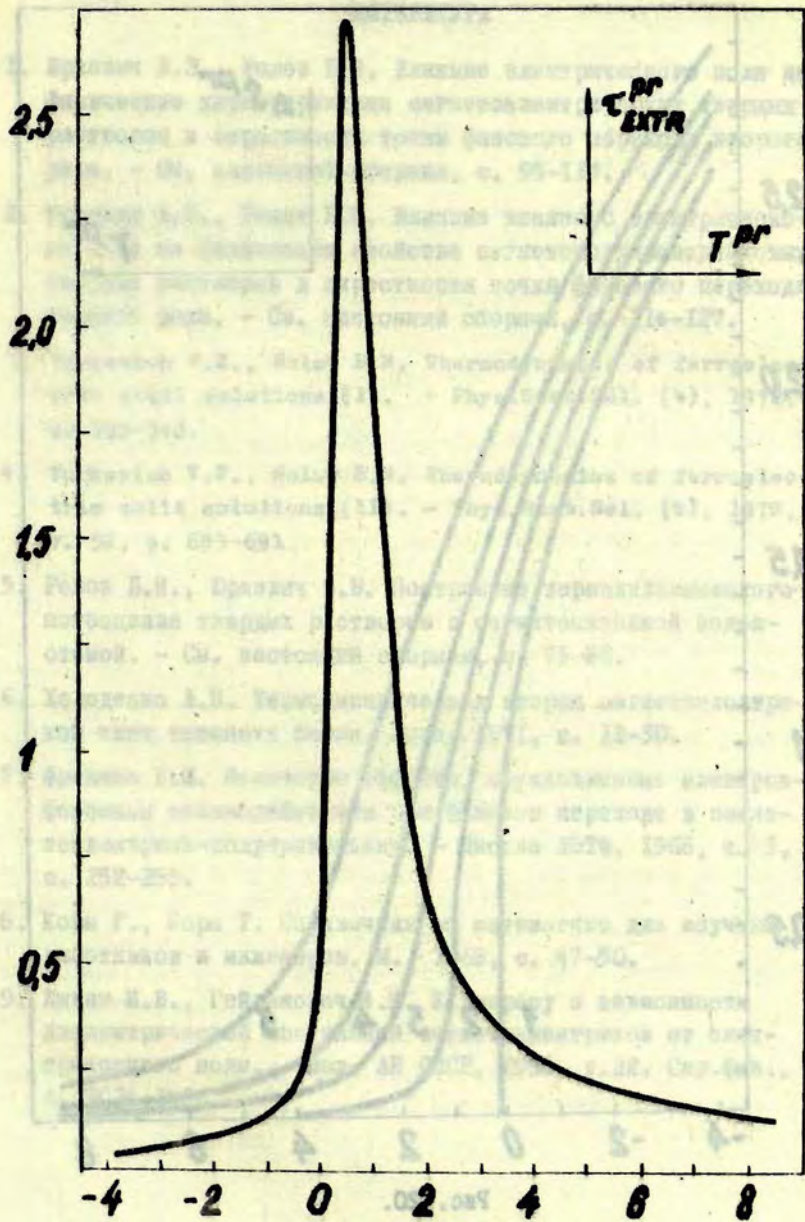


Рис. 19.

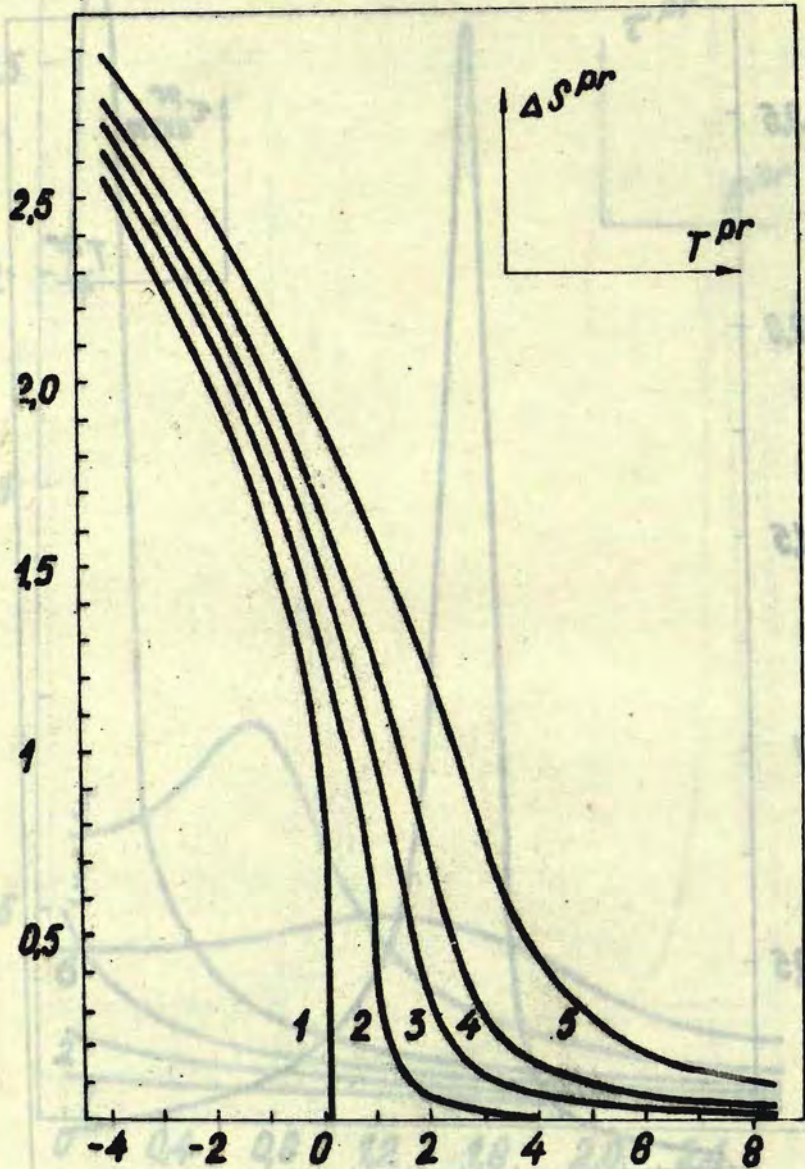


Рис. 20.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Влияние электрического поля на физические характеристики сегнетоэлектрических твердых растворов в окрестности точки фазового перехода второго рода. - См. настоящий сборник, с. 95-113.
2. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Влияние внешнего электрического поля на физические свойства сегнетополупроводниковых твердых растворов в окрестности точки фазового перехода второго рода. - См. настоящий сборник, с. 114-127.
3. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamics of ferroelectric solid solutions (I). - *Phys.Stat.Sol. (b)*, 1972, p. 335-343.
4. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamics of ferroelectric solid solutions (II). - *Phys.Stat.Sol. (b)*, 1972, v. 52, p. 683-691.
5. Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Построение термодинамического потенциала твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой. - См. настоящий сборник, с. 75-88.
6. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига, 1971, с. 12-30.
7. Фридкин В.М. Некоторые эффекты, обусловленные электрон-фононным взаимодействием при фазовом переходе в сегнетоэлектрике-полупроводнике. - *Письма ЖЭТФ*, 1966, т. 3, с. 252-255.
8. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М., 1968, с. 47-50.
9. Лягин И.В., Гейвашович Я.И. К вопросу о зависимости диэлектрической постоянной сегнетоэлектриков от электрического поля. - *Изв. АН СССР*, 1958, т.22. Сер.физ., с. 1424-1426.

10. Богданов С.В. К вопросу о природе диэлектрических свойств стронций-висмут титанатов. - ФТТ, 1963, т. 5, с. 3390-3396.
11. Пасынков Р.Е. Исследование нелинейных свойств монокристаллов и поляризованной керамики $BaTiO_3$ в сильных переменных полях. - ФТТ, 1961, т. 3, с. 1587-1596.
12. Merz W.J. Double hysteresis loop of $BaTiO_3$ at the Curie Point. - Phys.Rev., 1953, v.91, p.513-517.
13. Михельсон Л.М. Релаксационное поглощение ультразвука в монокристалле титаната бария при наличии постоянного электрического поля. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетозлектриках. Рига, 1971, с. 75-82.
14. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Поглощение ультразвука в сегнетозлектрических твердых растворах. - "Уч.зап. ЛГУ им.П.Стучки", 1970, т.147. Размытые фазовые переходы, вып.3, с. 50-56.
15. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетозлектрики и антисегнетозлектрики. Л., 1971, с. 314-316.

В. А. Ивин, Б. Н. Рогов

О СВЯЗИ БИФУРКАЦИИ УРАВНЕНИЯ САМОСОГЛАСОВАННОГО
ПОЛЯ С ФАЗОВЫМИ ПЕРЕХОДАМИ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ
ТЕОРИИ КРИСТАЛЛА

§1. Введение

Одним из наиболее эффективных способов исследования многочастичных систем является метод Боголюбова /1/. Применительно к кристаллам он даёт хорошие результаты в приближении самосогласованного поля (ПСП) /2/. При этом физика кристалла без учета коллективных движений в нем определяется равновесным уравнением самосогласованного поля, а с учетом этих колебаний - кинетическим уравнением самосогласованного поля (кинетическим уравнением Власова). В случае плазмы кинетическое уравнение приводит к ленгмювским колебаниям /3/, а кристалла - к борновскому спектру частот /2/. Так как коллективные колебания оказывают малое влияние на равновесные свойства кристалла, то в классической области теория равновесного кристалла есть статистическая теория многих частиц в приближении равновесного самосогласованного поля. В /5,7,8/ предлагаются некоторые усовершенствования ПСП путем учета корреляций между частицами на "самосогласованном фоне" эффективного поля (самосогласованного поля).

Равновесное уравнение ПСП для системы N одинаковых частиц, расположенных в объеме V при температуре T , взаимодействие между которыми описывается парным потенциалом $\Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|)$, имеет вид

$$\ln \lambda \rho(\vec{r}) + \frac{1}{\theta} \int_V \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}') d^3 \vec{r}' - 0, \quad (1)$$

где $\Theta = kT$, λ - постоянная, определяемая из условия нормировки

$$\int_V \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = N.$$

Искомая одночастичная функция $\rho(\vec{r})$ имеет смысл плотности вероятности того, что при наблюдении за системой из N частиц какая-либо из них будет находиться в элементе объема $d^3\vec{r}$ около точки \vec{r} . Простейшим решением уравнения (I) является решение в виде постоянной

$$\rho = \frac{1}{V}, \quad (2)$$

где $V = V/N$ - удельный объем. Парадоксальность такого решения для кристалла в /2/ связывается с вырождением кристаллического состояния статистического равновесия. Последнее означает, что поскольку в пространстве не выделено какое-либо специальное положение кристаллической решетки, то нахождение $\rho(\vec{r})$ при учете всевозможных положений решетки приводит к постоянному значению $1/V$, а не к периодической функции с периодом решетки. В работах /2,6,9-II/ приближенными методами находятся пространственно периодические решения уравнения (I). Все они вблизи узлов кристаллической решетки имеют характер распределения Гаусса.

Термодинамические свойства рассматриваемой системы могут быть изучены с помощью свободной энергии, имеющей в ПСП с точностью до постоянных слагаемых следующий вид:

$$F = \Theta \int_V \rho(\vec{r}) \ln \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \frac{1}{2\Theta} \int_V \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') d^3\vec{r} d^3\vec{r}' = F\{\rho\}. \quad (3)$$

Последнее равенство в (3) означает, что свободная энергия является функционалом от $\rho(\vec{r})$, минимизируя который получим уравнение (I). Именно поэтому фазовое состояние кристалла в ПСП однозначно определяется периодическими функциями $\rho(\vec{r})$, находимыми из (I). Таким образом, любая информация относительно функций $\rho(\vec{r})$, получаемая из уравнения (I), важна для выяснения поведения физических величин, которые можно определить исходя из выражения для свободной энергии (3) с помощью термодинамических соотношений. В

этом еще раз убедимся, рассматривая проблему фазовых переходов (ФП) в следующих параграфах.

§2. Фазовый переход в кристаллическом состоянии как бифуркация (ветвление решений) равновесного уравнения самосогласованного поля

К настоящему времени статистическая теория ФП разрабатывается в нескольких направлениях /14/. Во-первых, это теория, рассматривающая ФП в связи с особенностями поведения статистической суммы при изменении термодинамических параметров /12/, или близкая ей теория Янга-Ли, в которой термодинамические функции считаются кусочно-аналитическими, а особенности их интерпретируются как относящиеся к ФП /13/. Во-вторых, "нерегулярности" Δ -частичных равновесных функций распределения ($\Delta \leq N$) при изменении термодинамических параметров рассматриваются как проявление ФП /14/. Далее ограничимся одним из видов нерегулярности в рамках второго подхода для одночастичных функций распределения.

Проблема ФП в конденсированных системах осложнена тем, что требует учета взаимодействий многих частиц. Простейшим образом это можно сделать в ПСП. Тогда плотность вероятности распределения частиц в кристалле при известном парном взаимодействии между частицами определяется из нелинейного интегрального уравнения (I). Это уравнение будем также называть уравнением ПСП, опуская слово равновесное, поскольку к кинетическому уравнению пока обращаться не будем.

Для нелинейных уравнений и в том числе для интегральных характерна не столько единственность решений, сколько их множественность /15/. Эта особенность находит свое выражение в явлении бифуркации. Бифуркация есть качественная перестройка картины, даваемой нелинейным уравнением в виде своих решений, при изменении параметров, от которых оно зависит /16/. Поэтому в связи с изучением уравнения (I) естественно рассмотреть ФП в кристалле в терминах бифуркации, что, впрочем, имеет уже приблизительно тридцатилетнюю историю. Так согласно /3,4/ уравнение (I) охватывает любое

фазовое состояние, изучаемое классической статистической механикой, т.е. газы, жидкости, кристаллы, а ФП между ними описываются с помощью ветвящихся решений этого уравнения. Такая универсальность уравнения (1) впоследствии была справедливо отвергнута /2, 17, 18/. Теперь уже существует обширная литература, рассматривающая процессы конденсации и кристаллизации с помощью уравнений, обобщающих (1) и учитывающих члены, ответственные за столкновения частиц и т. д. /18/. Далее в работах /20-22/, в частности, изучалось ветвление решений уравнения ПСП в теории сегнетоэлектричества и антисегнетоэлектричества в той мере, в какой был разработан соответствующий математический аппарат (см. /23/). Среди последних работ можно отметить /24/, где выясняется связь между точками бифуркации уравнения Кирквуда-Сальцбурга и фазовыми переходами.

Последние достижения в теории ветвления решений нелинейных уравнений позволяют достаточно глубоко исследовать уравнение (1) и тем самым детально проанализировать явления в окрестности ФП. Поскольку пока еще не было проделано подобного исследования, то ввиду его несомненной важности в этом и будет состоять цель всего последующего рассмотрения.

Приведем уравнение (1) к каноническому виду. Путем замены

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{\lambda} e^{u(\vec{r})} \quad (4)$$

получим из (1) нелинейное интегральное уравнение типа Гаммерштейна /25/ с экспоненциальной нелинейностью:

$$u(\vec{r}) + \frac{1}{\lambda \Theta} \int_V \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) e^{u(\vec{r}')} d^3 \vec{r}' = 0. \quad (5)$$

Проанализируем уравнение (5) с тем, чтобы выяснить, что можно из него получить для теории ФП. Предположим, что известна функция $u_0(\vec{r})$, являющаяся решением уравнения (5) при значении параметра $\Theta = \Theta_0$:

$$u_0(\vec{r}) + \frac{1}{\lambda \Theta_0} \int_V \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) e^{u_0(\vec{r}')} d^3 \vec{r}' = 0. \quad (6)$$

Пара (u_0, θ_0) называется точкой ветвления (бифуркации) уравнения (5), если для любой малой окрестности точки θ_0 найдется такое $\theta = \theta_0 + \Delta\theta$, которому отвечает по крайней мере два решения уравнения (5) /15/. Таким образом, если пара (u_0, θ_0) является точкой ветвления, то решение уравнения (5) при значениях θ в окрестности θ_0 можно представить в виде

$$u(\vec{r}) = u_0(\vec{r}) + v_i(\vec{r}), \quad (7)$$

причем функций $v_i(\vec{r})$ может быть несколько ($i = 1, 2, \dots, 8$) и они являются малыми добавками, стремящимися к нулю при $\theta \rightarrow \theta_0$.

$$\rho_i(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) e^{v_i(\vec{r})}, \quad \rho_0(\vec{r}) = \frac{1}{\lambda} e^{u_0(\vec{r})} \quad (8)$$

Поскольку в окрестности температуры ветвления θ_0 кристалл характеризуется не одной функцией распределения, а целым набором их, то можно связать бифуркацию уравнения (5) с ФП в рассматриваемой системе. Действительно, фазовое состояние системы однозначно определяется свободной энергией, которая является функционалом от плотности $\rho(\vec{r})$, и поэтому каждой плотности $\rho_i(\vec{r})$ в окрестности температуры бифуркации отвечает своя свободная энергия, причем все они совпадают при $\theta = \theta_0$. Отсюда, в окрестности температуры ветвления возможно многофазное состояние. Приведенное рассуждение дает основание считать температуру ветвления температурой ФП и тогда совокупность отвечающих решений будет характеризовать процессы в кристалле в окрестности температуры фазового перехода (ТФП). Таким образом, каждому отвечающему решению отвечает собственное фазовое состояние с определенным самосогласованным потенциалом

$$u(\vec{r}) = \int_V \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}') d^3 \vec{r}',$$

который определяет колебания частиц кристалла. Отсюда ФП существенным образом связан с изменением характера колебаний. Этот фундаментальный факт хорошо изучен, например, в случае сегнетоэлектриков как теоретически /26/, так и экспериментально /27/.

Запишем уравнения (5) и (6) в символическом виде

$$U = A(u, \theta), \quad (9)$$

$$U_0 = A(u_0, \theta_0), \quad (10)$$

где справа в равенствах стоит нелинейный оператор A . Тогда пара (u_0, θ_0) есть точка ветвления уравнения (9), если единица является собственным значением линейного оператора (производной Фреше) $A'_u(u_0, \theta_0)$. Это утверждение известно как принцип Красносельского (линеаризации) /15,28,29/. В нашем случае имеем /25/

$$(A'_u(u_0, \theta_0)w)(\vec{r}) = \frac{4}{\lambda\theta_0} \int_V \Phi(|\vec{r}-\vec{r}'|) e^{u_0(\vec{r}')} \omega(\vec{r}') d^3\vec{r}' \quad (11)$$

Далее будут найдены собственные значения этого оператора, выраженные через параметры, которые характеризуют рассматриваемую систему. Приравнявая одно из собственных значений единице, получим условия, определяющие температуру ветвления (ТФП).

Для дальнейшего анализа необходимо иметь известную функцию $\rho_0(\vec{r})$, для которой и следует рассматривать ответвляющиеся решения уравнения ПСП. Ограничимся пока простейшим решением типа (2), чтобы не загромождать выкладки сложными расчетами, затемняющими идейную сторону, и развить соответствующую методику применительно к рассматриваемому кругу вопросов. Отметим только, что в /17/ по поводу ветвления около решения (2) делается вывод как о соответствующем критическому переходу, тогда как ветвление относительно пространственно периодического решения отвечает переходу кристалла, например, в состояние с двумя кристаллическими полиморфными модификациями, находящимися в равновесии. Далее, однако, убедимся, что из рассмотрения ветвления относительно решения (2) можно получить много интересных результатов и для теории кристалла.

§3. Метод ветвления в теории сегнетоэлектрических фазовых переходов

Основной проблемой в теории сегнетоэлектричества является природа спонтанной поляризации, или совокупности условий её осуществления. Рассмотрим в связи с этим статистический подход в теории сегнетоэлектриков типа смещения (в частности, типа перовскита) /19-22/, поскольку он является конкретной реализацией вышеизложенной теории. В качестве примера остановимся на кубически-тетрагональном (сегнетоэлектрическом) ФП в титанате бария.

В кубической фазе кристалл можно подразделить на пять химически однородных кубических подрешеток, каждую из которых можно рассматривать, в свою очередь, как состоящую, например, из двух сверхструктурных подрешеток. Ионы кристалла совершают гармонические (либо ангармонические) колебания около положений равновесия в потенциальном поле с кубической симметрией. Вблизи ТФП решетка становится рыхлой и неустойчивой. Это значит, что положения равновесия ионов не обладают регулярностью кубической или тетрагональной кристаллической структуры.

Если исходить из первоначально устойчивой кубической структуры, то тепловое движение ионов в окрестности ТФП можно описать следующим образом. Пусть $\vec{\rho}$ есть смещение иона в новое положение равновесия, около которого он будет совершать равновесные колебательные движения. Ниже ТФП новые положения равновесия приобретают макроскопическую упорядоченность, соответствующую тетрагональной структуре. В пространстве ионных смещений (т.е. конфигурационном подпространстве рассматриваемой системы) можно ввести функции распределения $F_1(\vec{\rho})$, $F_2(\vec{\rho}_1, \vec{\rho}_2)$, ..., $F_\Delta(\vec{\rho}_1, \vec{\rho}_2, \dots, \vec{\rho}_\Delta)$, ..., определяющие вероятность того, что ионы 1, 2, ... сместятся из равновесных положений на векторы $\vec{\rho}_1, \vec{\rho}_2, \dots$. Эти функции определяются из равновесной цепочки уравнений Боголюбова /1/. Взяв первое уравнение цепочки с мультипликативной аппроксимацией для двухчастичной функции распре-

ления, приходим к самосогласованной задаче.

Появление отличных от нуля нечетных моментов от составляющих ионных смещений, т.е. ФП, связано с исчезновением симметрии отражения потенциальной энергии иона относительно соответствующей плоскости. Поэтому ФП в сегнетовлектрическом кристалле есть переход из состояния с меньшим числом плоскостей отражательной симметрии потенциальной энергии иона в состояние с большим числом таких плоскостей. Этот факт позволяет свести задачу об определении ТФП к проблеме ветвления решений нелинейных интегральных уравнений. Эти точки бифуркации отвечают таким температурам, ниже которых состояние с равной нулю антисимметричной частью потенциальной энергии смещенного иона становится уже термодинамически неустойчивым.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.-Л., 1946, с.7-14, 49-56.
2. Базаров И.П. Статистическая теория кристаллического состояния. М., 1972, с. 5-70.
3. Власов А.А. Теория многих частиц. М.-Л., 1950, с. 150-199, 200-231.
4. Власов А.А. Статистические функции распределения. М., 1966, с. 309-323.
5. Браут Р. Фазовые переходы. М., 1967, с. 77-161.
6. Аринштейн Э.А. Явление кристаллизации в статистической физике. В кн.: Сборник научных трудов Томск. инж.-строит. ин-та, 1958, т. 3, с. 49-78.
7. Аринштейн Э.А. Вариационный принцип в статистической физике. Автореф. докторск. диссерт., Томский гос. университет, 1972.
8. Рез А.И. Исследование термодинамических функций методом самосогласованного поля. Автореф. канд. дисс., МФТИ, 1972.

9. Головкин В.А. Распределение плотности в кристалле. - ФТТ, 1967, т. 9, с. 1538-1540.
10. Терлецкий Я.П., Зубов В.И. К квазиравновесной теории кристалла. - Вестник МГУ, 1968, № 5. Сер. физ., астр., с. 53-60.
11. Наркович И.И., Немцов В.Б., Ротт Л.А. Вычисление на ЭВМ коррелятивных функций молекулярного кристалла. - Изв. вузов, 1973, № 4. Физика, с. 95-100.
12. Гейликман Б.Т. Статистическая теория фазовых превращений. М., 1954, с. 51-58; 72-90.
13. Хуанг К. Статистическая механика. М., 1966, с. 346-351.
14. Рюэль Д. Статистическая механика. Строгие результаты. М., 1971, с. 160-208; 347-350.
15. Бирман М.Ш., Виленкин Н.Я., Горин Е.А. и др. Функциональный анализ. М., 1972, с. 306, 333-335.
16. Арнольд В.И. Лекции о бифуркациях и версальных семействах. - УМН, 1972, т. 27, в. 5, с. 119-120.
17. Базаров И.П. Метод модифицированного самосогласованного поля в теории жидкости и газа. - Вестник МГУ, 1966, № 6. Сер. физ., астр., с. 25-32.
18. Girmela M. Kinetic Equation Approach to Phase Transitions. - J. Statist. Phys., 1971, v. 3, p. 347-364.
19. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., 1971, с. 109-112.
20. Клячкин В.И. К теории сегнето- и антисегнетоэлектриков. - ФТТ, 1959, т. 1, с. 1874-1877.
21. Клячкин В.И. К статистической теории сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков. - Изв. АН СССР, 1960, т. 24. Сер. физич., с. 1176-1179.

22. Клячкин В.И. К вопросу о статистической теории сегнето- и антисегнетоэлектриков. - ФТТ, 1961, т.3, с.373-381.
23. Вайнберг М.М. Вариационные методы исследования нелинейных операторов. М., 1956, с. 183-194; 314-333.
24. Cheng Ing-Iih S., Kozak John. J. On the relationship between bifurcation points of the Kirkwood - Salsburg equation and phase transitions. - J.Math.Phys., 1973, v. 14, p. 632-637.
25. Забрёйко П.П., Кошелев А.И., Красносельский М.А. и др. Интегральные уравнения. М., 1968, с. 24, 384-387, 426-427.
26. Cochran W. Crystal stability and the theory of ferroelectricity. Part 2. Piezoelectric crystals. - Adv. Phys., 1961, v. 10, p. 401-420.
27. Мураин В.Н. Колебательные спектры титанатов стронция, бария и кальция. - В кн.: Труды ФИАН, 1969, т. 48, с. 145-202.
28. Красносельский М.А., Вайникко Г.М., Забрёйко П.П. и др. Приближенное решение операторных уравнений. М., 1969, с. 304-436.
29. Вайнберг М.М., Треногин В.А. Теория ветвления решений нелинейных уравнений. М., 1969, с.34-60; 163-277.

В. А. Ивин

ОБ ОДНОЙ ЗАДАЧЕ НА СОБСТВЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ
 ДЛЯ ИНТЕГРАЛЬНОГО ОПЕРАТОРА ФРЕДГОЛЬМА
 В ТЕОРИИ КРИСТАЛЛА В ПРИБЛИЖЕНИИ
 САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

В предыдущей работе /1/ возникла проблема выяснения условий, при которых единица является собственным значением линейного оператора, действующего следующим образом:

$$(A'_u(u_0, \theta_0) w)(\vec{r}) = -\frac{1}{\lambda \theta_0} \int_V \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) e^{u_0(\vec{r}')} w(\vec{r}') d^3 \vec{r}', \quad (1)$$

где λ - постоянная, $U_0(\vec{r})$ - известное решение уравнения приближения самосогласованного поля (ПСП) при температуре θ_0 , $\Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ - парный центральный потенциал взаимодействия между частицами. Для решения указанной проблемы прежде всего найдем собственные значения и собственные функции оператора (1).

Следуя /1/, выражение для $U_0(\vec{r}')$ получим из решения $\rho_0 = \frac{I}{v_0}$ и связи $\rho_0 = \frac{I}{\lambda} e^{u_0}$, где v_0 - удельный объем при температуре θ_0 . Тогда придем к задаче на собственные значения и собственные функции для оператора

$$(Bw)(\vec{r}) = \mathcal{L} \int_V \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) w(\vec{r}') d^3 \vec{r}', \quad \mathcal{L} = -\frac{1}{\theta_0 v_0}. \quad (2)$$

Поскольку ядро оператора (2) симметрично и ограничено (см. /2/), то можно воспользоваться методом Келлога /3/. Для этого, исходя из некоторой известной ("затравочной") функции $f_0(\vec{r})$, построим последовательность функций

$$f_n = B^n f_0, \quad n = 1, 2, \dots$$

С помощью нормы функций f_n определим следующую последовательность чисел

$$r_n = \frac{\|f_n\|}{\|f_{n-1}\|}, \quad n = 1, 2, \dots$$

и рассмотрим для неё предел

$$r = \lim_{n \rightarrow \infty} r_n. \quad (3)$$

Введем также последовательность нормированных функций

$$g_n(\vec{r}) = \frac{f_n(\vec{r})}{\|f_n\|}, \quad \|g_n\| = 1$$

и её предельную функцию

$$h(\vec{r}) = \lim_{n \rightarrow \infty} g_n(\vec{r}). \quad (4)$$

Тогда собственной функцией и собственным значением оператора B^2 будут соответственно $h(\vec{r})$ и r . Теперь нетрудно решить ту же задачу для оператора B . Положив

$$\psi = h + \frac{1}{r} B h, \quad \chi = h - \frac{1}{r} B h,$$

будем иметь

$$B\psi = r\psi, \quad B\chi = -r\chi.$$

Так как $\psi + \chi = 2h \neq 0$, то ψ и χ не могут быть одновременно равны нулю; следовательно, из чисел r и $-r$ хотя бы одно является собственным значением оператора B .

В теории кристалла удобно представить функции координат в виде разложения в ряд Фурье по векторам \vec{K}_g обратной решетки кристалла /4/:

$$F(\vec{r}) = \sum_g F_g e^{i\vec{K}_g \vec{r}}, \quad F_g = \frac{1}{V} \int_V F(\vec{r}) e^{-i\vec{K}_g \vec{r}} d^3 \vec{r}, \quad (5)$$

где

$$\vec{K}_g = 2\pi(g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3), \quad \vec{K}_g \vec{r} = 2\pi \left(\frac{g_1 x}{a_1} + \frac{g_2 y}{a_2} + \frac{g_3 z}{a_3} \right)$$

и g есть тройка целых чисел g_1, g_2, g_3 , пробегающих значения от $-\infty$ до $+\infty$; $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ - векторы обратной решетки, определяемые соотношениями

$$\vec{b}_1 = \frac{1}{\Omega_0} [\vec{a}_2, \vec{a}_3], \vec{b}_2 = \frac{1}{\Omega_0} [\vec{a}_3, \vec{a}_1], \vec{b}_3 = \frac{1}{\Omega_0} [\vec{a}_1, \vec{a}_2], \Omega_0 = (\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3),$$

где $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ - основные периоды кристаллической решетки. Функцию $F(\vec{r})$ можно также переписать в другом виде, перегруппировав члены ряда (5), именно:

$$F(\vec{r}) = \sum_{\kappa=0}^{\infty} F_{\kappa}(\vec{r}), \quad F_{\kappa}(\vec{r}) = \sum_{g^2=\kappa} F_g e^{i\vec{K}_g \vec{r}}, \quad (6)$$

причем суммирование во втором случае проводится по тем тройкам целых чисел, сумма квадратов которых равна κ .

Введем коэффициенты

$$\varphi_g = \int \varphi(|\vec{r}-\vec{r}'|) e^{-i\vec{K}_g(\vec{r}-\vec{r}')} d^3\vec{r}', \quad (7)$$

которые согласно /2/ обладают следующими свойствами

$$\varphi_g = \varphi_{\kappa}, \quad \kappa = g_1^2 + g_2^2 + g_3^2 = 0, 1, 2, \dots, \quad (8)$$

$$|\varphi_{\kappa}| \geq |\varphi_{\kappa+1}| \quad (9)$$

Взяв в качестве затравочной функцию (6), можно показать, что общий член $f_n(\vec{r})$ последовательности имеет вид

$$f_n(\vec{r}) = \mathcal{L}^n \sum_{\kappa=0}^{\infty} \varphi_{\kappa}^n F_{\kappa}(\vec{r}),$$

а его норма дается выражением

$$\|f_n\|^2 = \int \overline{f_n(\vec{r})} f_n(\vec{r}) d^3\vec{r} = \mathcal{L}^{2n} \sum_{\kappa=0}^{\infty} b_{\kappa} |\varphi_{\kappa}|^{2n}, \quad b_{\kappa} = \sum_{g^2=\kappa} |F_g|^2.$$

Приступим теперь к конструированию последовательности чисел r_n . Из определения следует, что

$$r_n = \mathcal{L} \left(\frac{\sum_{\kappa=0}^{\infty} b_{\kappa} |\varphi_{\kappa}|^{2n}}{\sum_{\kappa=0}^{\infty} b_{\kappa} |\varphi_{\kappa}|^{2(n-1)}} \right)^{1/2}$$

Это выражение можно сделать более компактным, именно:

$$r_n = \mathcal{L} \left(\left[\frac{d}{d\lambda} \sqrt[n]{\sum_{k=0}^{\infty} b_k (|\varphi_k|^2 + \lambda)^n} \right]_{\lambda=0} \right)^{-1/2}$$

Для вычисления r по формуле (3) рассмотрим промежуточный предел

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left[\sum_{k=0}^{\infty} b_k (|\varphi_k|^2 + \lambda)^n \right]^{1/n} = |\varphi_{k_0}|^2 + \lambda.$$

Здесь целое число k принимает такое значение k_0 , при котором функция $|\varphi_k|^2$ достигает наибольшего значения. Отсюда и из (9) сразу получаем, что

$$r = \mathcal{L} |\varphi_0|. \quad (10)$$

Вычислим таким же образом функцию $h(\vec{r})$ по формуле (4).

Для удобства рассмотрим промежуточный предел:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\varphi_n^k}{\left(\sum_{k=0}^{\infty} b_k |\varphi_k|^2 n \right)^{1/2}} = \begin{cases} 0, & k \neq k_0, \\ \frac{1}{\sqrt{b_{k_0}}}, & k = k_0, \end{cases}$$

где k_0 имеет тот же смысл, как и выше, т.е. $k_0 = 0$. Поэтому окончательно имеем

$$h(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \frac{F_0(\vec{r})}{\sqrt{b_0}} = \frac{1}{\sqrt{V b_0}} \sum_{q^2=0} F_q e^{i\vec{K}_q \vec{r}}. \quad (11)$$

Теперь, однако, возникает проблема обнаружения всех возможных собственных значений и собственных функций. Это можно сделать следующим образом. Действительно, из-за произвольности затравочной функции рассмотрим случай, когда в (6) все $F_q = 0$ при $q^2 < n$ и все $F_q \neq 0$ при $q^2 \geq n$. Тогда соотношения (10) и (11) преобразуются к виду

$$r = \mathcal{L} |\varphi_n|, \quad h(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V b_n}} \sum_{q^2=n} F_q e^{i\vec{K}_q \vec{r}}$$

Остается пронумеровать собственные значения и собственные функции, т.е.

$$r_k = \mathcal{L} |\varphi_k|, \quad h_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V b_k}} \sum_{q^2=k} F_q e^{i\vec{K}_q \vec{r}}, \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

Непосредственными вычислениями можно убедиться в том, что

$$(B h_k)(\vec{r}) = \mathcal{L}\varphi_k \cdot h_k(\vec{r}).$$

Отсюда следует, что собственные значения оператора (2) есть числа $\mathcal{L}\varphi_k$ $k = 0, 1, 2, \dots$. Этим числам отвечают собственные функции $h_k(\vec{r})$, представляющие суммы экспонент, каждая из которых также является собственной функцией оператора B , отвечающей тому же собственному значению. Указанные экспоненты образуют базис соответствующего собственного подпространства оператора B , который в ортонормированном виде можно записать следующим образом:

$$h_{k,\ell}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{K}_{g\ell} \vec{r}}, \quad \ell = 1, 2, \dots, \alpha_k, \quad (12)$$

где с помощью индекса ℓ пронумерованы все тройки чисел g , для которых $g^2 = k$, и их количество равно α_k . Это же число α_k равно кратности собственного значения (размерности собственного подпространства).

Поскольку система ортонормированных функций (12) ($k = 0, 1, 2, \dots$) является полной, то тем самым числами $\mathcal{L}\varphi_k$ исчерпываются все собственные значения оператора (2).

Таким образом, собственными значениями оператора B являются числа $\mathcal{L}\varphi_k$ ($k = 0, 1, 2, \dots$), а отвечающие им собственные функции есть (12).

В дальнейшем потребуется рассмотреть еще одну задачу на собственные значения и собственные функции, именно:

$$\int_V [\mathcal{L}\varphi(|\vec{r}-\vec{r}'|) - \sum_{\ell=1}^{\alpha_{k_0}} h_{k_0,\ell}(\vec{r}) h_{k_0,\ell}^*(\vec{r}')] w(\vec{r}') d^3\vec{r}' = r w(\vec{r}). \quad (13)$$

Учитывая представление ядра /3/

$$\mathcal{L}\varphi(|\vec{r}-\vec{r}'|) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{\ell=1}^{\alpha_k} r_k h_{k,\ell}(\vec{r}) h_{k,\ell}^*(\vec{r}'),$$

задача (13) переписется в виде

$$\int_V \left[\sum_{k=0}^{\infty} \sum_{\ell=1}^{\alpha_k} r_k h_{k,\ell}(\vec{r}) h_{k,\ell}^*(\vec{r}') \right] w(\vec{r}') d^3\vec{r}' = r w(\vec{r}),$$

где стрих у суммы означает пропуски k , равного k_0 . Взяв $w(\vec{r})$ в виде разложения в ряд Фурье, получим из последнего равенства

$$\sum_{k \neq 0}^{\infty} (r_k - r) \sum_{\ell=1}^{\alpha_k} w_{g_{\ell}} h_{k,\ell}(\vec{r}) - r \sum_{\ell=1}^{\alpha_{k_0}} w_{g_{\ell}} h_{k_0,\ell}(\vec{r}) = 0. \quad (14)$$

Тождество (14) имеет место, если при $r = r_{k^*}$ ($k^* \neq k_0$) все $w_{g_{\ell}} = 0$ с $g_{\ell}^2 \neq k^*$ и $w_{g_{\ell}} \neq 0$ с $g_{\ell}^2 = k^*$. Если $r = r_{k_0}$, то равенство (14) выполняется при $w_{g_{\ell}} = 0$ с $g_{\ell}^2 = 0, 1, 2, \dots$. Поскольку собственная функция задачи (13), отвечающая $r = r_0$, равна нулю, то это значение не является собственным. Таким образом, собственными значениями и собственными функциями задачи (13) являются соответственно числа $\mathcal{L}\varphi_k$ и функции (12) при условии $k \neq k_0$.

В заключение автор выражает свою благодарность М.А.Гольдману за полезные советы и обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ивин В.А., Ролов Б.Н. О связи бифуркации уравнения самосогласованного поля с фазовыми переходами в статистической теории кристалла. - См. настоящий сборник, с. 165-174.
2. Ивин В.А., Ролов Б.Н. Бифуркация уравнения самосогласованного поля для кристаллов с простыми решетками. - см. настоящий сборник, с. 181-196.
3. Рисс Ф., Секефальви-Надь. Лекции по функциональному анализу. М., 1954, с. 260-261; 263.
4. Косевич А.М. Основы механики кристаллической решетки. М., 1972, с. 13-19.

В.А.Ивин, Б.Н.Ролов

БИФУРКАЦИЯ УРАВНЕНИЯ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ С ПРОСТЫМИ РЕШЕТКАМИ

Наиболее развитой теорией кристалла в классической области является статистическая теория многих частиц в приближении самосогласованного поля /1/. Основное уравнение её имеет вид

$$\ln \lambda \rho(\vec{r}) + \frac{1}{\theta} \int_V \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}') d^3 \vec{r}' = 0, \quad (1)$$

где $\theta = kT$, $\rho(\vec{r})$ - плотность вероятности нахождения какой-либо частицы в элементе объема $d^3 \vec{r}$ около точки \vec{r} области пространства V , занимаемого системой N частиц при температуре T ; $\Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ - парный центральный потенциал взаимодействия между частицами; λ - нормировочная постоянная. Физические величины, характеризующие тепловые свойства рассматриваемой системы, можно определить исходя из свободной энергии с помощью термодинамических соотношений. Поскольку она является функционалом от $\rho(\vec{r})$, то ветвление решений уравнения (1) можно связать с возникновением новых фаз /4/. Последующее рассмотрение будет посвящено получению решений уравнения (1), ответвляющихся от пространственно однородного.

§1. Модель межчастичных взаимодействий в кристалле

Обсудим для простоты картину взаимодействий в кристаллическом аргоне. Хотя теория этого вопроса чрезвычайно обширна /6-9/, однако при выборе модели возникают трудности, связанные со сложностью расчетов для некоторых типов

теоретически обоснованных потенциалов. Приходится упрощать модели и в этом кроется определенная опасность, ведущая к неадекватному рассмотрению изучаемого явления.

Наиболее реалистичной моделью межатомного взаимодействия является потенциал Леннарда-Джонса (12-6) /9/:

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], \quad (2)$$

который имеет минимум глубиной $-\epsilon$ при межатомном расстоянии $r_m = \sigma \sqrt[6]{2}$. Тем не менее, потенциал Леннарда-

Джонса нельзя считать достаточно точным приближением парного взаимодействия даже для инертных газов /9/. Поэтому будем рассматривать систему с таким потенциалом в качестве модели.

Потенциал (2) содержит обратные степени расстояний между частицами. Следовательно, для точечных частиц при нулевых расстояниях будем иметь бесконечно большие значения энергий взаимодействия. Это, в частности, ведет к тому, что интегралы от потенциалов Леннарда-Джонса расходятся. Поэтому необходимо найти процедуру для устранения подобных расходимостей. Этого можно добиться путем введения вариационного параметра обрезания потенциала в окрестности нуля /10, 11/. Физически, однако, ясно, что атомы в кристалле не могут как угодно сближаться. Для кристалла это имеет место, с одной стороны, по причине того, что смещение структурных элементов кристалла от положения равновесия при колебаниях не превосходит приблизительно десятой части постоянной решетки, и, с другой стороны, при перекрывании внешних оболочек, т.е. при расстояниях, меньших σ , они интенсивно расталкиваются /6/. Именно поэтому атомы в кристалле можно в некотором приближении рассматривать как "твердые шары" определенного радиуса, взаимодействующие по закону, описываемому "обрезанным" потенциалом Леннарда-Джонса. Очевидно, центры таких шаров в случае одинаковых частиц не могут сближаться на расстояние, меньшее их диаметра. В качестве последнего можно взять, например, параметр σ , т.к. при $|\vec{r} - \vec{r}'| \geq \sigma$ $\Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) \leq 0$ (частицы притягиваются), а при

$|\vec{r} - \vec{r}'| < \delta$ $\Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) > 0$ (частицы сильно отталкиваются друг от друга). Поэтому окончательный вид используемого далее обрезанного потенциала Леннарда-Джонса можно записать следующим образом

$$\Phi(|\vec{r}'|) = \begin{cases} +\infty, & r < \delta, \\ 4\epsilon \left[\left(\frac{\delta}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\delta}{r}\right)^6 \right], & r \geq \delta. \end{cases} \quad (3)$$

В дальнейшем потребуется явный вид и свойства коэффициентов Φ_g разложения потенциала взаимодействия в ряд Фурье. По определению

$$\Phi_g = \int_V \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) e^{-i\vec{K}_g(\vec{r} - \vec{r}')} d^3r' = - \int_V \Phi(|\vec{r}|) \cos \vec{K}_g \vec{r} d^3r. \quad (4)$$

После несложных вычислений для простой кубической решетки с периодом a получается, что

$$\Phi_g = -16\pi\epsilon\delta^3 I(\gamma_g), \quad (5)$$

$$\gamma_g = \frac{2\pi\delta}{a} \sqrt{g_1^2 + g_2^2 + g_3^2}, \quad (6)$$

где функция $I(x)$ дается выражением

$$\begin{aligned} I(x) = & x^3 \left(\frac{x^6}{40!} + \frac{1}{4!} \right) \text{si}(x) + \\ & + \cos x \left(\frac{x^8}{40!} - \frac{2!x^6}{40!} + \frac{4!x^4}{40!} + \frac{209}{240} \frac{1}{4!} x^2 - \frac{13}{180} \right) + \quad (7) \\ & + \frac{\sin x}{x} \left(\frac{x^6}{40!} - \frac{3!x^6}{40!} + \frac{5!x^4}{40!} + \frac{29}{30} \frac{1}{4!} x^2 - \frac{3}{20} \right). \end{aligned}$$

Отметим некоторые элементарные свойства функции $I(x)$:

$$\lim_{x \rightarrow 0} I(x) = -\frac{2}{9}, \quad \lim_{x \rightarrow \infty} I(x) = 0, \quad (8)$$

причем первый предел отвечает минимуму функции. Для получения второго предела использовалась асимптотика интег-

рального синуса, приведенная в /12/. Зависимость коэффициентов Φ_q от индекса $q = (q_1, q_2, q_3)$ определяется с помощью (5), (6), откуда

$$\Phi_q \equiv \Phi_k, \quad k = q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 0, 1, 2, \dots \quad (9)$$

Путем несложного анализа выражений (5) и (7) можно убедиться в том, что

$$|\Phi_k| \geq |\Phi_{k+1}|, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (10)$$

Для этого достаточно воспользоваться свойством абсолютной величины $|\alpha + \beta + \dots + \gamma| \leq |\alpha| + |\beta| + \dots + |\gamma|$ и заменить абсолютные величины функций $\sin \gamma_k$, $\cos \gamma_k$, $si(\gamma_k)$ через их наибольшие значения.

§2. Построение решений уравнения самосогласованного поля, отвечающих от пространственно однородного в окрестности температуры фазового перехода

Путем замены

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{\lambda} e^{u(\vec{r})} \quad (11)$$

нелинейное интегральное уравнение (I) типа Гаммерштейна приводится к каноническому виду

$$u(\vec{r}) + \frac{1}{\lambda \theta} \int_V \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) e^{u(\vec{r}')} d^3 \vec{r}' = 0. \quad (12)$$

В качестве известного решения уравнения (I) при температуре θ_0 возьмём

$$\rho_0 = \frac{1}{V_0}, \quad (13)$$

где V_0 - удельный объем при указанной температуре. Согласно (11) решению (13) отвечает функция $u_0(\vec{r})$ и

$$u_0(\vec{r}) + \frac{1}{\lambda \theta_0} \int_V \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) e^{u_0(\vec{r}')} d^3 \vec{r}' = 0. \quad (14)$$

Новые решения уравнения (12) в окрестности Θ_0 будем искать в виде /13/

$$u(\vec{r}) = u_0(\vec{r}) + v(\vec{r}), \quad \mu = \frac{1}{\partial v} = \frac{1}{\Theta_0 v_0} + \tau = \mu_0 + \tau, \quad (15)$$

причем $v(\vec{r}) \rightarrow 0$ при $\tau \rightarrow 0$. Заменяя экспоненту в (12) её представлением через ряд, который сходится равномерно и поэтому допускает дальнейшие операции над ним, используя (15) и тождество (14), получим

$$v(\vec{r}) - \mu_0 \int \Phi'(|\vec{r} - \vec{r}'|) v(\vec{r}') d^3 \vec{r}' = \tau f(\vec{r}) + \sum_{m+n \geq 2} \frac{\tau^{m+n} \mu_0^{1-n}}{m!} \int \Phi'(|\vec{r} - \vec{r}'|) v^m(\vec{r}') d^3 \vec{r}', \quad n=0,1. \quad (16)$$

где использованы обозначения

$$\Phi'(|\vec{r} - \vec{r}'|) = -\Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|), \quad f(\vec{r}) = \int \Phi'(|\vec{r} - \vec{r}'|) d^3 \vec{r}'. \quad (17)$$

Функция $\Phi'(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ согласно сказанному в §1 является квадратично интегрируемой и, кроме того, симметричной относительно перестановки аргументов \vec{r} и \vec{r}' . Поэтому уравнение (16) можно рассматривать как интегральное уравнение Фредгольма, если формально считать правую часть за свободный член. Оператор Фредгольма действует в данном случае следующим образом:

$$(Bw)(\vec{r}) = \mu_0 \int \Phi'(|\vec{r} - \vec{r}'|) w(\vec{r}') d^3 \vec{r}'. \quad (18)$$

Этот оператор совпадает с производной Фреше нелинейного оператора, рассмотренного в /4/. Для оператора Фредгольма (18) возможны две альтернативы: единица не является собственным значением (регулярный случай) и единица является собственным значением (случай ветвления). Если, кроме того, единица есть η -кратное собственное значение, то говорят об η -мерном случае ветвления.

В регулярном случае для (13) получается температурозависящее решение при малых отклонениях от Θ_0 , именно:

$$\rho = \rho_0 \exp \left\{ g\tau + \sum_{i=2}^{\infty} a_i \tau^i \right\}, \quad g = \frac{1}{\mu_0} \frac{r_0}{1-r_0}, \quad (18a)$$

где коэффициенты a_i находятся из соответствующей рекуррентной системы.

В связи с теорией ФП остановимся более подробно на случае ветвления. Согласно /5/ собственными значениями и собственными функциями оператора Фредгольма (18) являются соответственно

$$r_k = -\mu_0 \Phi_k, \quad k = 0, 1, 2, \dots, \quad (19)$$

$$h_{k,j}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{X}_{g_j} \cdot \vec{r}}, \quad j = 1, 2, \dots, \alpha_k, \quad (20)$$

где α_k есть количество троек целых чисел g_j , пронумерованных индексом j , сумма квадратов которых равна k . Для бифуркации уравнения (16) необходимо, чтобы единица была собственным значением оператора (18). Поэтому остается найти такие Θ_0 и K_0 , чтобы

$$r_{k_0} = 1, \quad -\mu_0 \Phi_{k_0} = 1. \quad (21)$$

Согласно /5/ единица тогда является α_{k_0} -кратным собственным значением, т.е. имеет место случай α_{k_0} -мерного ветвления. Введем оператор \tilde{B} следующими соотношениями

$$\begin{aligned} (\tilde{B}w)(\vec{r}) &= \int_V E(\vec{r}, \vec{r}') w(\vec{r}') d^3 \vec{r}', \\ E(\vec{r}, \vec{r}') &= \mu_0 \Phi'(|\vec{r} - \vec{r}'|) - \sum_{j=1}^{\alpha_{k_0}} h_{k_0,j}(\vec{r}) h_{k_0,j}^*(\vec{r}'). \end{aligned} \quad (22)$$

Тогда по лемме Шмидта /13, §8.3/ единица не является собственным значением оператора \tilde{B} и поэтому для него существует резольвента Фредгольма $R(\vec{r}, \vec{r}')$. Заменяя ядро уравнения (16) через ядро $E(\vec{r}, \vec{r}')$, получим следующее формальное уравнение Фредгольма

$$v(\vec{r}) - \int_V E(\vec{r}, \vec{r}') v(\vec{r}') d^3 r' = \sum_{j=1}^{\alpha_{\text{ко}}} \xi_j h_{\text{ко},j}(\vec{r}) + \tau f(\vec{r}) + \sum_{m+n \geq 2} \frac{\tau^n \mu_0^{1-n}}{m!} \int_V \varphi'(|\vec{r}-\vec{r}'|) v^m(\vec{r}') d^3 r', \quad n=0,1, \quad (23)$$

где введены параметры

$$\xi_j = \int_V h_{\text{ко},j}^*(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3 r. \quad (24)$$

Принимая правую часть уравнения (23) за свободный член, решение его через резольвенту $R(\vec{r}, \vec{r}')$ запишется следующим образом

$$v(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{\alpha_{\text{ко}}} \xi_j h_{\text{ко},j}(\vec{r}) + \tau g(\vec{r}) + \sum_{m+n \geq 2} \tau^n \int_V g_{mm}(\vec{r}, \vec{r}') v^m(\vec{r}') d^3 r', \quad (25)$$

где использованы обозначения

$$\begin{aligned} g(\vec{r}) &= f(\vec{r}) + \int_V R(\vec{r}, \vec{r}') f(\vec{r}') d^3 r', \quad n=0,1, \\ g_{m0}(\vec{r}, \vec{r}') &= \frac{1}{m!} \mu_0 g(\vec{r}, \vec{r}'), \quad m=2,3,4, \dots, \\ g_{m1}(\vec{r}, \vec{r}') &= \frac{1}{m!} g(\vec{r}, \vec{r}'), \quad m=1,2,3, \dots, \\ g(\vec{r}, \vec{r}') &= \varphi'(|\vec{r}-\vec{r}'|) + \int_V R(\vec{r}, \vec{r}'') \varphi'(|\vec{r}''-\vec{r}'|) d^3 r''. \end{aligned} \quad (26)$$

Решение (25) представляет собой интегральное уравнение Ляпунова-Шмидта. При достаточно малых фиксированных $|\tau|$ и $|\xi_j|$ оно имеет единственное непрерывное решение [13, §8.5], представимое в виде равномерно сходящегося ряда

$$v(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{\alpha_{\text{ко}}} \xi_j h_{\text{ко},j}(\vec{r}) + \tau g(\vec{r}) + \sum_{n_1+n_2+\dots+n_{\alpha_{\text{ко}}} \geq 2} a_{n_1, n_2, \dots, n_{\alpha_{\text{ко}}}} \sqrt{\mu_0}^k(\vec{r}) \xi_1^{n_1} \dots \xi_{\alpha_{\text{ко}}}^{n_{\alpha_{\text{ко}}}} \quad (27)$$

с непрерывными коэффициентами $a_{n_1, n_2, \dots, n_{\alpha_{\text{ко}}}}(\vec{r})$. Последние находятся методом неопределенных коэффициентов. Для этого,

подставляя (27) в (25), получим тождество. Сравнивая в нем коэффициенты при одинаковых одночленах относительно

$\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{\alpha_{\text{ко}}}, \tau$, приходим к рекуррентной системе для отыскания $a_{n_1 \dots n_{\alpha_{\text{ко}}}}(\vec{r})$.

Для определения всевозможных значений ξ_j подставим (27) в (24) и, учитывая ортонормированность функций $h_{\text{ко},j}(\vec{r})$ получим

$$0 = \tau \int_V g(\vec{r}) h_{\text{ко},j}^*(\vec{r}) d^3 \vec{r} + \sum_{\substack{n_1 + \dots + n_{\alpha_{\text{ко}}} \geq 1 \\ (j = 1, 2, \dots, \alpha_{\text{ко}})}} \xi_1^{n_1} \dots \xi_{\alpha_{\text{ко}}}^{n_{\alpha_{\text{ко}}}} \tau^K \int_V a_{n_1 \dots n_{\alpha_{\text{ко}}}}(\vec{r}) h_{\text{ко},j}^*(\vec{r}) d^3 \vec{r}$$

Эти равенства после введения обозначений

$$L_{n_1 \dots n_{\alpha_{\text{ко}}}}^{(j)} = \int_V a_{n_1 \dots n_{\alpha_{\text{ко}}}}(\vec{r}) h_{\text{ко},j}^*(\vec{r}) d^3 \vec{r}, \quad (28)$$

$$L_{0 \dots 0}^{(j)} = \int_V g(\vec{r}) h_{\text{ко},j}^*(\vec{r}) d^3 \vec{r}, \quad (29)$$

приобретут вид

$$\sum_{n_1 + \dots + n_{\alpha_{\text{ко}}} \geq 2} L_{n_1 \dots n_{\alpha_{\text{ко}}}}^{(j)} \xi_1^{n_1} \dots \xi_{\alpha_{\text{ко}}}^{n_{\alpha_{\text{ко}}}} + \sum_{n_1 + \dots + n_{\alpha_{\text{ко}}} \geq 0} \xi_1^{n_1} \dots \xi_{\alpha_{\text{ко}}}^{n_{\alpha_{\text{ко}}}} \sum_{k \geq 1} L_{n_1 \dots n_{\alpha_{\text{ко}}}}^{(j)} \tau^k = 0 \quad (30)$$

Данная система называется уравнением разветвления Ляпунова-Шмидта /13, 14/. Отыскав все возможные совокупности решений $\xi_j(\tau)$ уравнения (30) такие, что $\xi_j(\tau) \rightarrow 0$ при $\tau \rightarrow 0$, и подставив их в (27), получим столько малых решений $v(\vec{r})$ уравнения (23), а тем самым и уравнения (16), сколько указанных совокупностей решений $\xi_j(\tau)$ было найдено для уравнения (30). Для отыскания малых решений уравнения разветвления (30) существует целый ряд методов /13, 14/.

§3. Некоторые результаты для кристаллического аргона

Температура ветвления или ТФП Θ_0 уравнения (1) находится из условия (21) и определяется плотностью частиц

системы и интегральной характеристикой сил взаимодействия. Такого рода критерии ветвления изучались также в /2,3/.

Проанализируем теперь условие (2I) в случае кристаллического аргона, который существует при нормальном давлении до температуры 83,78 °K /15/. Он имеет кубическую гранецентрированную решетку /16/. Для расчетов потребуются также данные таблицы I, заимствованной из /17/.

Таблица I.

Зависимость плотности ϱ кристаллического аргона от температуры

T °K	20	30	40	50	60	70	80	83,78
$\varrho \left(\frac{2}{\text{см}^3} \right)$	1,764	1,750	1,737	1,711	1,691	1,651	1,636	1,621

Параметры для потенциала Леннарда-Джонса в нашем случае можно почерпнуть из /9/:

$$\frac{\epsilon}{k} = 120 \text{ } ^\circ\text{K}, \quad \sigma = 3,41 \text{ \AA}.$$

Для случая аргона необходимо отдельно вычислить коэффициенты φ_q , поскольку расчеты в §I относятся к простой кубической решетке. Окончательный результат имеет следующий вид:

$$\varphi_q = -16\pi\sqrt{2}\epsilon\sigma^3 I(x), \quad x = \frac{2\pi\sigma}{a\sqrt{2}} \sqrt{(q_1 - q_2 + q_3)^2 + (q_1 + q_2 - q_3)^2 + (-q_1 + q_2 + q_3)^2}.$$

Теперь остается выразить объем V и постоянную решетки a через плотность ϱ , поскольку именно для последней имеем экспериментальные данные. Объем элементарного кубика в нашем случае равен $(a\sqrt{2})^3$, а число частиц в нем - четырем. Масса одного атома аргона $66,4 \cdot 10^{-24}$ г. Постоянную решетки будем брать в сантиметрах и для удобства записывать в виде $a \cdot 10^{-8}$ см. Из соотношения

$$\varrho = \frac{66,4 \cdot 10^{-24} \cdot 4}{(a \cdot 10^{-8} \sqrt{2})^3} \text{ г/см}^3$$

имеем

$$\alpha = \frac{4,54}{\mathcal{D}^{1/2}}, \quad \frac{1}{\nu} = \frac{\mathcal{D}}{66,4} \frac{\text{частиц}}{\text{г}},$$

причем значения \mathcal{D} берутся из таблицы и значения постоянной решетки получаем в ангстремах. Теперь критерий (21) для кристаллического аргона можно записать в явном виде:

$$\frac{16\pi\sqrt{2}}{66,4} \cdot \frac{\delta}{\kappa} \cdot \sigma^3 \frac{\mathcal{D}(T)}{T} I \left(\frac{2\pi b\sqrt{\kappa'}}{\alpha(T)\sqrt{2}} \right) = 1,$$

откуда и находятся T_0 и κ_0 . Это трансцендентное уравнение и оно решается лишь приближенно. Весьма грубый подсчет с учетом температурной зависимости $\mathcal{D}(T)$ согласно таблице I показывает, что при $\kappa'_0 = 3$ имеем $T_0 \approx 60^\circ\text{K}$. Этот случай отвечает нестимерному ветвлению. Отметим, что для твердого аргона кроме температуры плавления имеется еще одна характерная температура $T_c = 53^\circ\text{K}$ /18/. Дело в том, что при растяжении отвердевшего аргона с одной и той же скоростью деформации выше и ниже T_c изменяется как тип диаграмм растяжения, так и характер разрушения образцов. Однако сопоставление точки бифуркации с одним из указанных явлений требует еще дополнительного исследования и главным образом расчетов для приведенного критерия.

§4. Одномерное ветвление около пространственно однородного решения в невырожденном случае

Свойство (9) для коэффициентов Фурье потенциала (3) приводит к тому, что собственному значению (19) с фиксированным индексом k отвечает α_k собственных функций (20). Поэтому можно говорить об α_k -кратном вырождении собственного значения (19). Рассмотрим случай, когда вырождения нет ($k = 0$, $\alpha_0 = 1$). Для бифуркации уравнения (16) в данном случае необходимо, чтобы единица была собственным значением оператора (18). Поэтому надо найти такое Θ_0 , чтобы

$$\tau_0 = 1, \quad -\mu_0 \Phi_0 = 1. \quad (31)$$

Здесь единица является однократным собственным значением, т.е. имеет место случай одномерного ветвления. Не повторяя рассуждений §2, приведем результаты для такого ветвления. Уравнение (16) преобразуется в уравнение Ляпунова-Шмидта

$$v(\vec{r}) = \xi h_0(\vec{r}) + \tau g(\vec{r}) + \sum_{m+n \geq 2} \tau^n \int_V g_{mn}(\vec{r}, \vec{r}') v^m(\vec{r}') d^3 \vec{r}', \quad m=0,1, \quad (32)$$

где использованы обозначения (26). При достаточно малых фиксированных $|\xi|$ и $|\tau|$ оно имеет единственное непрерывное решение /13, §8.4/, представимое в виде равномерно сходящегося ряда

$$v(\vec{r}) = \xi h_0(\vec{r}) + \tau g(\vec{r}) + \sum_{l+k \geq 2} \alpha_{lk}(\vec{r}) \xi^l \tau^k \quad (33)$$

с непрерывными коэффициентами $\alpha_{lk}(\vec{r})$. Последние находятся методом неопределенных коэффициентов. Всевозможные малые значения ξ определяются из одномерного уравнения разветвления /13/

$$\sum_{m=2}^{\infty} L_{m0} \xi^m + \sum_{m=0}^{\infty} \xi^m \sum_{n=1}^{\infty} L_{mn} \tau^n = 0, \quad (34)$$

где, как и раньше,

$$L_{mn} = \int_V \alpha_{mn}(\vec{r}) h_0^*(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (m+n \geq 2), \quad L_{01} = \int_V g(\vec{r}) h_0^*(\vec{r}) d^3 \vec{r}. \quad (35)$$

Найдем неизвестные величины в (33). Для этого начнем с отыскания резольвенты $R(\vec{r}, \vec{r}')$ оператора (22) в нашем случае. Поскольку он вещественен и симметричен, то является оператором Гильберта-Шмидта. В /5/ показывается, что собственными значениями и собственными функциями оператора (22) являются (19) и (20), исключая $g = (0,0,0)$. Теперь нетрудно выписать искомую резольвенту, именно /19/:

$$R(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{V} \sum_g \frac{\exp [i \vec{K}_g(\vec{r} - \vec{r}')] }{\frac{1}{\tau_g} - 1}, \quad (37)$$

где штрих у знака суммы означает, что $g \neq (0,0,0)$. Отсюда получаем выражения для функций из (26):

$$g(\vec{r}) = -\varphi_0, \quad (38)$$

$$g(\vec{r}, \vec{r}') = \varphi'(|\vec{r} - \vec{r}'|) + \frac{1}{V} \sum_g \frac{\varphi_g \exp[i\vec{X}_g(\vec{r} - \vec{r}')] }{\frac{1}{r_g} - 1} \quad (39)$$

Несколько первых коэффициентов $\alpha_{iK}(\vec{r})$ согласно формулам, приведенным в /13, формулы (10.31)/, в нашем случае имеют следующий вид

$$\alpha_{02} = \frac{\delta}{2} \varphi_0^2, \quad \alpha_{11} = -\frac{2\varphi_0}{\sqrt{V}}, \quad \alpha_{20} = \frac{1}{2V}, \quad (40)$$

$$\alpha_{03} = -\frac{4}{3} \varphi_0^3, \quad \alpha_{21} = -\frac{4\varphi_0}{V}, \quad \alpha_{30} = \frac{2}{3V^{3/2}}.$$

Перечисленным коэффициентам $\alpha_{iK}(\vec{r})$ согласно (35) отвечают коэффициенты уравнения разветвления:

$$L_{01} = -\varphi_0 \sqrt{V}, \quad L_{mn} = \alpha_{mn} \sqrt{V} \quad (41)$$

Приведенных коэффициентов L_{mn} достаточно для нахождения малых решений ξ уравнения разветвления, т.к. они определяются именно начальным отрезком ряда в левой части (34) /13,14/. Характер этих коэффициентов в нашем случае таков, что малые решения находятся элементарным образом и описаны в /13, §12/. Так как $L_{20} \neq 0$ и $L_{01} \neq 0$, то уравнение разветвления имеет два малых решения

$$\xi(\tau) = \pm \sqrt{-\frac{L_{01}}{L_{20}}} \tau^{1/2} + \sum_{i=1}^{\infty} \alpha_{0i} \tau^{i/2} \quad (\sigma = 1, 2), \quad (42)$$

определенных для $\tau < 0$ (≥ 0) при $\text{sign } L_{01} \cdot \text{sign } L_{20} = 1(-1)$. Коэффициенты α_{0i} определяются по методу неопределенных коэффициентов. Для последующих оценок воспользуемся также следующим приближением для τ :

$$\tau = \frac{1}{\theta V} - \frac{1}{\theta_0 V_0} \approx \frac{1}{V_0} \left(\frac{1}{\theta} - \frac{1}{\theta_0} \right) \approx -\mu_0 \delta, \quad \delta = \frac{T - T_0}{T_0}. \quad (43)$$

Поскольку в нашем случае $\text{sign } L_{01} \cdot \text{sign } L_{20} = -1$, то ма-

лые решения (42) определены при $\tau > 0$, или при $\delta < 0$. Таким образом, при $T < T_0$ рождаются два малых решения. Для $T \rightarrow T_0 - 0$ они имеют следующий вид

$$\rho_I = \rho_0 e^{\sqrt{-2\delta}} \approx \rho_0 (1 + \sqrt{-2\delta}), \quad \rho_{II} = \rho_0 e^{-\sqrt{-2\delta}} \approx \rho_0 (1 - \sqrt{-2\delta}). \quad (44)$$

Из условия нормировки получается, что

$$\frac{1}{v_I} = \frac{1}{v_0} e^{\sqrt{-2\delta}}, \quad \frac{1}{v_{II}} = \frac{1}{v_0} e^{-\sqrt{-2\delta}}, \quad (45)$$

откуда

$$v_I \approx v_0 (1 - \sqrt{2} \sqrt{\frac{T_0 - T}{T_0}}), \quad v_{II} \approx v_0 (1 + \sqrt{2} \sqrt{\frac{T_0 - T}{T_0}}). \quad (46)$$

Согласно (18а) при $T \rightarrow T_0 + 0$ имеем

$$\rho = \rho_0 \exp(\zeta \delta) \quad \zeta = \frac{\tau_0}{1 - \tau_0} < 0. \quad (47)$$

Для функций (44) и (47) легко получается выражение для энтропии единицы объема:

$$\begin{aligned} \delta_I &= -k\rho_0 \exp(\sqrt{-2\delta}) (\ln \rho_0 + \sqrt{-2\delta}) \quad \delta \leq 0, \\ \delta_{II} &= -k\rho_0 \exp(-\sqrt{-2\delta}) (\ln \rho_0 - \sqrt{-2\delta}) \quad \delta \leq 0, \\ \delta &= -k\rho_0 \exp(\zeta \delta) (\ln \rho_0 + \zeta \delta) \quad \delta > 0. \end{aligned} \quad (48)$$

Исходя из (48), можно вычислить теплоемкость единицы объема системы, что при $\delta \rightarrow \pm 0$ дает:

$$\begin{aligned} C_P^I &= \frac{k\rho_0 \sqrt{T_0}}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{T_0 - T}}, \quad C_P^{II} = -\frac{k\rho_0 \sqrt{T_0}}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{T_0 - T}}, \\ C_P &\approx -k\rho_0 \zeta \left(1 + \frac{T - T_0}{T_0}\right). \end{aligned} \quad (49)$$

Отсюда следует, что при $T \rightarrow T_0 - 0$ теплоемкости обеих фаз, описываемых плотностями ρ_I и ρ_{II} , неограниченно возрастают, а при $T \rightarrow T_0 + 0$ удельная теплоемкость фазы с плот-

ностью ρ принимает конечное значение. Для теплоты фазового перехода при $T < T_0$ можно написать:

$$q = T(\delta_{\bar{II}} - \delta_{\bar{I}}) \approx 2^{3/2} \theta_0 \rho_0 \sqrt{\frac{T_0 - T}{T_0}} \quad (50)$$

Таким образом, теплота перехода при $T = T_0$ обращается в нуль, т.е. температура T_0 является критической, а ρ_0 - критической плотностью. Для кривой сосуществования фаз имеем

$$(\rho_{\bar{I}} - \rho_{\bar{II}}) = 2\rho_0 \operatorname{sh}(\sqrt{-2\delta}) \approx \frac{2^{3/2} \rho_0}{\sqrt{T_0}} \sqrt{T_0 - T}, \quad (51)$$

т.е. закон одной второй, как это имеет место для классической теории критической точки /20/.

Для зависимости

$$\frac{1}{2}(\rho_{\bar{I}} + \rho_{\bar{II}}) = \rho_0 \operatorname{ch}(\sqrt{-2\delta}) \approx \rho_0 \left(1 + \frac{T_0 - T}{T_0}\right) \quad (52)$$

получаем закон прямолинейного диаметра /20/, которому хорошо подчиняется большинство газов. В работах /10,21/ ветвление решений уравнения самосогласованного поля связывается только с критическими переходами. При этом ветвление около пространственно периодического решения соотносится с возможностью существования при больших давлениях критической точки на кривой равновесия двух кристаллических модификаций одного и того же вещества с одинаковой симметрией, но с разными периодами решетки. В дальнейшем предполагается рассмотреть случаи с $q \neq 0$ и тогда обсудить приведенные возможности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Базаров И.П. Статистическая теория кристаллического состояния. М., 1972, с. 5-70.
2. Власов А.А. Теория многих частиц. М.-Л., 1950, с. 150-199.
3. Власов А.А. Статистические функции распределения. М., 1966, с. 309-323.
4. Ивин В.А., Ролов Б.Н. О связи бифуркации уравнения самосогласованного поля с фазовыми переходами в статистической теории кристалла. - См. настоящий сборник, с. 165-174.
5. Ивин В.А. Об одной задаче на собственные значения для интегрального оператора Фредгольма в теории кристалла в приближении самосогласованного поля. - См. настоящий сборник, с. 175-180.
6. Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. М., 1958, с. 13-51.
7. Гиршфельдер Дж., Кертис К., Бёрд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., 1961, с. 704-804.
8. Роулинсон Дж. Сравнение решений интегральных уравнений для функций распределения со свойствами модельных и реальных систем. - В кн.: Физика простых жидкостей. М., 1971, с. 77-78.
9. Мейсон Э., Сперлинг Т. Вириальное уравнение состояния. М., 1972, с. 168-209, 265.
10. Базаров И.П. Метод модифицированного самосогласованного поля в теории жидкости и газа. - Вестник МГУ, 1966, № 6. Сер. физ., астр., с. 25-32.
11. Базаров И.П. Уравнение состояния реального газа и жидкости в приближении модифицированного самосогласованного поля. - Журн. физ. хим., 1966, т. 40, с. 2749-2752.
12. Янке Е., Эмде Ф., Лёш Ф. Специальные функции. М., 1964, с. 66.
13. Вайнберг М.М., Треногин В.А. Теория ветвления решений нелинейных уравнений. М., 1969, с. 163-277.

14. Красносельский М.А., Вайникко Г.М., Забрейко П.П. и др. Приближенное решение операторных уравнений. М., 1969, с. 304-436.
15. Самсонов Г.В., Бурькина А.Л., Горячев Ю.М. и др. Физико-химические свойства элементов. Справочник. Киев, 1965, с. 94, II2, 208.
16. Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт, 1969, с. 92, I04.
17. Debbs E.R., Figgins B.F., Jones G.O. et al. Density and Expansivity of Solid Argon. - Nature, 1956, v.178, p.483.
18. Строилов Ю.С., Леонтьева А.В., Большуткин Д.Н., Кулик Н.Ф., Марков А.В. О пластической деформации отвердевших инертных газов. - ФТТ, 1973, т. 15, с. 291-292.
19. Забрейко П.П., Кошелев А.И., Красносельский М.А. и др. Интегральные уравнения. М., 1968, с. 69.
20. Фишер М. Природа критического состояния. М., 1968, с. 15-21, 62-64.
21. Базаров И.П., Терлецкий А.Я. К теории поверхностного слоя. - Вестник МГУ, 1968, № 6. Сер. физ., астр., с. 54-57.

В.А.Ивин, Б.Н.Ролов

**БИФУРКАЦИЯ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ САМОСОГЛАСОВАННОГО
ПОЛЯ ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ СО СЛОЖНЫМИ РЕШЕТКАМИ**

Рассмотрим в приближении самосогласованного поля (ПСП) кристалл титаната бария, находящийся в кубической фазе /5-7/. Его решетку можно представить как совокупность вдвинутых друг в друга пяти кубических подрешеток (бариевой, титановой и трех кислородных), причем с одним и тем же периодом. Элементарная ячейка такой решетки есть кубик с ребром, равном указанному периоду, в вершинах которого расположены атомы титана, а в центре - атом бария, атомы кислорода находятся в середине ребер. За число сортов частиц в кристалле примем число подрешеток в нем, т.е.

$$N = \sum_{i=1}^5 N_i,$$

где N_1 - число атомов бария в решетке, N_2 - число атомов титана, $N_3 + N_4 + N_5$ - число атомов кислорода. Система уравнений ПСП для сложной решетки получается из цепочки уравнений Боголюбова для физических систем, состоящих из частиц нескольких сортов /1/, путем мультипликативной аппроксимации двухчастичных функций распределения /2/. В нашем случае кристалл описывается пятью одночастичными функциями $\rho_i(\vec{r})$ ($i = 1, 2, \dots, 5$), являющимися решениями системы пяти нелинейных зацепляющихся интегральных уравнений:

$$(\ln \lambda v_i \rho_i(\vec{r}) + \frac{1}{\theta} \int \sum_{j=1}^5 \Phi_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}'|) \rho_j(\vec{r}') d^3 \vec{r}') - 0, \quad (1)$$

где $v_i = V/N_i$, λ - постоянная кормировки, а $\Phi_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}'|)$ - потенциал взаимодействия частиц i -го и j -го сортов,

расположенных в точках \vec{r} и \vec{r}' . Систему (1) можно упростить, учитывая физическую эквивалентность кислородных подрешеток, т.е. $\rho_3(\vec{r}) = \rho_4(\vec{r}) = \rho_5(\vec{r})$.

Свободная энергия F рассматриваемой системы с точностью до постоянных слагаемых равна

$$F = \frac{3}{2} N\theta + \frac{1}{2\theta} \sum_{i,j=1}^5 \int_V \int_V \Phi_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}'|) \rho_i(\vec{r}) \rho_j(\vec{r}') d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + \theta \sum_{i=1}^5 \int_V \rho_i(\vec{r}) \ln \rho_i(\vec{r}) d^3\vec{r} = F\{\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4, \rho_5\}. \quad (2)$$

Второе равенство в (2) означает, что F является функционалом от ρ_i ($i = 1, 2, \dots, 5$). Минимизацией (2) можно получить исходную систему уравнений ПСП (1). Бифуркация системы уравнений ПСП (1) находит своё выражение в изменении поведения физических величин, которые характеризуют рассматриваемую систему и могут быть получены из (2) с помощью термодинамических соотношений. Это обстоятельство и связывается в ПСП с фазовым переходом в кристалле [3]. Далее подробно остановимся на получении решений, отвечающих от пространственно однородного, и свяжем их с фазовым состоянием системы в окрестности температуры фазового перехода (ТФП).

§1. Потенциалы межатомного взаимодействия

в титанате бария и их коэффициенты

разложения в ряд Фурье

При анализе модели межатомных взаимодействий в титанате бария будем исходить из выражения:

$$\Phi_{ij} = \Phi_{ij}^I + \Phi_{ij}^{\bar{I}}, \quad (3)$$

где Φ_{ij}^I - электростатическая часть взаимодействия, которая в зависимости от рассматриваемого приближения учитывает заряд-зарядное, диполь-зарядное и диполь-дипольное взаимодействия, $\Phi_{ij}^{\bar{I}}$ - неэлектростатическая часть в

форме потенциала Леннарда-Джонса. В нашем случае φ_{ij}^I возьмём в виде кулоновского потенциала

$$\varphi_{ij}^I(|\vec{r} - \vec{r}'|) = \frac{z^{*i} z^{*j} e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (4)$$

где z^{*i} - эффективный заряд (в единицах e) i -го структурного элемента. Этого достаточно, поскольку в параэлектрической фазе нет индуцированного дипольного момента при отсутствии внешнего поля. Если рассматривать титанат бария в качестве чисто ионного соединения, то $z^1 = +2$, $z^2 = +4$, $z^3 = z^4 = z^5 = -2$. В действительности картина значительно сложнее, и определяется она реально существующей асимметрией электронной плотности в межатомном пространстве. Эффективный заряд характеризует степень смещения связевого электронного облака от положения, соответствующего ковалентной связи /8-10/. Экспериментальные данные показывают, что связи Ti-O в существенной мере ковалентны, а связи Ba-O существенно ионны /6/. Следует отметить, что вопрос об ионно-ковалентной связи в BaTiO₃ обсуждается уже давно и по этому поводу существует обширная литература, часть которой упоминается в данном параграфе. Смысл проблемы состоит в том, что в кристаллическом состоянии атомы бария и титана окружены атомами кислорода (двенадцатью и шестью соответственно) и их валентные электроны распределены на связи со своими соседями, причем эти связи не носят ни чисто ионный характер, ни чисто ковалентный. Поэтому говорят об ионности атомов кристаллической решетки с дробными зарядами, причем теоретически подсчитать их не просто. Для характеристики последней вводится коэффициент ионности

$$\beta_i = \frac{z^{*i}}{z^i},$$

выражаемый обычно в процентах. Часто по причине недостатка информации и с учетом физических соображений считается, что степень ионности у всех атомов соединения одинакова и имеет дробную величину, т.е. $0 < \beta < 1$. Кроме того, для согласия эксперимента и теории достаточно брать $\beta = 0,5$ /11,12/. В /13/ на основе метода, предложенного в /14/,

найденно, что в кубической фазе у BaTiO_3 $Z^{*1} = +1,84$; $Z^{*2} = +1,76$; $Z^{*3} = Z^{*4} = Z^{*5} = -1,20$. В /15/ величина β оценивается в интервале от 0,56 до 0,6. К выводу о смешанном характере связей приводят и экспериментальные исследования. Например, получено, что заряд кальция в CaTiO_3 равен 1,5 ($\beta = 0,75\%$) /16/, а заряд титана в ATiO_3 - приблизительно 1,6 ($\beta = 40\%$) /17/. На основе исследования эффекта Мёсбауэра в BaTiO_3 /18/ было установлено, что $\beta = 60\% \pm 20\%$. Используя приведенные данные, можно приблизительно оценить роль ионности связей на последующие результаты.

При рассмотрении сегнетоэлектрической фазы следует учитывать также взаимодействия индуцированных дипольных моментов, которые возникают из-за сильнейших градиентов полей, и, кроме того, заряд-дипольные, диполь-дипольные и другие взаимодействия /19/, необходимые данные для которых можно взять в /11,15,20/.

Неэлектростатическую часть взаимодействия возьмём в виде обрезанных потенциалов Леннарда-Джонса /4/ для соответствующих пар взаимодействующих частиц /21/, т.е.

$\Phi_{ij}(|\vec{r} - \vec{r}'|) = +\infty$ при $|\vec{r} - \vec{r}'| < \delta_{ij}$ и

$$\Phi_{ij}(|\vec{r} - \vec{r}'|) = \frac{\lambda_{ij}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^9} - \frac{\mu_{ij}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^6} \quad (5)$$

при $|\vec{r} - \vec{r}'| \geq \delta_{ij}$, где величины λ_{ij} и μ_{ij} в системе единиц СГС имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} \lambda_{11} &= 82,7 \cdot 10^{-82}, & \mu_{11} &= 239,0 \cdot 10^{-60}, \\ \lambda_{13} &= 99,0 \cdot 10^{-82}, & \mu_{13} &= 162,0 \cdot 10^{-60}, \\ \lambda_{33} &= 113,5 \cdot 10^{-82}, & \mu_{33} &= 135,0 \cdot 10^{-60}, \\ \lambda_{32} &= 15,6 \cdot 10^{-82}, & \mu_{32} &= 31,3 \cdot 10^{-60}, \end{aligned}$$

а вкладом членов, содержащих λ_{12} , λ_{22} и μ_{12} , μ_{22} , следуя /21/, пренебрежем. По известной формуле /22/ можно сделать пересчет от постоянных λ_{ij} и μ_{ij} к постоянным ϵ_{ij} и δ_{ij} . Тогда δ_{ij} есть расстояние между частицами сортов i и j , на котором притяжение при сближении переходит в

интенсивное отталкивание. Равновесное расстояние между двумя частицами дается выражением $r_{0ij} = \delta_{ij} \sqrt{2}$ и при этом потенциал достигает минимума $\Phi_{ij}(r_{0ij}) = -\epsilon_{ij}$. В рассматриваемой модели твердых шаров /4/ величины δ_{ij} определяют минимальное расстояние, на которое могут сблизиться частицы i -го и j -го сортов, т.е. для каждой пары частиц это своя характерная величина.

Таким образом, картина взаимодействия между структурными элементами кристалла BaTiO_3 в кубической фазе имеет следующий вид. Структурные элементы представляют собой твердые шарики колеблющиеся около положений равновесия. Они несут эффективные заряды z^{*i} ($i = 1, 2, \dots, 5$), притягивающиеся или отталкивающиеся в результате кулоновского взаимодействия (4), силы сцепления между которыми описываются обрезанным потенциалом Леннарда-Джонса (5). Поэтому окончательный вид потенциалов взаимодействия можно записать следующим образом:

$$\Phi(|\vec{r}|) = \begin{cases} +\infty & r < \delta_{ij} \\ \frac{z^{*i} z^{*j} e^2}{|\vec{r}|} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\delta_{ij}}{r} \right)^9 - \left(\frac{\delta_{ij}}{r} \right)^6 \right] & r \geq \delta_{ij} \end{cases} \quad (6)$$

Далее нам потребуются также коэффициенты Φ_g^{ij} разложения потенциалов взаимодействия в ряд Фурье:

$$\Phi_g^{ij} = \int_V \Phi_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}'|) e^{-i\vec{\mathcal{K}}_g(\vec{r}-\vec{r}')} d^3\vec{r}' = - \int_V \Phi_{ij}(|\vec{r}|) \cos(\vec{\mathcal{K}}_g \vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (7)$$

Для вычисления Φ_g^{ij} рассмотрим интеграл /23/

$$\int_V d^3\vec{r} \frac{\exp\{-i\vec{\mathcal{K}}_g \vec{r}\}}{|\vec{r}|} e^{-\alpha|\vec{r}|} = \frac{4\pi e^{-\alpha\delta}}{\gamma_k^2 + \alpha^2} \left(\cos \gamma_k \delta + \frac{\alpha}{\gamma_k} \sin \gamma_k \delta \right),$$

где

$$\gamma_k = \frac{2\pi}{a} \sqrt{k}, \quad k = g_1^2 + g_2^2 + g_3^2. \quad (8)$$

Очевидно, при $\alpha = 0$ он переходит в искомый интеграл. Присутствие множителя $\exp(-\alpha|\vec{r}|)$ в подынтегральном выражении - математический приём для облегчения вычисле-

ний, который можно связать с определенными физическими условиями. Дело в том, что взаимодействие ионов, расположенных на больших расстояниях, экранируется /24/. Это значит, что потенциал иона на больших расстояниях убывает быстрее, чем кулоновский. Длина $1/\alpha$ (радиус Дебая-Хюккеля) характеризует область, в которой имеет место кулоновское взаимодействие. В конечном счете это ведет к тому, что $\Phi_{ij}^{Ij} < +\infty$.

Общий вид коэффициентов Φ_{ij}^{ij} дается соотношением

$$\Phi_{ij}^{ij} = -4\pi z^{*i} z^{*j} e^2 \epsilon_{ij}^2 I'(\chi_{ij} \epsilon_{ij}) - 16\pi \epsilon_{ij} \epsilon_{ij}^3 I''(\chi_{ij} \epsilon_{ij}), \quad (9)$$

где использованы следующие обозначения

$$I'(x) = \frac{e^{-\alpha \epsilon_{ij}}}{x^2 + (\alpha \epsilon_{ij})^2} \left(\cos x + \alpha \epsilon_{ij} \frac{\sin x}{x} \right), \quad (10)$$

$$I''(x) = \frac{x^6}{7!} \text{ci}(x) + \frac{x^3}{4!} \text{si}(x) + \cos x \left(\frac{x^4}{7!} + \frac{1}{4!} \frac{34}{35} x^2 - \frac{5}{84} \right) + \frac{\sin x}{x} \left(-\frac{x^6}{7!} + \frac{2! x^4}{7!} + \frac{1}{4!} \frac{34}{35} x^2 - \frac{3}{28} \right). \quad (11)$$

Отметим некоторые элементарные свойства коэффициентов Φ_{ij}^{ij} . Зависимость от индекса ij дается с помощью (8), откуда $\Phi_{ij}^{ij} = \Phi_{ji}^{ij}$. При $k = 0$ получаем, что $\Phi_{ij}^{ij} < +\infty$ при $\alpha \neq 0$ и обращается в бесконечность в противном случае. Согласно (10) и (11) при $k \rightarrow \infty$ коэффициенты убывают до нуля. Нетрудно также убедиться в том, что $|\Phi_{ij}^{ij}| > |\Phi_{ij}^{ij}|$ ($k = 0, 1, \dots$).

§2. Редукция системы уравнений самосогласованного поля

Путем замены

$$\rho_i(\vec{r}) = \frac{1}{\lambda v_i} e^{u_i(\vec{r})} \quad (12)$$

нелинейная система уравнений (I) преобразуется к виду

$$u_i(\vec{r}) + \frac{1}{\lambda \theta} \int_V \sum_{j=1}^5 \frac{1}{v_j} \varphi_{ij}'(|\vec{r}-\vec{r}'|) e^{u_j(\vec{r}')} d^3 \vec{r}' = 0. \quad (I3)$$

(i = 1, 2, ..., 5)

В качестве известного решения системы (I) при температуре θ_0 возьмём /3/

$$\rho_{oi} = \frac{1}{v_{oi}}, \quad (I4)$$

где v_{oi} - удельный объем при указанной температуре. Согласно (I2) решениям (I4) отвечают функции $u_{oi}(\vec{r})$ и

$$u_{oi}(\vec{r}) + \frac{1}{\lambda \theta_0} \int_V \sum_{j=1}^5 \frac{1}{v_{oj}} \varphi_{ij}'(|\vec{r}-\vec{r}'|) e^{u_{oj}(\vec{r}')} d^3 \vec{r}' = 0. \quad (I5)$$

Новые решения системы (I3) в окрестности θ_0 будем искать в виде /25/

$$u_i(\vec{r}) = u_{oi}(\vec{r}) + v_i(\vec{r}), \quad \mu = \frac{1}{\theta} = \mu_0 + \tau, \quad (I6)$$

причем $v_i(\vec{r}) \rightarrow 0$ при $\tau \rightarrow 0$ и $v' = v_k$, т.к. $v_k = v_j$. Заменяя экспоненту в (I3) её представлением через ряд, который сходится равномерно и поэтому допускает дальнейшие операции над ним, используя (I6) и тождество (I5), получим

$$v_i(\vec{r}) - \mu_0 \int_V \sum_{j=1}^5 \varphi_{ij}'(|\vec{r}-\vec{r}'|) v_j(\vec{r}') d^3 \vec{r}' = \tau f_i(\vec{r}) + \sum_{m+n \geq 2} \frac{\tau^n \mu_0^{1-n}}{m!} \int_V \varphi_{ij}'(|\vec{r}-\vec{r}'|) v_j^m(\vec{r}') d^3 \vec{r}', \quad n=0,1, \quad (I7)$$

где использованы обозначения

$$f_i(\vec{r}) = \int_V \sum_{j=1}^5 \varphi_{ij}'(|\vec{r}-\vec{r}'|) d^3 \vec{r}', \quad (I8)$$

$$\varphi_{ij}'(|\vec{r}-\vec{r}'|) = -\varphi_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}'|). \quad (I9)$$

Введем теперь матрицы-столбцы $V(\vec{r})$, $f(\vec{r})$, у которых i -ые компоненты совпадают соответственно с $V_i(\vec{r})$ и $f_i(\vec{r})$, а также матрицу $\Phi'(|\vec{r}-\vec{r}'|)$ с элементами $\Phi'_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}'|)$ ($i, j = 1, 2, \dots, 5$). Тогда систему (17) можно записать в виде одного уравнения /26/

$$V(\vec{r}) - \mu_0 \int \Phi'(|\vec{r}-\vec{r}'|) v(\vec{r}') d^3 r' = \tau f(\vec{r}) + \sum_{m+n \geq 2} \frac{\tau^n \mu_0^{1-n}}{m!} \int \Phi'(|\vec{r}-\vec{r}'|) v^m(\vec{r}') d^3 r', \quad n=0, 1, \quad (20)$$

где $v^m(\vec{r})$ обозначает матрицу, которая получается из матрицы $v(\vec{r})$ возведением её элементов в m -ую степень.

Элементы матрицы $\Phi'(|\vec{r}-\vec{r}'|)$ согласно сказанному в §1 являются квадратично интегрируемыми и, кроме того, симметричными функциями относительно перестановки аргументов \vec{r} и \vec{r}' . Поэтому уравнение (20) можно рассматривать как интегральное уравнение Фредгольма, если формально считать правую часть за свободный член. Оператор Фредгольма действует в данном случае следующим образом:

$$(Bw)(\vec{r}) = \mu_0 \int \Phi'(|\vec{r}-\vec{r}'|) w(\vec{r}') d^3 r'. \quad (21)$$

Для оператора (21) существует две возможности: либо единица не является собственным значением (регулярный случай), либо единица является собственным значением (случай ветвления). Если, кроме того, единица есть n -кратное собственное значение, то имеем n -мерный случай ветвления.

§3. Определение температуры фазового перехода для титаната бария

ТМ связывается с условием ветвления уравнения (20) /3/. Для этого необходимо, чтобы единица была собственным значением оператора Фредгольма (21). Рассмотрим поэтому для него задачу на собственные значения и собственные функции

$$\mu_0 \int \Phi'(|\vec{r}-\vec{r}'|) w(\vec{r}') d^3 r' = \tau w(\vec{r}), \quad (22)$$

где $w(\vec{r})$ - матрица-столбец, элементами которой являются функции $w_i(\vec{r})$ ($i = 1, 2, \dots, 5$). Представим её в виде разложения в ряд Фурье следующим образом:

$$w(\vec{r}) = \sum_g w_g e^{i\vec{x}_g \vec{r}} = \sum_g \sum_{j=1}^5 w_{g,j} 1_j e^{i\vec{x}_g \vec{r}}, \quad (23)$$

причем 1_j есть матрица-столбец пятого порядка, у которой на j -ом месте стоит единица, а на остальных - нули. Подставляя (23) в (22), получим

$$\sum_g \sum_{j=1}^5 (\mu_0 \Phi'_g - rI) w_{g,j} e^{i\vec{x}_g \vec{r}} 1_j = 0, \quad (24)$$

где I - единичная матрица пятого порядка. Для выполнения равенства (24) необходимо потребовать, чтобы при каждом фиксированном g имело место равенство

$$(\mu_0 \Phi'_g - r_g I) w_g = 0,$$

которое справедливо для $w_g \neq 0$ при условии

$$\mu_0 \Phi'_g = r_g I. \quad (25)$$

Равенство (25) представляет собой задачу на отыскание собственных значений матрицы $\mu_0 \Phi'_g$. Для этого надо решить уравнение /27/:

$$\det(\mu_0 \Phi'_g - rI) = 0, \quad (26)$$

являющееся алгебраическим уравнением пятой степени относительно r . Для данного g обозначим эти корни через $r_{g,j}$ ($j = 1, 2, \dots, 5$). Если в (24) $r = r_{g^*}$, j^* , то равенство (24) остается справедливым, если все коэффициенты $w_{g,j}$ равны нулю, кроме, быть может, w_{g^*,j^*} . Таким образом, числа $r_{g,j}$ являются собственными значениями задачи (22) и им отвечают собственные функции

$$w_{g,j} 1_j e^{i\vec{x}_g \vec{r}},$$

или в нормированном виде

$$h_{g,j}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} t_j e^{i\vec{K}_g \vec{r}} = h_g(\vec{r}) t_j. \quad (27)$$

Поскольку величины φ_g с $q^2 = k_0$ совпадают между собой (см. §I), то каждое собственное значение $r_{g,j}$ вырождено α_{k_0} раз, где α_{k_0} - количество троек целых чисел, сумма квадратов которых равно k_0 .

С учетом свойств симметрии $\varphi_K^{ij} = \varphi_K^{ji}$ и равенств $\varphi_K^{35} = \varphi_K^{44} = \varphi_K^{55}$, $\varphi_K^{13} = \varphi_K^{14} = \varphi_K^{15}$, $\varphi_K^{23} = \varphi_K^{24} = \varphi_K^{25}$, уравнение (26) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} & [(\mu_0 \varphi_K^{11} + r)(\mu_0 \varphi_K^{22} + r) - (\mu_0 \varphi_K^{12})^2] \times \\ & [(\mu_0 \varphi_K^{33} + r)^3 - 3(\mu_0 \varphi_K^{33})^2(\mu_0 \varphi_K^{33} + r) + 2(\mu_0 \varphi_K^{33})^3] = 0. \end{aligned} \quad (28)$$

Из-за приведенных свойств симметрии коэффициентов φ_K^{ij} уравнение (28) не содержит коэффициентов типа φ_K^{13} , φ_K^{23} . Первая скобка в (28) даёт следующие два корня:

$$r_{K;1,2} = \frac{1}{2} [-(\varphi_K^{11} + \varphi_K^{22}) \pm \sqrt{(\varphi_K^{11} + \varphi_K^{22})^2 + 4(\varphi_K^{12})^2}]. \quad (29)$$

Если $\varphi_K^{12} = 0$, то получаем два собственных значения

$$r_{K,1} = -\mu_0 \varphi_K^{11}, \quad r_{K,2} = -\mu_0 \varphi_K^{22}. \quad (30)$$

Вторая скобка в (28) приводит к неполному кубическому уравнению, корни которого равны /27/:

$$r_{K,3} = -3\mu_0 \varphi_K^{33}, \quad r_{K;4,5} = 0. \quad (31)$$

Нетрудно убедиться, что корни $r_{K;4,5}$ не являются собственными значениями. Поэтому в данном случае при каждом фиксированном k собственными значениями являются числа $r_{K,i}$ ($i = 1, 2, 3$) и им отвечают собственные функции $h_{g,i}(\vec{r})$. Сформулируем теперь условия для определения ТФП. Случай, когда одно из собственных значений $r_{K,i}$ оператора

(2I) равно единице, отвечает α_k -мерному ветвлению. Это означает, что одна из подрешеток перестраивается при сохранении остальных неизменными. Если какая-либо пара собственных значений равна единице, то ветвление отвечает перестройке только соответствующих двух подрешеток и имеет место $2\alpha_k$ -мерное ветвление.

Если

$$\tau_{k,1} = \tau_{k,2} = \tau_{k,3} = 1, \quad (32)$$

то происходит полная перестройка трех подрешеток, которая описывается $3\alpha_k$ -мерным ветвлением. Имея ввиду, что при сегнетоэлектрическом ФП в титанате бария все подрешетки изменяются, ограничимся в дальнейшем третьим из перечисленных случаев.

§4. Построение решений, ответвляющихся от пространственно однородного для $q = (0,0,0)$

При температуре Θ_0 , определяемой из условия (32) одновременно с k_0 , от решения (14) системы уравнений самосогласованного поля, ответвляются решения, которые связываются с появлением новой фазы в окрестности температуры ветвления. Эти решения находятся из уравнения (20). Поскольку каждому собственному значению оператора (2I) отвечает определенное количество ортонормированных собственных функций, то имеет место соответствующее вырождение собственных значений. Общий подход в этом случае намечен в /4/. Ниже рассмотрим случай с $q = (0,0,0)$. Тогда температура ветвления Θ_0 определяется из условия (32) с уже фиксированным значением $k = 0$. Так как согласно (32) единица является трехкратным собственным значением, то следует рассмотреть трехмерный случай ветвления. Ядро

$$E(\vec{r}, \vec{r}') = \mu_0 \varphi'(|\vec{r} - \vec{r}'|) - \sum_{j=1}^3 h_{0,j}(\vec{r}) h_{0,j}^*(\vec{r}'). \quad (33)$$

по лемме Шмидта /25/ не имеет единицу собственным значением. Подставляя (33) в (20), получим уравнение

$$v(\vec{r}) - \int_V E(\vec{r}, \vec{r}') v(\vec{r}') d^3 r' = \sum_{j=1}^3 \xi_j h_{0,j}(\vec{r}) + \tau f(\vec{r}) + \sum_{m+n \geq 2} \frac{\tau^n \mu_0^{1-n}}{m!} \int_V \varphi'(|\vec{r} - \vec{r}'|) v^m(\vec{r}') d^3 r', \quad n=0,1, \quad (34)$$

где

$$\xi_j = \int_V h_{0,j}^+(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3 r. \quad (35)$$

Согласно /26/ для ядра $E(\vec{r}, \vec{r}')$ можно записать выражение для резольвенты Фредгольма

$$R(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_g' \sum_{j=1}^3 \frac{h_{g,j}(\vec{r}) h_{g,j}^+(\vec{r}')}{\frac{1}{r_{g,j}} - 1}, \quad (36)$$

где штрих у знака суммы означает, что $g \neq (0,0,0)$. Принимая формально правую часть уравнения (34) за свободный член уравнения Фредгольма, запишем решение этого уравнения:

$$v(\vec{r}) = \sum_{j=1}^3 \xi_j h_{0,j}(\vec{r}) + \tau g(\vec{r}) + \sum_{m+n \geq 2} \tau^n \int_V g_{mn}(\vec{r}, \vec{r}') v^m(\vec{r}') d^3 r', \quad n=0,1, \quad (37)$$

где

$$g(\vec{r}) = f(\vec{r}) + \int_V R(\vec{r}, \vec{r}') f(\vec{r}') d^3 r',$$

$$g_{m0}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{m!} \mu_0 g(\vec{r}, \vec{r}'), \quad m=2,3,4, \dots, \quad (38)$$

$$g_{m1}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{m!} g(\vec{r}, \vec{r}'), \quad m=1,2,3, \dots,$$

$$g(\vec{r}, \vec{r}') = \varphi'(|\vec{r} - \vec{r}'|) + \int_V R(\vec{r}, \vec{r}'') \varphi'(|\vec{r}'' - \vec{r}'|) d^3 r''.$$

Формальное решение (37) представляет собой интегральное уравнение Ляпунова-Шмидта. При достаточно малых фиксированных $|\xi_j|$ ($j=1,2,3$) и $|\tau|$ оно имеет единственное непрерывное решение /25/, представимое в виде равномерно сходящегося ряда

$$v(\vec{r}) = \sum_{j=1}^3 \xi_j h_{0,j}(\vec{r}) + \tau g(\vec{r}) + \sum_{n_1+n_2+n_3+k \geq 2} a_{n_1, n_2, n_3, k}(\vec{r}) \xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2} \xi_3^{n_3} \tau^k \quad (39)$$

где коэффициенты $a_{n_1, n_2, n_3, k}(\vec{r})$ находятся по способу неопределенных коэффициентов. Для определения всевозможных значений ξ_j , входящих в (39), подставим (39) в (37). Учитывая ортонормированность собственных функций и вводя коэффициенты

$$\begin{aligned} L_{n_1, n_2, n_3, k}^{(j)} &= \int_V h_{0,j}^+(\vec{r}) a_{n_1, n_2, n_3, k}(\vec{r}) d^3 \vec{r}, \\ L_{0001}^{(j)} &= \int_V h_{0,j}^+(\vec{r}) g(\vec{r}) d^3 \vec{r}, \end{aligned} \quad (40)$$

получим следующую систему уравнений

$$\sum_{n_1+n_2+n_3 \geq 2} L_{n_1, n_2, n_3, 0}^{(j)} \xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2} \xi_3^{n_3} + \sum_{n_1+n_2+n_3 \geq 0} \sum_{\substack{n_1, n_2, n_3 \\ (j=1,2,3)}} L_{n_1, n_2, n_3, k}^{(j)} \tau^k = 0 \quad (41)$$

Данная система называется уравнением разветвления Ляпунова-Шмидта.

Рассмотрим некоторые вспомогательные понятия. Однородная форма степени p от четырех переменных $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \tau$

$$\sum_{n_1+n_2+n_3+n_4=p} a_{n_1, n_2, n_3, n_4} \xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2} \xi_3^{n_3} \tau^{n_4} \quad (42)$$

содержит /28/

$$\frac{(4+p-1)!}{p!(4-1)!} = 4^p$$

членов, считая и те, у которых коэффициенты a_{n_1, n_2, n_3, n_4} равны нулю. Входящие в (42) произведения $\xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2} \xi_3^{n_3} \tau^{n_4}$ упорядочим следующим образом /29/: произведение $\xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2} \xi_3^{n_3} \tau^{n_4}$ предшествует произведению $\xi_1^{n'_1} \xi_2^{n'_2} \xi_3^{n'_3} \tau^{n'_4}$, если $n_i = n'_i$ при $i = 1, 2, \dots, l-1$ и $n_l > n'_l$. Упорядоченное таким способом множество одночленов $\xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2} \xi_3^{n_3} \tau^{n_4}$ назовем p -степенным вектором ξ^p и будем записывать его в виде матрицы-столбца. Переставив в (42) слагаемые в соответствии с порядком составляющих вектора ξ^p , сумму в (42)

можно будет записать в виде $\alpha_p \xi^p$, где α_p есть матрица-строка коэффициентов $\alpha_{n_1 n_2 n_3 n_4}$, упорядоченных по индексам указанным методом. Введём также следующие обозначения

$$\begin{aligned} \alpha_{1000}(\vec{r}) &= h_{0,1}(\vec{r}), & \alpha_{0010}(\vec{r}) &= h_{0,3}(\vec{r}), \\ \alpha_{0100}(\vec{r}) &= h_{0,2}(\vec{r}), & \alpha_{0001}(\vec{r}) &= g(\vec{r}), \end{aligned} \quad (43)$$

и перепишем (39) в виде

$$v(\vec{r}) = \sum_{p \geq 1} \alpha_p \xi^p. \quad (44)$$

Подставив (39) в (37), приводя подобные члены и используя обозначение (44), получим тождество

$$\sum_{p \geq 2} \alpha_p \xi^p = \sum_{m+n \geq 2} \tau^n \int_V g_{mn}(\vec{r}, \vec{r}') \left[\sum_{s \geq 1} \alpha_s(\vec{r}') \xi^s \right]^m d^3 \vec{r}', \quad (45)$$

из которого можно найти все $\alpha_p(\vec{r})$. Здесь следует, кроме того, при вычислениях использовать следующие правила:

$$[1_j, 1_k]_+ = 2\delta_{jk} 1_j, \quad [1_j, 1_k]_- = 0, \quad (46)$$

где в левых частях равенств стоят соответственно антикоммутатор и коммутатор. При $p = 2$ получаем десять следующих коэффициентов, имеющих в нашем случае вид:

$$\begin{aligned} \alpha_{2000} &= \frac{1}{2V} 1_1, & \alpha_{1100} &= \alpha_{1010} = 0, & \alpha_{1001} &= \frac{1}{\mu_0 \sqrt{V}} (1 + \mu_0 f_1) 1_1, \\ \alpha_{0200} &= \frac{1}{2V} 1_2, & \alpha_{0110} &= 0, & \alpha_{0101} &= \frac{1}{\mu_0 \sqrt{V}} (1 + \mu_0 f_2) 1_2, \\ \alpha_{0020} &= \frac{1}{2V} 1_3, & \alpha_{0011} &= \frac{1}{\mu_0 \sqrt{V}} (1 + \mu_0 f_3) 1_3, & \alpha_{0002} &= \frac{1}{\mu_0} (f + f^2). \end{aligned} \quad (47)$$

В (44) количество слагаемых для каждого фиксированного p равно $4^{(p)}$. Процесс вычисления коэффициентов α_p нетрудно провести и для $p = 3, 4, 5, \dots$, хотя это потребует продолжительных выкладок. Таким образом, первые коэффициенты $\alpha_{n_1 n_2 n_3 n_4}(\vec{r})$ для функции $v(\vec{r})$ в (39) нам известны. Задача теперь состоит в том, чтобы найти всевозможные ξ_j ($j = 1, 2, 3$) из системы (41). Запишем уравнение раз-

ветвления Ляпунова-Шмидта (41) в векторном виде. Для этого введем в рассмотрение p -степенные векторы ξ^p , компонентами которых являются произведения $\xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2} \xi_3^{n_3}$ ($n_1 + n_2 + n_3 = p$), упорядоченные известным образом. Введем также матрицы L_{ps} ($p = 1, 2, \dots$) с тремя строками и $3^{(p)}$ столбцами, в которых в i -ой строке на j -ом месте стоит коэффициент $L_{n_1 n_2 n_3}^{(i)}$, причем набор индексов n_1, n_2, n_3 совпадает с набором показателей j -ой компоненты вектора ξ^p . Система (41) принимает вид

$$\sum_{p \geq 2} L_{p0} \xi^p + \sum_{p > 0, s \geq 1} \tau^s L_{ps} \xi^p = 0. \quad (48)$$

Формально уравнение (48) совпадает с одномерным уравнением разветвления /4,25/. Это сходство позволяет развить теорию /29/ для нахождения малых решений (48). Следуя идее Грейвса /30/, каждой ненулевой матрице $L_{ps} \neq 0$ в соответствие ставится точка (p, s) прямоугольной системы координат и по ним строится диаграмма Ньютона /25/. Запишем в развернутом виде несколько матриц L_{ps} , именно:

$$L_{05} = \begin{pmatrix} L_{0005}^{(1)} \\ L_{0005}^{(2)} \\ L_{0005}^{(3)} \end{pmatrix}, \quad L_{18} = \begin{pmatrix} L_{1008}^{(1)} & L_{0108}^{(1)} & L_{0018}^{(1)} \\ L_{1008}^{(2)} & L_{0108}^{(2)} & L_{0018}^{(2)} \\ L_{1008}^{(3)} & L_{0108}^{(3)} & L_{0018}^{(3)} \end{pmatrix},$$

$$L_{25} = \begin{pmatrix} L_{2005}^{(1)} & L_{1108}^{(1)} & L_{1018}^{(1)} & L_{0208}^{(1)} & L_{0118}^{(1)} & L_{0028}^{(1)} \\ L_{2005}^{(2)} & L_{1108}^{(2)} & L_{1018}^{(2)} & L_{0208}^{(2)} & L_{0118}^{(2)} & L_{0028}^{(2)} \\ L_{2005}^{(3)} & L_{1108}^{(3)} & L_{1018}^{(3)} & L_{0208}^{(3)} & L_{0118}^{(3)} & L_{0028}^{(3)} \end{pmatrix}. \quad (49)$$

Вычислим теперь элементы матриц (49) для коэффициентов (43) и (47), используя выражения (40):

$$L_{0001}^{(j)} = \sqrt{V} f_j, \quad L_{n_1 n_2 n_3 k}^{(j)} = \sqrt{V} 1_j^+ a_{n_1 n_2 n_3 k}. \quad (50)$$

Диаграмма Ньютона /25, §2/ в данном случае представляет собой отрезок прямой соединяющей точки (0,1) и (2,0) с угловым коэффициентом $-\omega = -\frac{1}{2}$, т.е. решение уравнения разветвления с точностью до членов более высокого порядка имеет вид

$$\xi = \xi' \tau^\omega + o(\tau^\omega), \quad (51)$$

где ξ' - искомый постоянный коэффициент. Подставляя (51) в (48) с коэффициентами (50), получим определяющую систему

$$L_{20} \xi'^2 + L_{01} = 0 \quad (52)$$

для отыскания коэффициентов ξ' . Она записывается в развернутом виде следующим образом

$$\frac{1}{2\sqrt{V}} \xi_i'^2 + \sqrt{V} f_i = 0 \quad (i = 1, 2, 3), \quad (53)$$

откуда получаем

$$\xi_i' = \pm \sqrt{2V f_i} \quad (i = 1, 2, 3). \quad (54)$$

Последующие слагаемые в (51) вычисляются известным образом /25, 29/, но мы на этом останавливаться не станем, т.к. для анализа явлений вблизи точки ветвления достаточно ограничиться (51). Используя приближение

$$\tau = \frac{1}{\Theta V} - \frac{1}{\Theta_0 V_0} \approx \frac{1}{V_0} \frac{\Theta_0 - \Theta}{\Theta_0} = -\mu_0 \delta, \quad \delta = \frac{T_0 - T}{T_0}, \quad (55)$$

для $|\delta| \ll 1$ отвечающие решения можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \rho_{01} \exp(\pm \sqrt{2f_1} \tau^{1/2}), \\ \rho_2 &= \rho_{02} \exp(\pm \sqrt{2f_2} \tau^{1/2}), \\ \rho_3 &= \rho_{03} \exp(\pm \sqrt{2f_3} \tau^{1/2}), \\ \rho_{0i} &= \frac{1}{v_{0i}} = \frac{1}{v_0}. \end{aligned} \quad (56)$$

При $f_i > 0$ необходимо, чтобы $\delta < 0$, т.е. $T < T_0$. Решения (57) характеризуют критический переход в окрестности температуры ветвления Θ_0 . Их анализ осуществляется таким же образом как это сделано в /4/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.-Л., 1946, с. 14-24.
2. Базаров И.П. Статистическая теория кристаллического состояния. М., 1972, с. 5-70.
3. Ивин В.А., Ролов Б.Н. О связи бифуркации уравнения самосогласованного поля с фазовыми переходами в статистической теории кристалла. См. настоящий сборник, с. 165-174.
4. Ивин В.А., Ролов Б.Н. Бифуркации уравнения самосогласованного поля для кристаллов с простыми решетками. - См. настоящий сборник, с. 181-196.
5. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., 1971, с. 15-17.
6. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М., 1972, с. 170-174.
7. Желудев И.С. Основы сегнетоэлектричества. М., 1973, с. 67-75.
8. Толпыго К.Б. Понятие эффективного и среднего заряда иона в кристалле и динамика решетки не вполне полярных соединений с переменными зарядами ионов. - В кн.: Химическая связь в полупроводниках и твердых телах. Минск, 1965, с. 152-161.
9. Кутолин С.А., Остановский Л.М., Самойличенко И.Г., Храмцова Г.К. О применимости теории Спигетти к вычислению эффективных зарядов на атомах в полупроводниковых соединениях. - В кн.: Химическая связь в полупроводниках. Минск, 1969, с. 31-35.

10. Жданов В.А., Качин В.А. Эффективные заряды ионов и их изменение под действием всестороннего давления. - В кн.: Химическая связь в полупроводниках и в полуметаллах. Минск, 1972, с. 20-22.
11. Мурзин В.Н. Колебательные спектры титанатов стронция, бария и кальция. - В кн.: Труды ФИАН, 1969, т. 48, с. 145-202.
12. Веневцев Ю.Н., Жданов Г.С., Соловьёв С.П., Зубов Ю.А. Внутренние поля в некоторых сегнетоэлектриках со структурой типа перовскита. - Кристаллография, 1958, т. 3, с. 473-479.
13. Грановский В.Г. Характер химических связей в сегнетоэлектрических кристаллах ABO_3 со структурой типа перовскита. - Кристаллография, 1962, т. 7, с. 604-608.
14. Некрасов Б.В. Электросродство химических элементов. - Журн.общ.хим., 1946, т. 16, с. 1797-1804.
15. Мейснер Л.Б., Рез И.С. Расчет электрооптических постоянных в "ионных" кристаллах. - Кристаллография, 1973, т. 18, с. 454-458.
16. Баринский Р.Л., Нефёдов В.И. Рентгеноспектральное определение заряда атомов и молекул. М., 1966, с.232.
17. Шуваев А.Т. Исследование соединений со структурой перовскита по рентгеновским спектрам. - Изв. АН СССР, 1959, т. 23. Сер.физ., с. 569-572.
18. Бхайд В.Г., Мультиани М.С. Эффект Мёссбауэра в сегнетоэлектрике $BaTiO_3$. - В кн.: Эффект Мёссбауэра. М., 1969, с. 413-434.
19. Клячкин В.И. К вопросу о статистической теории сегнето- и антисегнетоэлектриков. - ФТТ, 1961, т. 3, с. 373-381.
20. Козловский В.Х. Эффективные поля в $BaTiO_3$. - ЖТФ, 1951, т. 21, с. 1388-1394.
21. Devonshire A.F. Theory of Barium Titanate. Part I. - Phil.Mag., v. 40, p. 1040-1063.

22. Мейсон Э., Сперлинг Т. Вириальное уравнение состояния. М., 1972, с. 187.
23. Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел. М., 1967, с. 15.
24. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М., 1963, с. 98-113.
25. Вайнберг М.М., Треногин В.А. Теория ветвления решений нелинейных уравнений. М., 1969, с. 163-277.
26. Забрейко П.П., Кошелев А.И., Красносельский М.А. и др. Интегральные уравнения. М., 1968, с. 59, 69.
27. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М., 1968, с. 47, 356.
28. Соминский И.С. Элементарная алгебра. М., 1962, с. 87-88.
29. Барклон Л.И. О построении малых решений нелинейных уравнений в многомерном случае ветвления. - Изв. вузов, 1971, № 7. Математика, с. 9-19.
30. Graves L.M. Remarks on singular points of functional equations. - Trans. Amer. Math. Soc., 1955, v. 79, p. 150-157.

УДК 530.1

Теоретическое исследование свойств сегнетоэлектрических фазовых переходов на кафедре теоретической физики Латвийского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета имени Петра Стучки (1963-1973), Ролов Б.Н., Уч.зап. ЛГУ им.П. Стучки, 1974, т.206. Размытые фазовые переходы, вып. 6, с. 3-26.

Доклад прочитан на заседании выездной сессии Секции по сегнетоэлектричеству Научного совета по физике и химии полупроводников Президиума АН СССР в г.Риге 12 июня 1973г. Рассматриваются основные направления научных исследований, проводимых на кафедре теоретической физики ЛГУ им.П.Стучки по теории фазовых переходов в твердых телах вообще и в сегнетоэлектрических материалах в частности. Приведена полная библиография трудов, опубликованных сотрудниками кафедры по этой тематике.

Библиогр. - 113 назв.

УДК 530.1

Флуктуации порядка и их роль в механизме сегнетоэлектрического фазового перехода, Кузовков В.Н., Уч.зап. ЛГУ им.П.Стучки, 1974, т.206. Размытые фазовые переходы, вып.6, с. 27-35.

Рассматривается процесс перестройки кристаллической структуры в области сегнетоэлектрического фазового перехода. В качестве упорядочивающихся элементов структуры выбраны флуктуационно возникающие полярные и неполярные области когерентной перестройки решетки. Приводятся экспериментальные данные, свидетельствующие в пользу предложенного механизма перехода. Обсуждается статистическая модель явления и некоторые ее следствия.

Библиограф. - 17 назв.

УДК 530.1

Упругие свойства сегнетоэлектриков, Кузовков В.Н., Ролов Б.Н., Уч.зап.ЛГУ им.П.Стучки, 1974, т. 206. Размытые фазовые переходы, вып.6, с.36-39.

В работе устанавливается связь между упругими и тепловыми аномалиями сегнетоэлектриков. Теоретические соотношения получены на основе предложенной ранее авторами статистической модели процесса фазового перехода.

Библиогр. - 7 назв.

УДК 530.1

Корреляционные поправки к приближению дальнего порядка, Кузовков В.Н., Ролов Б.Н., Уч.зап.ЛГУ им.П.Стучки, 1974, т. 206. Размытые фазовые переходы, вып. 6, с.40-49.

Статистическая модель сегнетоэлектрического фазового перехода рассчитывается на основе приближенного метода с точностью до парных корреляционных функций. Полученные результаты сравниваются с результатами самосогласованного приближения. Дается объяснение "хвоста" теплоемкости в парафазе. Установлено нарушение закона Кюри-Вейсса в узкой окрестности точки перехода.

Иллюстр. - 1, библиогр. - 7 назв.

УДК 530.1

Динамика кристалла вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода и диффузное рассеяние нейтронов, Кузовков В.Н., Ролов Б.Н., Уч.зап. ЛГУ им.П.Стучки, 1974, т. 206. Размытые фазовые переходы, вып. 6, с. 50-58.

Особенности сечения рассеяния нейтронов связаны с особенностями диэлектрической восприимчивости. Полученные аналитические выражения сравниваются с экспериментальными данными. Результаты ставят под сомнение правильность трактовки динамики кристалла в терминах фононного формализма и подтверждают важную роль процесса структурной диффузии не только в механизме фазового перехода сегнетоэлектриков группы ТТС, но и перовскитов.

Библиогр. - 15 назв.

УДК 530.1

Статистическая теория размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов, Кузовков В.Н., Ролов Б.Н., Уч.зап. ЛГУ им.П.Стучки, 1974, т.206. Размытые фазовые переходы, вып. 6, с. 59-74.

В работе излагается подход к проблеме размытых фазовых переходов, основанный на изучении статистики ансамбля с примесями. Дана формулировка модели явления. Предложены приближения, учитывающие корреляцию между распределением примеси по кристаллу и локальными значениями параметров порядка.

Иллюстр. - 3, библиогр. - 11 назв.

УДК 530.1

Построение термодинамического потенциала твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой, Ролов Б.Н., Юркевич В.Э., Уч.зап.ЛГУ им.П.Стучки, 1974, том 206. Размытые фазовые переходы, вып.6, с.75-88.

Дан общий принцип построения термодинамического потенциала для сегнетоэлектрических и сегнетополупроводниковых твердых растворов с учетом влияния концентрации примеси и величины гидростатического давления. Получены аналитические выражения для поведения температуры фазового перехода и постоянной Кюри-Вейсса в зависимости от возмущения и проведено их детальное сравнение с результатами других теорий.

Библиогр. - 19 назв.

УДК 530.1

Влияние концентрации примеси на поведение постоянной Кюри-Вейсса и температуры фазового перехода в твердых растворах, Юркевич В.Э., Ролов Б.Н., Уч.зап. ЛГУ им.П.Стучки, 1974, том 206. Размытые фазовые переходы, вып. 6, с. 89-94.

Проведен детальный численный анализ предложенной авторами термодинамической теории твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой на примере твердого раствора типа ABO_3 , когда заменяются как ионы сорта А, так и ионы сорта В. Получено полное совпадение теоретических и экспериментальных результатов. Обсуждается возможность на основе полученных аналитических результатов прогнозировать физические характеристики кристаллов при любых значениях концентрации примеси.

Табл. - 3, библиогр. - 12 назв.

УДК 530.1

Влияние электрического поля на физические характеристики сегнетоэлектрических твердых растворов в окрестности точки фазового перехода второго рода, Юркевич В.Э., Ролов Б.Н., Уч.зап.ЛГУ им.П.Стучки, 1974, том 206. Размытые фазовые переходы, вып. 6, с. 95-113.

Учитывая влияние концентрации примеси и величины гидростатического давления, получены аналитические выражения для физических характеристик сегнетоэлектрических кристаллов в зависимости от внешнего электрического поля в окрестности температуры фазового перехода второго рода. Рассмотрено поведение параметра упорядочения, диэлектрической проницаемости, пьезомодуля, нелинейности, теплоемкости, времени релаксации, коэффициента поглощения ультразвука и др. свойств.

Иллюстр. - 2, библиогр. - 6 назв.

УДК 530.1

Влияние внешнего электрического поля на физические свойства сегнетополупроводниковых твердых растворов в окрестности точки фазового перехода второго рода, Юркевич В.Э., Ролов Б.Н., Уч.зап.ЛГУ им.П.Стучки, 1974, том 206. Размытые фазовые переходы, вып. 6, с. 114-127.

Проведен анализ поведения параметра упорядочения, диэлектрической проницаемости, нелинейности, пьезомодуля, теплоемкости, времени релаксации, коэффициента поглощения ультразвука, электрокалорического эффекта, энтропии и др. свойств сегнетополупроводниковых твердых растворов в зависимости от внешнего электрического поля, учитывая влияние концентрации примеси и величины гидростатического давления.

Библиогр. - 5 назв.

УДК 530.1

Влияние внешнего электрического поля на физические характеристики сегнетоэлектрических и сегнетополупроводниковых твердых растворов в окрестности фазового перехода первого рода, Кризвич В.Э., Ролов Б.Н., Уч.зап.ЛГУ им.П.Стучки, 1974, том 206. Размытые фазовые переходы, вып. 6, с. 128-164.

Проведен численный анализ поведения параметра упорядочения, диэлектрической проницаемости, нелинейности, пьезомодуля, энтропии, теплоемкости и других характеристик сегнетоэлектрических и сегнетополупроводниковых кристаллов в зависимости от величины внешнего электрического поля в окрестности точки фазового перехода первого рода с учетом влияния концентрации примеси и гидростатического давления. Аналитические результаты получены в приведенном виде.

Табл.-I, иллюстр. - 20, библиогр. - 15 назв.

УДК 530.1

О связи бифуркации уравнения самосогласованного поля с фазовыми переходами в статистической теории кристалла, Ивин В.А., Ролов Б.Н., Уч.зап.ЛГУ им.П.Стучки, 1974, том 206. Размытые фазовые переходы, вып.6, с. 165-174.

Дается краткий обзор приближения самосогласованного поля (ССП) в статистической теории кристалла. Поскольку равновесное уравнение СПП является нелинейным, то для него имеет место явление бифуркации (ветвления решений). Показывается, что возникновение ответвляющихся решений можно связать с фазовым переходом (ФП) в кристаллическом состоянии, именно: совокупность ответвляющихся решений характеризует фазовое состояние системы в окрестности температуры ФП.

Библиогр. - 29 назв.

УДК 530.1

Об одной задаче на собственные значения для интегрального оператора Фредгольма в теории кристалла в приближении самосогласованного поля, Ивин В.А., Уч.зап. ЛГУ им.П.Стучки, 1974, том 206. Размытые фазовые переходы, вып. 6, с. 175-180.

Приводится решение задачи на отыскание собственных функций и собственных значений указанного интегрального оператора методом Келлога.

Библиогр. 4 назв.

УДК 530.1

Бифуркация уравнения самосогласованного поля для кристаллов с простыми решетками, Ивин В.А., Ролов Б.Н., Уч.зап. ЛГУ им.П.Стучки, 1974, том 206. Размытые фазовые переходы, вып. 6, с. 181-196.

Анализируется построение решений равновесного уравнения приближения самосогласованного поля, ответвляющиеся от пространственно однородного в окрестности температуры фазового перехода. Оказывается, что невырожденный случай (одномерное ветвление) отвечает критическому переходу, а первый вырожденный (шестимерное ветвление) - некоторому переходу в кристаллическом состоянии. Результаты иллюстрируются на примере аргона.

Табл. - I, библиогр. - 2I назв.

УДК 530.1

Бифуркация системы уравнений самосогласованного поля для кристаллов со сложными решетками, Ивин В.А., Ролов Б.Н., Уч.зап. ЛГУ им.П.Стучки, 1974, том 206. Размытые фазовые переходы, вып. 6, с. 197-215.

Система уравнений приближения самосогласованного поля (ПСП) для кристаллов со сложными решетками путем введения соответствующих матриц сводится к уравнению, имеющему структуру равновесного уравнения ПСП для простых решеток. Устанавливается критерий ветвления этого уравнения относительно пространственно однородного решения, служащий для определения температуры фазового перехода. Строятся ответвляющиеся в этом случае решения, которые отвечают критическому переходу (трехмерное ветвление). Результаты иллюстрируются на примере титаната бария.

Библиогр. - 30 назв.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

1. Б.Н. Р о л о в, Теоретическое исследование свойств сегнетоэлектрических фазовых переходов	3
2. В.Н. К у з о в к о в, Флуктуации порядка и их роль в механизме сегнетоэлектрического фазового перехода	27
3. В.Н. К у з о в к о в, Б.Н. Р о л о в, Упругие свойства сегнетоэлектриков	36
4. В.Н. К у з о в к о в, Б.Н. Р о л о в, Корреляционные поправки к приближению дальнего порядка	40
5. В.Н. К у з о в к о в, Б.Н. Р о л о в, Динамика кристалла вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода и диффузное рассеяние нейтронов	50
6. В.Н. К у з о в к о в, Б.Н. Р о л о в, Статистическая теория размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов	59
7. Б.Н. Р о л о в, В.Э. Ю р к е в и ч, Построение термодинамического потенциала твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой	75
8. В.Э. Ю р к е в и ч, Б.Н. Р о л о в, Влияние концентрации примеси на поведение постоянной Кюри-Вейсса и температуры фазового перехода в твердых растворах	89
9. В.Э. Ю р к е в и ч, Б.Н. Р о л о в, Влияние электрического поля на физические характеристики сегнетоэлектрических твердых растворов в окрестности точки фазового перехода второго рода	95

10. В.Э. Юркевич, Б.Н. Ролов,
Влияние внешнего электрического поля на
физические свойства сегнетополупроводниковых
твердых растворов в окрестности точки фазового
перехода второго рода I14
11. В.Э. Юркевич, Б.Н. Ролов,
Влияние внешнего электрического поля на
физические характеристики сегнетоэлектрических
и сегнетополупроводниковых твердых растворов
в окрестности фазового перехода первого рода.. I28
12. В.А. Ивин, Б.Н. Ролов, О связи бифур-
кации уравнения самосогласованного поля с фа-
зовыми переходами в статистической теории
кристалла I65
13. В.А. Ивин, Об одной задаче на собственные
значения для интегрального оператора Фредголь-
ма в теории кристалла в приближении самосогла-
сованного поля I75
14. В.А. Ивин, Б.Н. Ролов, Бифуркация
уравнения самосогласованного поля для кри-
сталлов с простыми решетками I81
15. В.А. Ивин, Б.Н. Ролов, Бифуркация
системы уравнений самосогласованного поля
для кристаллов со сложными решетками I97

Ученые записки, том 206
РАЗМЫТЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
Выпуск VI

Редактор Н. Устинов
Технический редактор Э. Бормане
Корректор В. Ивин

Редакционно-издательский отдел ЛГУ им. Петра Стучки
Рига 1974

Подписано к печати 11.07.1974. ЯТ 06367. Зак. № 901.
Ф/б 60x84/16. Бумага №1. Физ. п. л. 14,5. Уч.-и. л. 10,8
Тираж 350 экз. Цена 1 р. 8 к.

Отпечатано на ротапринте, Рига-50, ул. Вейденбаума, 5
Латвийский государственный университет им. П. Стучки

32261

LU bibliotēka



200024784

ЦЕНА 1р. 08к.

РТ-75
206

Учен. зап. (ЛГУ им. П.Стучки), 1974, т. 208, 1-225.