

Б.А. СТРУКОВ, А.П. ЛЕВАНЮК

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ сегнетоэлектрических явлений в кристаллах



**ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
ЯВЛЕНИЙ
В КРИСТАЛЛАХ**

1. Общие характеристики структурных фазовых переходов в кристаллах

1.1. Структурные фазовые переходы I и II рода

Огромное число кристаллов может существовать в нескольких кристаллических фазах. Как правило, такие фазы оказываются устойчивыми в определенном интервале температур и давлений, а переход из одной фазы в другую сопровождается значительными скачкообразными изменениями объема и энтропии кристалла. При этом происходят смещения различных структурных элементов на расстояния порядка размера элементарной ячейки, никаких ограничений на изменение симметрии кристалла не накладывается. Температурный гистерезис фазового перехода, т. е. различие между температурами перехода при охлаждении и нагревании кристалла, может достигать сотен градусов и свидетельствует о возможности возникновения сравнительно устойчивых метастабильных состояний: одна из кристаллических фаз может существовать в области температур и давлений, где более устойчивой является другая фаза.

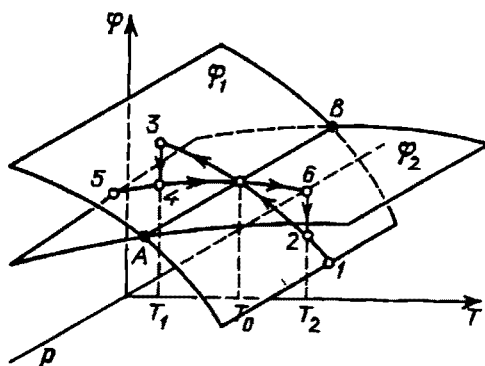


Рис. 1.1. Поверхности удельных термодинамических потенциалов фаз кристалла, имеющего фазовый переход I рода

На рис. 1.1 показано изменение термодинамических потенциалов φ_1 и φ_2 двух фаз кристалла в зависимости от температуры и давления в области такого фазового перехода. Обе функции двух переменных представлены в виде пересекающихся поверхностей. Линия пересечения AB

соответствует равенству удельных термодинамических потенциалов фаз $\varphi_1 = \varphi_2$, ее проекция на плоскость pT является линией фазового равновесия. При понижении температуры кристалла при постоянном давлении (например, при $p = 0$) фазовый переход может произойти при температуре T_1 (линия 1 - 2 - 3 - 4 - 5), тогда как при нагревании (линия 5 - 4 - 6 - 2 - 1) — при температуре T_2 .

Температурный гистерезис $\Delta T = T_2 - T_1$ зависит от скорости изменения температуры. В условиях полного термодинамического равновесия в системе, которое практически никогда не реализуется в реальных условиях эксперимента (при бесконечно медленном изменении температуры), фазовый переход имел бы место при температуре T_0 , соответствующей условию равенства удельных потенциалов. Структурные фазовые переходы такого типа называют *переходами I рода*. Более или менее случайный характер пересечения термодинамических функций при таких фазовых превращениях обуславливает нечувствительность свойств кристалла к тому, насколько близко он находится к точке фазового перехода. Пожалуй, основная информация о фазовых превращениях такого типа содержится в уравнении Клапейрона—Клаузиуса, связывающем наклон кривой фазового равновесия со скачками объема Δv и энтропии ΔS при переходе из одной фазы в другую:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v}{\Delta S}. \quad (1.1)$$

Далее мы будем рассматривать в основном фазовые переходы в кристаллах, связанные со сравнительно небольшими искажениями кристаллической решетки, приводящими тем не менее к изменению симметрии кристалла. В случае, когда эти искажения происходят непрерывным образом, мы говорим о *фазовом переходе II рода*; существенно, что в этом случае состояние кристалла изменяется непрерывно, плавно. Если в точке фазового перехода I рода положения атомов изменяются скачком, то вблизи фазового перехода II рода искажение структуры и каждой элементарной ячейки может быть сколь угодно малым. Фазовые переходы II рода не имеют температурного гистерезиса, не сопровождаются скачкообразным изменением объема и энтропии, а группы симметрии фаз обладают "преемственностью": с понижением температуры искажение кристаллической структуры в точке фазового перехода приводит к тому, что кристалл теряет некоторые элементы симметрии симметричной (обычно высокотемпературной) фазы. Следовательно, симметрия кристалла изменяется из группы в подгруппу.

Фазовые переходы II рода сопровождаются предпереходными явлениями—аномалиями различных физических свойств. Говоря об аномалиях, обычно имеют в виду необычную температурную зависимость или величину той или иной характеристики кристалла: теплоемкости, модулей упругости, диэлектрической постоянной, коэффициента теплового расширения и т.д. вблизи точки перехода по сравнению с той, которая имела место вдали от перехода. Различные аномалии, имеющие место

не только при структурных фазовых переходах в кристаллах, но также и в ряде других физических систем, фазовые переходы в которых носят непрерывный характер, — жидком гелии, сверхпроводниках, ферромагнетиках, критической точке жидкость — газ и др., и составляют главный предмет исследования физики фазовых переходов. Особенно важно то, что фазовые переходы II рода часто сопровождаются возникновением нового физического качества у системы: сверхпроводимости, ферромагнетизма, сегнетоэлектричества, сверхтекучести и т. д., делающего объект исследования привлекательным не только с фундаментально - научной, но и с прикладной точки зрения.

Хотя в последнее десятилетие усилиями теоретиков и экспериментаторов достигнуты крупные успехи в понимании различных явлений, происходящих вблизи точек фазовых переходов II рода, все же “проблема фазовых переходов в целом, несомненно остается одним из главных магистральных направлений макрофизики”^{*)}. Принципиальную сложность проблемы описания аномалий при фазовых переходах II рода можно наглядно проиллюстрировать на следующем примере.

Если встать на самую общую точку зрения, казалось бы, нет никаких принципиальных трудностей для получения температурной зависимости, например, теплоемкости. Рецепт для вычисления термодинамических функций любой системы из N частиц, закон взаимодействия между которыми известен, был дан еще Гиббсом. Согласно Гиббсу термодинамический потенциал системы^{**)}

$$\Phi = -k_B T \ln Z, \quad (1.2)$$

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{H(\mathbf{p}_n, \mathbf{r}_n)}{k_B T} \right] \prod_n d\mathbf{p}_n d\mathbf{r}_n. \quad (1.3)$$

Здесь $H(\mathbf{p}_n, \mathbf{r}_n) = \sum_{n=1}^N (p_n^2/2m) + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ — гамильтониан системы, $\mathbf{p}_n$ — импульс, $\mathbf{r}_n$ — радиус-вектор n -й частицы, k_B — постоянная Больцмана.

Таким образом, для получения ответа необходимо взять интеграл (1.3); вычислить его удастся лишь тогда, когда многократный интеграл можно разбить на произведение однократных интегралов, что возможно лишь для небольшого числа систем, например, для идеального газа. Если же попытаться учесть потенциальную энергию взаимодействия между частицами, то нам уже не удастся разбить (1.3) на произведение однократных интегралов, и возникает необходимость применения теории возму-

^{*)} В. Л. Гинзбург “О физике и астрофизике”. — М.: Наука, 1980.

^{**)} Термодинамический потенциал, как и другие термодинамические функции, пропорционален объему системы $\Phi = \varphi v$. Для удобства изложения в дальнейшем мы будем, как правило, рассматривать единичный объем, подчеркивая различие между Φ и φ лишь там, где это необходимо. Формула (1.2) определяет как термодинамический потенциал, так и свободную энергию кристалла в зависимости от того, как определяется гамильтониан системы. Подробнее об этом см. М. А. Леонтович “Введение в термодинамику и статистическая физика”. — М.: Наука, 1983.

щений по величине U , т. е. представления ответа в виде ряда по энергии взаимодействия. Это возможно лишь в случаях, когда такая энергия мала, т. е. теория будет пригодна только для слабо неидеального газа. Задача вычисления статистического интеграла (1.3) становится практически неразрешимой, когда, например, система близка к переходу из газообразного в жидкое состояние, и нет оснований считать энергию взаимодействия малой.

Имеется случай, когда несмотря на сильное взаимодействие между частицами, удается разбить интеграл (1.3) на произведение однократных интегралов. Это случай так называемого гармонического кристалла, где потенциальная энергия является квадратичной функцией смещений атомов. В гармоническом кристалле простым линейным преобразованием можно перейти от переменных $\mathbf{r}_i$ к другим переменным ξ_i , уже не имеющим наглядного смысла координат отдельных частиц, в представлении которых функция $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ приводится к следующему виду:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} k_i \xi_i^2, \quad (1.4)$$

где k_i — некоторые коэффициенты, а ξ_i — новые переменные — нормальные координаты. Однако, принимая для кристалла гармоническое приближение, мы не имеем возможности описать ряд важных эффектов, таких, например, как тепловое расширение кристалла. Необходим выход за рамки гармонического приближения, т. е.

учет в потенциальной энергии членов более высокого порядка по смещениям атомов. В этом случае переход к нормальным координатам уже не дает возможности разделить переменные, и возникает необходимость вновь развить теорию возмущений — теперь по малым ангармоническим поправкам. При этом оказывается, например, что теплоемкость при высоких температурах не постоянна, как это следует из теории Дебая, и увеличивается с температурой по закону $C = C_0 + aT$. Этот результат верен лишь пока $aT \ll C_0$, т. е. когда зави-

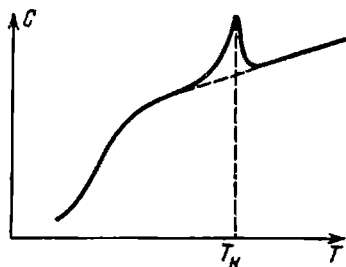


Рис. 1.2. Температурная зависимость теплоемкости кристалла в широком интервале температур, включающем точку фазового перехода II рода T_K

симость от температуры слабая. Ясно, что для объяснения сильной температурной зависимости теплоемкости в области аномалии вблизи фазового перехода II рода (рис. 1.2) уже невозможно ограничиться малыми ангармоническими поправками, т. е. нельзя считать малыми ангармонические члены. Поэтому задача вычисления аномалий в области фазового перехода в рамках статистической физики — задача чрезвычайной сложности.

Итак, исследование фазовых переходов вообще и структурных фазовых переходов в частности представляет теоретику и экспериментатору уникальную возможность работы с системами, которые становятся сложными постепенно — по мере приближения к точке фазового перехода. При этом сами эти системы становятся необычайно мобильными и сильно изменяют свои свойства под влиянием внешних воздействий — электрических и магнитных полей, однородных и неоднородных механических напряжений и т. д. Это открывает широкие возможности для практических применений, которые реализуются особенно успешно в случае сегнетоэлектрических кристаллов.

1.2. Структурные фазовые переходы типа смещения и порядок – беспорядок

Рассмотрим те изменения структуры, которые происходят при фазовых переходах II рода, ограничиваясь пока что простейшими моделями. Плоская модель двухатомного ромбического кристалла представлена на рис. 1.3а. Точечная группа

этой структуры включает в себя следующие операции симметрии: $1, \bar{1}, 2, m_1, m_2$ (1 — операция отождествления, $\bar{1}$ — центр инверсии). Мы не рассматриваем элементы симметрии, “переворачивающие” плоскость рисунка, считая, что “нижняя сторона” атомов условно окрашена в другой цвет.

Предположим, что при некоторой температуре одна подрешетка смещается относительно другой в направлении a_1 (рис. 1.3б). После такого сколь угодно малого смещения группа симметрии нашей модели, помимо трансляций будет содержать только два элемента — 1 и m . Будем далее называть исходную фазу (рис. 1.3а) симметричной, а новую, искаженную (рис. 1.3б), — несимметричной.

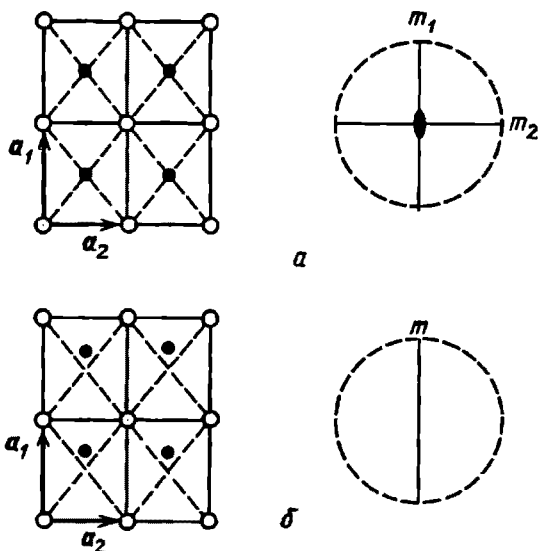


Рис. 1.3. Плоская модель двухатомного кристалла и элементы ее точечной симметрии (а); понижение симметрии в результате относительного сдвига подрешеток и элементы точечной симметрии искаженной фазы (б)

Координаты узлов решетки в кристаллографической системе координат изменятся в результате сдвига следующим образом:

координаты атомов до сдвига:

$$n_1 a_1, \quad n_2 a_2 \quad \text{для атомов } \circ,$$

$$(n_1 + \frac{1}{2})a_1, \quad (n_2 + \frac{1}{2})a_2 \quad \text{для атомов } \bullet,$$

координаты атомов после сдвига:

$$n_1 a_1, \quad n_2 a_2 \quad \text{для атомов } \circ,$$

$$(n_1 + \frac{1}{2} + \eta)a_1, \quad (n_2 + \frac{1}{2})a_2 \quad \text{для атомов } \bullet,$$

где η —доля трансляции a_1 , на которую сместились атомы “внутренней” подрешетки. Будем называть величину η *параметром порядка* или *характерным параметром фазового перехода*. Значение $\eta = 0$ отвечает симметричной, а $\eta \neq 0$ —несимметричной фазе.

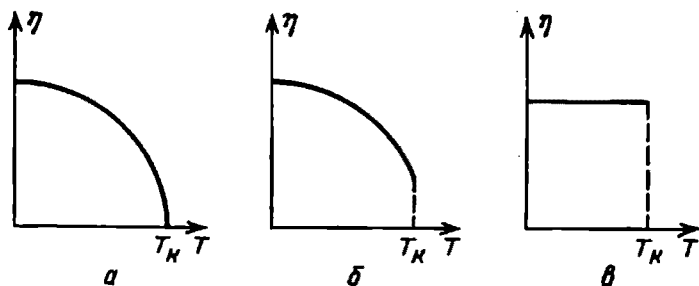


Рис. 1.4. Температурные зависимости параметра порядка для фазовых переходов II рода (а), переходов I рода, близких к переходам II рода (б) и I рода (в)

На рис. 1.4 показаны различные варианты температурной зависимости η в области структурного фазового перехода. Ясно, что зависимость, представленная на рис. 1.4а, соответствует фазовому переходу II рода. Фазовый переход может происходить и скачком, при этом температурная зависимость η будет иметь вид, изображенный на рис. 1.4б, в. В случае, изображенном на рис. 1.4б, говорят о переходе I рода, близком к переходу II рода. Здесь η возникает скачком, но имеет заметную температурную зависимость в несимметричной фазе; переходы такого типа могли бы быть по характеру перестройки структуры переходами II рода. Они могут стать переходами II рода, например, при повышении давления. Подчеркнем, что такая возможность существует вовсе не для всех структурных фазовых переходов I рода. Не существует ее, например, для перехода между γ -железом, имеющим гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку и α -железом, имеющим объемноцентрированную кубическую (ОЦК) решетку. На рис. 1.5 показаны две соседние ячейки

ГЦК-решетки и выделен объем, который можно рассматривать как ячейку объемноцентрированной тетрагональной (ОЦТ) решетки. Для того чтобы этот объем перешел в ячейку ОЦК-решетки, необходимо провести сжатие вдоль оси z в $\sqrt{2}$ раз. Таким образом, хотя ОЦК-решетка и может быть получена из ГЦК путем определенной деформации, эта деформация не может быть непрерывной, а должна быть (в силу геометрии структур) скачкообразной. Вместе с тем, как видно, переход из ГЦК- в ОЦТ-решетку может быть переходом II рода — здесь достаточно сколь угодно малой деформации, хотя в реальных условиях кристалл может “предпочесть” скачок непрерывному изменению.

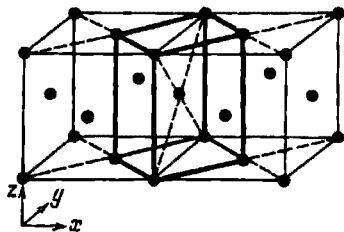


Рис. 1.5. Изменение элементарной ячейки кристалла при фазовом переходе типа ОЦТ—ОЦК-решетка и ГЦК—ОЦК-решетка

Фазовый переход II рода может сопровождаться кратным изменением объема элементарной ячейки. Если в соседних рядах элементарных ячеек модели, изображенной на рис. 1.3, смещения центральных атомов происходят в противоположных направлениях, происходит изменение трансляционной симметрии (рис. 1.6). Видно, что новые элементарные

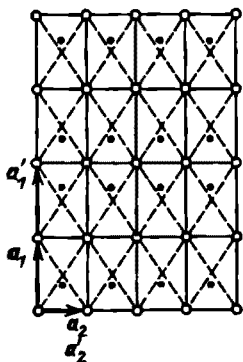
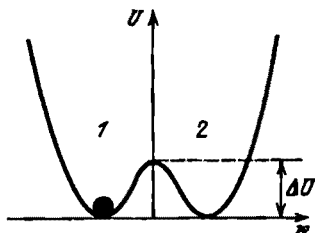


Рис. 1.6. Изменение числа атомов в элементарной ячейке при фазовом переходе, связанном с антипараллельными сдвигами атомов в соседних рядах элементарных ячеек

Рис. 1.7. Потенциальный рельеф, в котором движутся атомы неупорядоченной подрешетки



трансляции (в несимметричной фазе) $a_1' = 2a_1$, $a_2' = a_2$, т.е. “объем” элементарной ячейки удваивается.

Рассмотренные модели структурных фазовых переходов II рода характеризуются тем, что в точке фазового перехода начинается смещение атомов, приводящее к изменению симметрии кристалла. Поэтому такие

переходы называют *фазовыми переходами типа смещения*.

Изменение симметрии кристалла может происходить в результате перераспределения вероятности нахождения атомов в различных положениях равновесия в элементарной ячейке. Представим себе, что внутренние атомы в нашей модели (см. рис. 1.3) двигаются в потенциальном рельефе, изображенном на рис. 1.7.

При достаточно высоких температурах оба положения 1 и 2 заселены равномерно, вероятность нахождения атома в каждом из них равна $1/2$. Поскольку в среднем внутренний атом находится в центре ячейки, симметрия структуры здесь такая же, как и структуры, изображенной на рис. 1.3а. Конечно, для переходов типа смещения мы фактически также имели в виду средние, усредненные по тепловому движению, положения атомов. Фазовый переход при понижении температуры проявляется как возникновение разности вероятностей нахождения частицы в положениях 1 и 2 или, что то же самое, разности чисел частиц в этих положениях. В точке фазового перехода становится отличной от нуля величина

$$\eta = \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2}, \quad (1.5)$$

где N_1 и N_2 - числа атомов, находящихся соответственно в положениях 1 и 2. Величина η в данном случае более естественным образом, чем в случае фазовых переходов типа смещения, может быть названа параметром порядка. Структурные фазовые переходы, при которых изменение симметрии происходит в результате перераспределения частиц по ранее равновероятным положениям, называют *переходами типа порядок-беспорядок*. Подчеркнем, что резкой границы между фазовыми переходами типа смещения и типа порядок-беспорядок провести нельзя. С точки зрения симметрии между ними вообще нет различия: рассматривая симметрию структуры, мы, как уже отмечалось, всегда имеем в виду средние положения атомов; не существенно, производится усреднение по дискретной совокупности положений или непрерывной. В отношении некоторых других свойств, в особенности динамических, системы с фазовым переходом типа смещения и типа порядок-беспорядок могут заметно различаться. Однако в любом случае могут быть "промежуточные" системы. Действительно, высота потенциального барьера ΔU на рис. 1.7 может варьировать в широких пределах, и, когда она становится сравнимой с $k_B T$, наличие барьера перестает быть существенным. Заметим, например, что и для переходов типа смещения мы можем определить параметр порядка тем же, по сути дела, способом, который мы использовали для переходов типа порядок — беспорядок. Именно, можно считать, что для модели, изображенной на рис. 1.3а,

$$\eta = \frac{1}{a_1 N} \sum_i x_i, \quad (1.6)$$

где x_i - сдвиг центрального атома вдоль оси x в i -й элементарной ячейке (в данный момент времени), N - число элементарных ячеек в кристалле.

Такое определение вполне эквивалентно использованному ранее, но более удобно с точки зрения последующего изложения.

1.3. Доменная структура

Возвращаясь к рис. 1.3, отметим, что очевидна энергетическая эквивалентность состояний кристалла со смещениями атомов внутренней подрешетки “вверх” и “вниз”. Это означает, что его термодинамический потенциал должен быть инвариантен относительно замены η на $-\eta$. При охлаждении кристалла через точку фазового перехода в достаточно удаленных друг от друга областях кристалла смещения атомов происходят независимо, и в результате кристалл оказывается разделенным на области, отличающиеся знаком параметра порядка η (рис. 1.8). Такие области называются *доменами*, а разделяющие их поверхности — *доменными стенками*. Толщина и ориентация последних определяется многими факторами. На упрощенном

рис. 1.8 доменные стенки не имеют толщины, т.е. параметр порядка изменяется от η до $-\eta$ в соседних элементарных ячейках, принадлежащих разным доменам. На самом деле граница между доменами может представлять собой пространственно протяженную область, в которой происходит постепенное изменение параметра порядка; кроме того, энергетически выгодным является, по видимому, расположение доменных стенок вдоль определенных кристаллографических плоскостей. В большинстве случаев в результате фазового перехода в кристалле образуется некоторая конфигурация доменов и границ между ними, которая отвечает минимуму его полного термодинамического потенциала. Доменные стенки дают положительный вклад в этот потенциал, поскольку обладают конечной и положительной поверхностной энергией, зависящей от температуры; как правило, пространственная неоднородность параметра порядка увеличивает энергию системы по сравнению с однородным ее состоянием. Поэтому естественному, хотя, как правило, и очень медленному процессу эволюции кристалла к равновесному состоянию (а термодинамического потенциала — к абсолютному минимуму), должно соответствовать постепенное уменьшение плотности доменных стенок до нуля. В сегнетоэлектриках, как будет показано ниже, равновесная доменная конфигурация определяется электрическими граничными условиями, в которых находится кристалл.

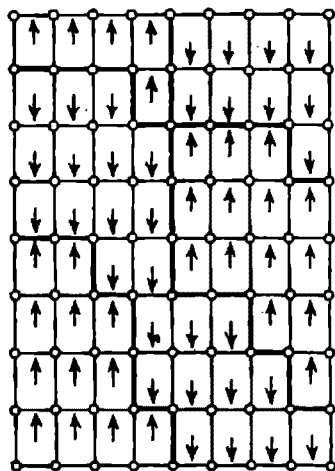


Рис. 1.8. Доменная структура кристалла в несимметричной фазе

Вводя представления о фазовых переходах I и II рода в кристаллах, мы убедились в полезности и важности понятия “параметр фазового перехода”, который может быть ассоциирован с конкретными смещениями атомов — искажением кристаллической решетки, однородными по всему объему кристалла (или в пределах одного домена). Непрерывность изменения величины η при охлаждении или нагревании кристалла через точку фазового перехода определяет и непрерывность изменения состояния кристалла при $T = T_K$, поэтому мы можем утверждать, что фазовый переход II рода — это непрерывный фазовый переход, имея под этим в виду, что в точке фазового перехода такие характеристики кристалла, как энтропия, плотность, объем изменяются непрерывным образом.

Уместно отметить, однако, что понятие “непрерывный фазовый переход” является более широким, чем понятие “фазовый переход II рода”. В настоящее время имеются убедительные доказательства того, что существуют структурные фазовые переходы в кристаллах, при которых состояние изменяется непрерывным образом, фазы по обе стороны от перехода существенно различаются по своим физическим свойствам — и в то же время говорить о характерном параметре такого фазового перехода в указанном выше смысле можно только весьма условно. Непрерывность в температурной зависимости состояния в этом случае реализуется за счет того, что в одной из фаз (обычно лежащей при более высоких температурах) возникает и равновесно существует определенное, зависящее от температуры число идентичных неоднородностей, имеющих макроскопическую протяженность. По структуре эти неоднородности вполне аналогичны доменным стенкам в несимметричной фазе при “обычных”

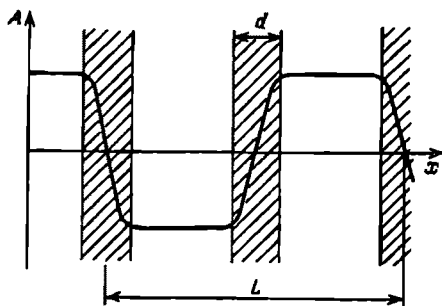


Рис. 1.9. Распределение какой-либо физической величины A (например, смещений атомов одного сорта) вдоль кристаллографического направления x при возникновении в кристалле равновесной системы макроскопических неоднородностей (“доменных стенок”)

фазовых переходах II рода и располагаются регулярным образом, образуя одно-, двух- и трехмерные сверхструктуры, параметры которых практически не зависят ни от граничных условий, ни от размеров образца. Можно считать, что в рассматриваемом случае “доменные стенки”

обладают отрицательной энергией, и их равновесное число в кристалле определяется энергией взаимодействия (обычно—отталкивания), препятствующей “пересыщению” кристалла этими энергетически выгодными макронеоднородностями. Фактически непрерывно зависящей от температуры величиной (и в этом отношении аналогичной параметру порядка) можно считать плотность макроскопических неоднородностей, т.е. их число n , приходящееся на единицу длины кристалла (рис. 1.9). Очевидно, $n = L^{-1}$, где L - период соответствующей сверхструктуры. На рис. 1.9 d —линейный размер неоднородности (ширина “доменной стенки”), A —некоторая физическая величина, характеризующая распределение атомов в кристаллической структуре фазы, лежащей при более низких температурах. Существенно, что возможность непрерывного перехода одной фазы (однородной) в другую (с регулярной системой доменных стенок) может быть реализована путем обращения в нуль в точке фазового перехода величины n (и, следовательно, в бесконечность — периода L сверхструктуры) (рис. 1.10).

Что касается симметрии кристалла и ее изменения в точке фазового перехода T_c , то из рис. 1.10 следует, что макросимметрия кристалла при $T > T_c$ ($n \neq 0$) соответствует условию $\langle A \rangle = 0$ (скобками $\langle \dots \rangle$ здесь и далее мы будем обозначать среднее по объему кристалла значение величины, заключенной в скобки). При $T < T_c$, когда макронеоднородности исчезают, $\langle A \rangle \neq 0$, и макросимметрия кристалла понижается. Следовательно, и в этом случае, как и при обычных фазовых переходах II рода, в точке фазового перехода происходит понижение симметрии из группы в подгруппу. Однако это несправедливо для трансляционной симметрии.

Наличие регулярно (с периодом L) расположенных макронеоднородностей в идеальном кристалле означает, что наличие или отсутствие у кристалла трансляций в направлении, перпендикулярном плоскости “доменных стенок” определяется тем, является ли период “базисной” решетки рациональной частью периода сверхструктуры ($L/a = m/l$, где m, l - целые числа), или нет. В последнем случае говорят о *несоразмерности* базисной трансляции и периода повторения регулярных макронеоднородностей, а изменение трансляционной симметрии при переходе от фазы со сверхструктурой к однородной фазе не имеет ничего общего с подгрупповыми соотношениями.

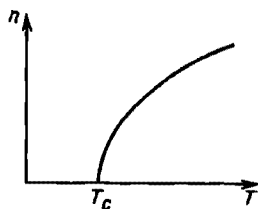


Рис. 1.10. Температурная зависимость плотности “доменных стенок”

1.4. Сегнетоэлектрические фазовые переходы

Среди широкого многообразия структурных фазовых переходов можно выделить сегнетоэлектрические фазовые переходы, которые и будут да-

лее основным объектом нашего исследования. Прежде чем дать точное определение круга явлений, которые можно объединить понятием *сегнетоэлектрический фазовый переход*, обратимся к некоторым базовым представлениям физики диэлектриков.

Ключевыми здесь являются понятия о *дипольном моменте*, *поляризации*, *связанных и свободных зарядах*. Для системы точечных зарядов дипольный момент определяется как

$$\mathbf{p} = \sum_i e_i \mathbf{r}_i, \quad (1.7)$$

где e_i —заряд i -й частицы, $\mathbf{r}_i$ —радиус-вектор этого заряда. Если система электрически нейтральна, т.е. $\sum_i e_i = 0$, то величина $\mathbf{p}$ не зависит от выбора начала координат. Зачастую дипольный момент системы удобно представить как сумму дипольных моментов диполей—пар одинаковых по модулю, но противоположных по знаку зарядов. Дипольный момент

диполя есть вектор, направленный от отрицательного заряда к положительному, причем модуль этого вектора равен модулю заряда, умноженному на расстояние между зарядами. При макроскопическом описании диэлектрика, когда он рассматривается как сплошная среда, удобно описывать его электрическое состояние, вводя поляризацию $\mathbf{P}$ —плотность дипольного момента, т.е. дипольный момент единицы объема. Поскольку электрическое состояние кристалла зависит от величины и направления электрического поля в нем, важной характеристикой является диэлектрическая восприимчивость кристалла $\chi_{ij} = \partial P_i / \partial E_j$.

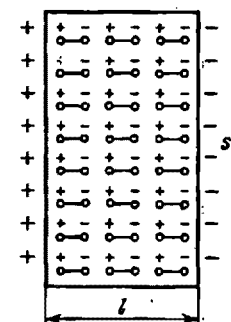


Рис. 1.11. Модель полярного диэлектрика, состоящего из дипольных молекул

Чтобы пояснить понятие связанного заряда, представим себе однородный диэлектрик, состоящий из одинаковых диполей, заполняющих собой все пространство (рис. 1.11). Диполи будем считать направленными в одну сторону. Так как диполи расположены вплотную, “хвост” данного диполя примыкает к “голове” предыдущего, а поскольку “хвосту” и “голове” отвечают одинаковые по величине разноименные заряды, суммарный заряд в точке, где сходятся “голова” и “хвост”, равен нулю. Такая ситуация будет, однако, иметь место лишь для внутренних точек образца, так как заряды “голов” и “хвостов”, выходящих на поверхность, не компенсируются. Таким образом, поверхности образца оказываются заряженными. Для поверхности, перпендикулярной направлению вектора $\mathbf{P}$, модуль плотности поверхностного заряда равен модулю вектора $\mathbf{P}$. В этом легко убедиться, рассмотрев образец в виде пластины толщиной l и площадью s . Обозначив плотность поверхностных зарядов через σ_s , находим, что дипольный момент пластины равен $\sigma_s s l$. С дру-

гой стороны, его можно найти, умножив плотность дипольного момента на объем sl . Таким образом, имеем

$$\sigma_s sl = Psl, \quad (1.8)$$

т.е. $\sigma_s = P$. Величина σ_s определяет поверхностную плотность связанного заряда, который возникает только там, где поляризация изменяется в пространстве — в рассмотренном примере это было на поверхности кристалла. Если же кристалл поляризован неоднородно, связанный заряд появляется и внутри кристалла; при этом говорят об объемной плотности связанного заряда ρ_v . Когда вектор $\mathbf{P}$ направлен для всех точек среды вдоль одной оси (назовем ее осью x), то

$$\rho_v = -\frac{\partial P}{\partial x}. \quad (1.9)$$

Легко убедиться, что формула (1.8) является частным случаем (1.9). Для этого удобно представить, что на поверхности кристалла поляризация изменяется не скачком, а внутри слоя толщиной l , т.е. так, что $\rho_v = -\partial P/\partial x \approx -P/l$, и учесть, что $\sigma_s = \rho_v l$. В общем случае имеем

$$\rho_v = -\text{div} \mathbf{P}. \quad (1.10)$$

Запишем теперь уравнение, связывающее вектор электрического поля с плотностью заряда:

$$\text{div} \mathbf{E} = 4\pi\rho. \quad (1.11)$$

Подставляя в это уравнение $\rho = \rho_f + \rho_v$, где ρ_f — плотность свободного заряда, и, используя (1.10), получаем

$$\text{div} \mathbf{D} = 4\pi\rho_f, \quad (1.12)$$

где $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$ — вектор электрической индукции. Вместе с уравнением

$$\text{rot} \mathbf{E} = 0 \quad (1.13)$$

уравнение (1.12) составляет систему уравнений Максвелла применительно к электростатике. Для ее решения необходимо знать, конечно, и зависимость $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ или $\mathbf{D}(\mathbf{E})$, т.е. электрическое уравнение состояния.

Найдем теперь поле однородно поляризованной пластины, фигурировавшей в рассмотренном выше примере (см. рис. 1.11). Из уравнения (1.12) вытекает, что вектор $\mathbf{D}$ постоянен во всем пространстве (так как $\rho_f = 0$), т.е. $\mathbf{D} = \mathbf{C}$, где $\mathbf{C}$ — некоторый постоянный вектор. Таким образом, $\mathbf{E} = \mathbf{C} - 4\pi\mathbf{P}$ внутри пластины и $\mathbf{E} = \mathbf{C}$ вне пластины. Отсюда видно, что следует положить $\mathbf{C} = 0$, так как иначе получим, что отличное от нуля поле существует и при $\mathbf{P} = 0$, т.е. в отсутствие всяких зарядов. Таким образом, $\mathbf{E} = -4\pi\mathbf{P}$ внутри пластины и $\mathbf{E} = 0$ вне ее. Этот же ответ можно получить, вычисляя поле пластины как поле конденсатора с плотностью заряда на обкладках $\sigma = P$. Конденсатор нужно

считать вакуумным, так как наличие диэлектрика уже учтено введением связанных зарядов.

Макроскопическая поляризация P , фигурирующая в уравнениях Максвелла, естественным образом соотносится с распределением электрического заряда в элементарной ячейке кристалла. В приближении точечных зарядов ионов дипольный момент элементарной ячейки объема $v_{\text{яч}}$ равен $P = \sum_i e_i \mathbf{r}_i$, где суммирование идет по зарядам и радиусам-векторам ионов, принадлежащих к выбранной элементарной ячейке, и

$$P = \frac{1}{v_{\text{яч}}} \sum_i e_i \mathbf{r}_i, \quad (1.14)$$

На первый взгляд эта формула не вызывает возражений; однако хорошо известно, что при выборе элементарной ячейки кристалла имеется определенный произвол. Действительно, при выборе элементарной ячейки необходимо и достаточно, чтобы она, во-первых, была электронейтральна ($\sum_i e_i = 0$) и, во-вторых, представляла собой размер и форму повторяющегося посредством трехмерных трансляций элементарного параллелепипеда, построенного на векторном базисе решетки $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$. В качестве этого базиса следует выбирать кратчайшие и наилучшим образом отражающие симметрию решетки трансляции.

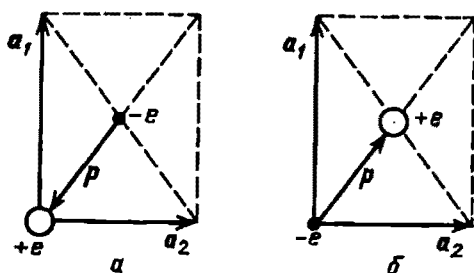


Рис. 1.12. Различные способы выбора элементарной ячейки модельной ромбической решетки плоского кристалла, изображенного на рис. 1.3а

Обе возможности представлены на рис. 1.12а,б. Они эквивалентны во всех отношениях, кроме одного: условно выбранная двухатомная “молекула” плоского кристалла обладает в этих двух случаях равным по модулю, но противоположно направленным дипольным моментом! Это означает, что в соответствии с уравнением (1.14) и (1.8) на поверхности кристалла должен появиться связанный заряд соответствующей величины, что, вообще говоря, противоречит макроскопической симметрии кристалла: ведь наличие плоскостей m_1 и m_2 и центра инверсии делает “верх” и “низ” кристалла на рис. 1.3а во всех отношениях эквивалентными. Это, кстати, следует и из самого рис. 1.3а, который, однако,

Рассмотрим подробнее ситуацию для плоского ромбического кристалла, схематически представленного на рис. 1.3а. Очевидно, что все необходимые условия выбора элементарной ячейки будут выполнены независимо от того, куда поместить начало координат — в светлый (положительный) или темный (отрицательный) атом; одной элементарной ячейке должно принадлежать два атома — светлый и темный.

требует теперь уточнения: ведь на рисунке структура, имеющая все перечисленные элементы симметрии, представлена заряженной конфигурацией ионов - 9 светлых и 4 черных атома имеют суммарный заряд $+5e$. Более точное изображение структуры представлено на рис. 1.13, где электрически нейтральные структуры плоского кристалла получены трансляциями элементарных ячеек, изображенных на рис. 1.3.

Видно, что "границы" обоих плоских кристаллов оказываются заряженными и, следовательно, дипольным моментам элементарных ячеек соответствует вполне реальный связанный заряд на внешних границах и вполне реальное электрическое поле, обусловленное этими связанными зарядами. Проблема, таким образом, состоит в том, что определенным образом приготовленные образцы из кристаллов практически любой симметрии могут обладать электрической поляризацией в смысле уравнений (1.8) и (1.14). Возможно, конечно, приготовить и электрически нейтральный образец, не обладающий электрической поляризацией (область, ограниченная жирной линией на рис. 1.13б).

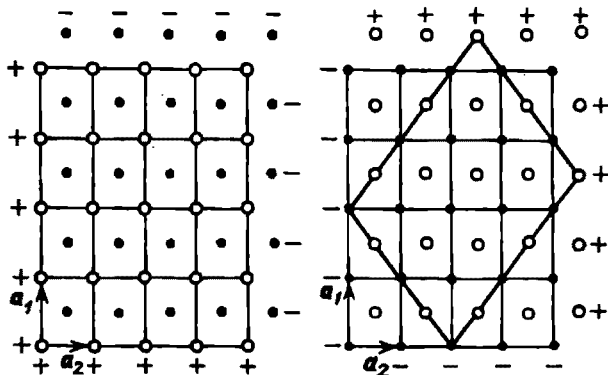


Рис. 1.13. Электрически нейтральные элементы кристаллических решеток, полученных путем трансляций элементарных ячеек, выбранных на рис. 1.12

Существенно, однако, что такого рода связанный заряд на поверхности образца неполярного диэлектрика не может быть причиной пьезоэлектрического эффекта. Действительно, рассмотрим трехмерный аналог образца ромбического кристалла, представленного на рис. 1.13а и построенного на векторном базисе a_1, a_2, a_3 (проекция дипольного момента элементарной ячейки на направление, перпендикулярное заряженной плоскости площадью $N_2 a_2 \times N_3 a_3$, будет равна $(a_1/2)e$). Полный заряд на поверхности $a_2 a_3$

$$Q = P_n N_2 a_2 N_3 a_3 = \frac{P_n}{v_{\text{яч}}} N_2 a_2 N_3 a_3,$$

где p_n — проекция вектора дипольного момента ячейки на направление вектора a_1 . Таким образом, модуль заряда

$$Q = \frac{(a_1/2)eN_2a_2N_3a_3}{a_1a_2a_3} = \frac{eN_2N_3}{2},$$

т.е. не зависит от постоянных решетки и, следовательно, от температуры. Несколько более сложное рассмотрение показывает, что даже если эффективные заряды ионов зависят от температуры, все равно пирозлектрический эффект в описанной ситуации не проявляется. Более того, эта поляризация не может быть определена экспериментально. Кроме того, из-за конечной проводимости реальных кристаллов и окружающей среды поле связанных зарядов на поверхностях образца компенсируется полем натекающих свободных зарядов, причем эта компенсация является практически полной. Это означает, что, однажды состоявшись, компенсация не нарушится при нагревании, т.е. пирозлектрический эффект отсутствует; в этом смысле “ромбическая” фаза на рис. 1.13 является неполярной.

Смещение центрального иона из симметричного положения при фазовом переходе приводит к появлению дополнительной поляризации, которая пропорциональна сдвигу центрального иона, т.е.

$$\Delta P = e_i \Delta r_i / v_{яч},$$

где Δr_i — смещение ионов из симметричных положений в высокотемпературной фазе. При этом нет никаких симметричных или иных причин, которые бы требовали одинаковости температурных зависимостей этих сдвигов и постоянной решетки. Очевидно, что компенсация электрических полей теперь нарушается при изменении температуры, т.е. в кристалле возникает пирозлектрический эффект. Обычно поляризацию, которая имеется уже в неполярной фазе, но никак не проявляется, попросту игнорируют, а *спонтанной поляризацией* называют величину, численно равную поверхностной плотности связанного заряда на поверхности образца, обусловленную относительным смещением атомов при фазовом переходе.

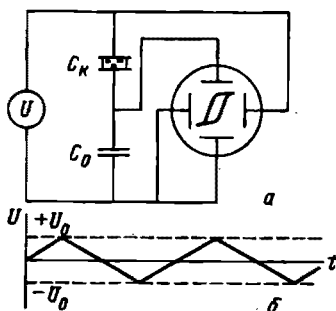
Таким образом, учитывая все сказанное выше, мы считаем наиболее последовательным следующее определение сегнетоэлектрического фазового перехода.

Сегнетоэлектрическим называется структурный фазовый переход, в результате которого в кристалле возникает спонтанная поляризация, т.е. составляющая вектора электрической поляризации, обусловленная относительными перемещениями атомов в каждой элементарной ячейке кристалла и приводящая к появлению в кристалле пирозлектрического эффекта.

Выше мы отмечали, что в низкосимметричной фазе равновероятно реализуются состояния, отвечающие различным по знаку значениям параметра порядка, в результате чего кристалл разбивается на домены.

В сегнетоэлектрических кристаллах различным по знаку смещения ионов соответствует, очевидно, различное направление вектора спонтанной поляризации в соседних доменах. По этой причине макроскопическая поляризация разбитого на домены кристалла в целом будет равна нулю. Рассмотрим, как будет изменяться макроскопическая поляризация, когда кристалл помещается в электрическое поле. Для наглядности представим себе образец сегнетоэлектрического кристалла прямоугольной формы; металлические электроды, нанесенные на грани образца, перпендикулярные направлению вектора спонтанной поляризации $\mathbf{P}_{\text{сп}}$, образуют плоскопараллельный конденсатор, полностью заполненный кристаллом. Будем наблюдать за значением макроскопической поляризации кристалла с помощью простой схемы, представленной на рис. 1.14. Как видно из рисунка, к кристаллу прикладывается элект-

Рис. 1.14. Простейшая электрическая схема для наблюдения зависимости электрической поляризации от электрического поля (схема Сойера — Тауэра) (а) и форма электрического напряжения, которое подается на кристалл (б)



рическое напряжение, изменяющееся квазистатическим образом по линейному закону от 0 до $+U_0$, затем от $+U_0$ до $-U_0$; цикл завершается линейным увеличением напряжения от $-U_0$ до 0. Далее электрическое напряжение изменяется периодически по тому же закону. Как видно из схемы (рис. 1.14а), это напряжение подается на вертикальные пластины осциллографа; на горизонтальные пластины подается напряжение с конденсатора C_0 , включенного последовательно с кристаллом. Это напряжение пропорционально заряду на конденсаторах C_κ и C_0 и, следовательно, поляризации кристалла. С помощью этой схемы (схема Сойера—Тауэра) мы можем наблюдать характер изменения макрополяризации в процессе изменения электрического поля в кристалле.

Совершенно очевидно, что в электрическом поле домены, в которых вектор спонтанной поляризации направлен в сторону, противоположную вектору $\mathbf{E}$, обладают некоторой избыточной энергией по сравнению с доменами с другим направлением $\mathbf{P}_{\text{сп}}$. Поэтому при линейном возрастании электрического поля при некотором значении последнего доменные стенки приходят в движение, и происходит перераспределение объемов энергетически невыгодных и выгодных областей в пользу последних (участок $ОВ$ кривой на рис. 1.15); точка $В$ соответствует монодоменному кристаллу, и дальнейшее увеличение поляризации на уча-

стке BC происходит только за счет линейной по полю индуцированной поляризации. Значение поля E_m отвечает максимальному напряжению U_0 на кристалле; затем величина E начинает уменьшаться, однако и в точке D , где $E = 0$, кристалл остается монодоменным. Изменение знака поля не приводит к немедленному изменению направления вектора $P_{сп}$; этот процесс ("переполаризация") начинается, когда поле достигает некоторого критического значения — E_k (коэрцитивное поле), при котором в объеме монодоменного кристалла возникают и быстро разрастаются области с "выгодным" направлением вектора спонтанной поляризации (участок FL). В точке L кристалл снова монодоменен, но вектор $P_{сп}$ оказывается направленным в ту же сторону, что и вектор E . Далее процессы происходят аналогичным образом. Характерно, что

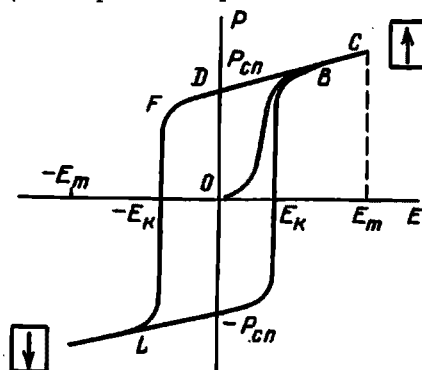


Рис. 1.15. Гистерезисная зависимость поляризации сегнетоэлектрического кристалла от электрического поля

мы уже не попадаем в точку 0 , из которой началась поляризация "свежего" кристалла — кристалла, к которому еще не прикладывалось электрическое поле. Петля гистерезиса, изображенная на рис. 1.15, наглядно иллюстрирует энергетическую эквивалентность двух возможных направлений вектора $P_{сп}$ в кристалле и возможность "переключения" спонтанной поляризации внешним электрическим полем. Легко заметить, что относящиеся к процессам переключения свойства кристалла имеют прямое отношение к дина-

мике доменных стенок, их движению под действием электрического поля.

Вместе с тем следует иметь в виду, что переход кристалла из монодоменного состояния с одним направлением спонтанной поляризации в такое же состояние с другим направлением вектора $P_{сп}$ под действием электрического поля теоретически может происходить и без возникновения в кристалле доменных стенок, т. е. одновременно по всему объему кристалла. Электрическое поле, при котором энергетически невыгодная конфигурация атомов становится абсолютно неустойчивой (теоретическое коэрцитивное поле), обычно более чем на порядок превышает реальные экспериментальные коэрцитивные поля. Точно так же, как при охлаждении метастабильного пересыщенного раствора начинается множественная кристаллизация задолго до того, как достигается предельное пересыщение, при возрастании в монодоменном кристалле электрического поля в направлении, противоположном направлению вектора $P_{сп}$, начинается множественное зарождение и последующий рост областей с "выгодным" направлением спонтанной поляризации прежде, чем исходное состояние станет абсолютно неустойчивым.

1.5. Основные типы сегнетоэлектрических кристаллов

Рассмотрим несколько конкретных примеров сегнетоэлектрических и несегнетоэлектрических переходов и некоторые сопутствующие им явления. Начнем с кристаллов титаната бария BaTiO_3 , которые имеют при температуре выше 120°C —в симметричной фазе—структуру кубического перовскита и симметрию $m\bar{3}m$ (рис. 1.16).

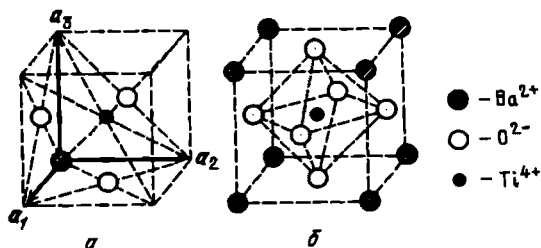


Рис. 1.16. Элементарная ячейка (а) и элемент структуры (б) кристалла BaTiO_3

На элементарную ячейку приходится одна формульная единица BaTiO_3 ; атомы находятся в положениях

$$\begin{array}{ll} \text{Ba}^{2+} & (0, 0, 0), \\ \text{Ti}^{4+} & (1/2, 1/2, 1/2), \\ \text{O}^{2-} & (1/2, 1/2, 0); (1/2, 0, 1/2); (0, 1/2, 1/2), \end{array}$$

параметр кубической элементарной ячейки порядка $4\text{\AA}$.

Ниже точки сегнетоэлектрического фазового перехода ($T_K = 120^\circ\text{C}$) происходит искажение кубической решетки, и кристалл становится тетрагональным (симметрия $4mm$); атомы испытывают смещения вдоль осей четвертого порядка (рис. 1.17). Кислородный октаэдр при этом искажается, ячейка вытягивается вдоль направления смещения атомов.

Очевидно, что переход является сегнетоэлектрическим типа смещения; спонтанная поляризация может быть определена следующим выражением: $P_{\text{сп}} = \frac{1}{v_{\text{а.ч}}} \sum_i e_i \delta z_i \approx 25 \text{ мкКл/см}^2$. Спонтанная поляризация возникает при температуре 120°C ; при дальнейшем охлаждении кристалл испытывает еще два фазовых перехода при 0°C и -70°C соответственно в фазы с симметрией $mm2$ и $3m$. При этих фазовых переходах спонтанная поляризация скачком изменяет свое направление, ориентируясь последовательно вдоль оси четвертого, второго и третьего

порядков (рис. 1.18а). Из рис. 1.18б видно, что все переходы в кристалле BaTiO_3 I рода, причем переход из кубической фазы в тетрагональную — I рода, близкий к переходу II рода.

Изменение симметрии $m\bar{3}m \rightarrow 4mm$ могло бы осуществиться и фазовым переходом II рода, тогда как представить себе непрерывное изме-

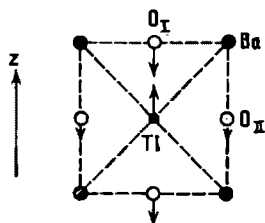


Рис. 1.17. Проекция структуры BaTiO_3 на плоскость (010) . Стрелками показаны направления смещений атомов Ti и O относительно принятой за неподвижную подрешетку атомов Ba

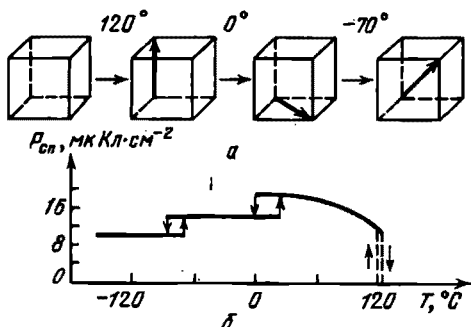


Рис. 1.18. Изменение направления вектора спонтанной поляризации при фазовых переходах (а) и температурная зависимость спонтанной поляризации вдоль направления $[100]$ (б) в кристаллах BaTiO_3

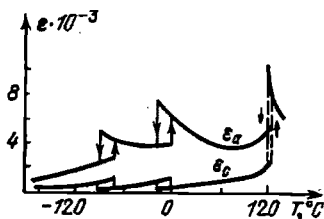


Рис. 1.19. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристаллов BaTiO_3 вдоль полярной оси (ϵ_c) и в направлении, перпендикулярном оси (ϵ_a)

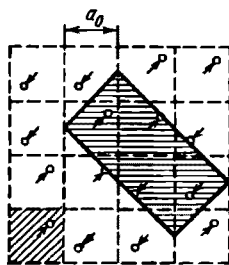


Рис. 1.20. Проекция на плоскость (001) структуры кристалла PbZrO_3 . Стрелки показывают направления сдвигов ионов Pb^{2+} в ромбической фазе; наклонная штриховка показывает проекцию элементарной ячейки в кубической фазе, горизонтальная — в ромбической фазе

нение состояния кристалла с изменением симметрии $4mm \rightarrow m\bar{m}2$ и $m\bar{m}2 \rightarrow 3m$ с указанными на рис. 1.16 изменениями направления вектора спонтанной поляризации невозможно. Переход из кубической фазы сопровождается значительной аномалией диэлектрической проницаемости (рис. 1.19), причем $\epsilon = C_{K-V}/(T - T_0)$, где $C_{K-V} \approx 170000$, а $T_0 = T_K - 10^\circ\text{C}$ и $T > T_K = 120^\circ\text{C}$. Это — закон Кюри — Вейсса, C_{K-V} — постоянная Кюри-Вейсса.

Титанат бария принадлежит к обширной группе соединений типа ABO_3 , где А—двухвалентный, а В—четырехвалентный ионы. Многие из них обладают структурными фазовыми переходами сегнето- или несегнетоэлектрического типа ($PbTiO_3$, $PbZrO_3$, $SrTiO_3$ и др.). В частности, несегнетоэлектрическое упорядочение происходит при температуре 230°C в кристаллах цирконата свинца $PbZrO_3$. Ниже точки фазового перехода в кристалле осуществляется ромбическое искажение и изменение симметрии в группу $mm2$, причем антипараллельные сдвиги атомов свинца и циркония в плоскости (001) вдоль оси [110] приводят к увеличению объема элементарной ячейки кристалла в 8 раз (рис. 1.20).

Рассмотрим примеры фазовых переходов типа порядок — беспорядок. Отметим, что, как правило, сегнетоэлектрические кристаллы с фазовыми переходами такого типа обладают довольно сложной кристаллической структурой. Упорядочение, о котором шла речь выше, происходит в определенной подрешетке, но вызывает смещение атомов других подрешеток. При этом спонтанная поляризация может определяться смещением ионов, вовсе не относящихся к упорядочивающейся подрешетке.

Кристаллы нитрита натрия $NaNO_2$, дигидрофосфата калия KH_2PO_4 , триглицинсульфата (ТГС), $(CH_2NH_2COOH)_3H_2SO_4$, — типичные представители сегнетоэлектриков с фазовым переходом типа порядок—беспорядок.

На рис. 1.21 представлена структура $NaNO_2$ в параэлектрической фазе. При $T > 164^\circ\text{C}$ кристалл имеет орторомбическую симметрию $m\bar{m}m$; группы NO_2 образуют объемноцентрированную решетку. Существенно, что атомы группы NO_2 не расположены на одной линии вдоль оси Z .

Такое расположение реализуется в симметричной фазе лишь в “среднем”, поскольку угол между NO -связями в группе $O - N - O$ не равен 180° , и атом азота осуществляет перескоки в направлении оси y в плоскости yz (рис. 1.21б). Такое движение соответствует переориентации дипольного момента полярной группы NO_2 .

При температуре 164°C происходит сегнетоэлектрический фазовый переход, связанный с увеличением вероятности нахождения атомов азота справа или слева от плоскости симметрии xz . Эта плоскость перестает быть плоскостью симметрии, и симметрия кристалла понижается до полярной группы $mm2$, вдоль оси y возникает спонтанная поляризация. Частичное упорядочение групп NO_2 сопровождается смещением атомов натрия вдоль оси y , дающим значительный вклад в спонтанную поляризацию. Отметим, что в кристаллах $NaNO_2$ в температурном интервале

164 — 165 °С происходят два фазовых перехода, о чем свидетельствуют два максимума на температурной зависимости $\epsilon(T)$ (рис. 1.22). В промежуточной фазе, температурный интервал существования которой всего 1,5 К, реализуется неоднородное распределение поляризации, которое позволяет характеризовать эту фазу как несоизмерную.

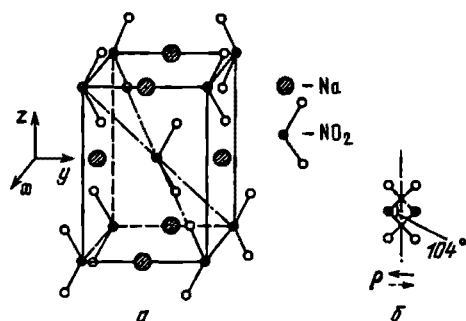


Рис. 1.21. Расположение атомов в структуре кристалла NaNO₂ (а) и возможные положения группы NO₂, отличающиеся направлением дипольного момента (б)

Известно большое число сегнетоэлектрических кристаллов, содержащих водородные связи, которые возникают, когда атом водорода оказывается по соседству с сильно электроотрицательным атомом — кислородом, азотом, фтором, хлором и др.

Наиболее хорошо изучены кристаллы KNH₂PO₄ (KDP) и (CH₂NH₂COOH)₃ · H₂SO₄ (TSC). В большинстве случаев потенциальная энергия протона на водородной связи описывается кривой, имеющей два минимума, разделенные потенциальным барьером (см. рис. 1.7). Если водородная связь объединяет атомы одного сорта, кривая симметрична, и по отношению к протонной под решетке вполне применимы рассуждения, приведенные выше для переходов типа порядок — беспорядок. Как правило, водородные связи

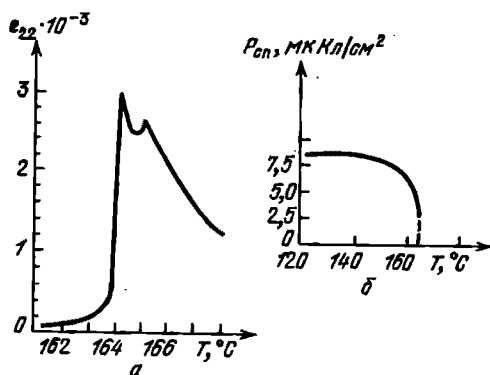


Рис. 1.22. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и спонтанной поляризации (б) кристалла NaNO₂ вдоль полярной оси [010]

не дают непосредственного вклада в спонтанную поляризацию кристалла, если они направлены под углом близким к 90° к направлению спонтанной поляризации, вызванной смещениями других ионов. Но упорядочение протонов на водородных связях является как бы “спусковым механизмом” фазового перехода. Именно такая ситуация имеет место в кристалле KNH₂PO₄, общий вид структуры которого изображен на рис. 1.23.

Симметрия кристалла выше $T_K = -150^\circ\text{C}$ относится к группе $\bar{4}2m$; как видно из рисунка, структура состоит из ионов K⁺ и почти пра-

вильных тетраэдрических групп PO_4^{3-} . Атомы калия и фосфора лежат на осях четвертого порядка друг под другом на расстоянии, равном по-

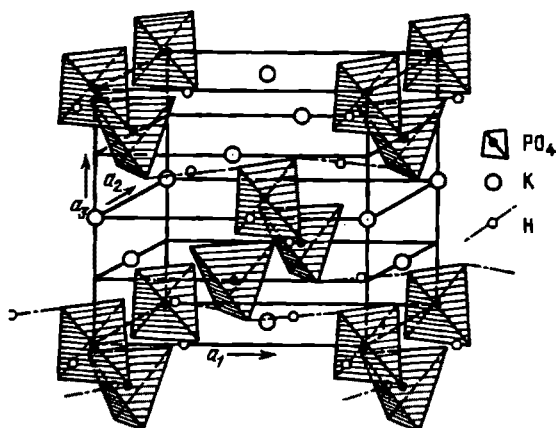


Рис. 1.23. Общий вид структуры кристалла KH_2PO_4

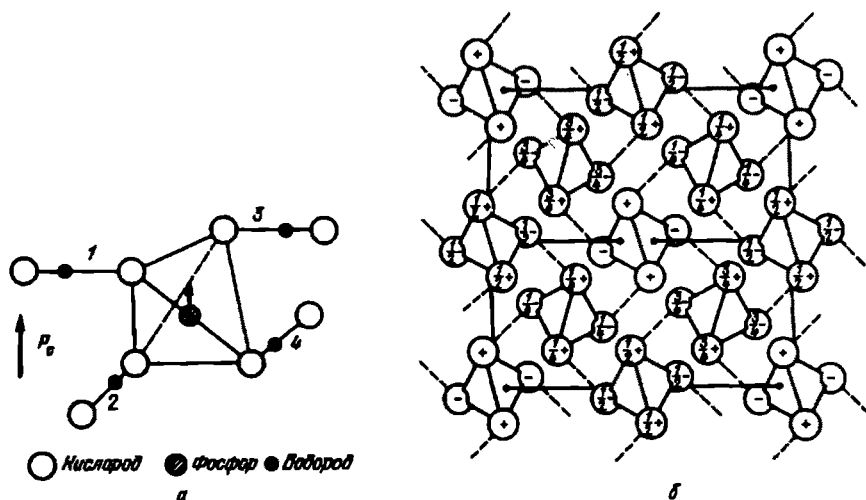


Рис. 1.24. Система водородных связей в кристаллах KH_2PO_4 : тетраэдр PO_4 с водородными связями с ближайшими соседями (а) и проекция сетки тетраэдров на плоскость (001) (б)

ловине параметра элементарной ячейки в направлении оси z . “Нижние” атомы кислорода тетраэдров одной колонки групп PO_4 находятся

на одном уровне с “верхними” атомами кислорода тетраэдров соседней колонки. Так образуется сетка тетраэдров PO_4 , связанных между собой симметричными водородными связями $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$ (рис. 1.24). Каждая группа PO_4 связана водородными связями с четырьмя другими тетраэдрами. Вся сетка водородных связей почти параллельна плоскости (001).

В симметричной фазе атомы водорода статистически равномерно распределены на водородных связях таким образом, что заселенности “правых” и “левых” минимумов этих связей одинаковы.

При температуре -150°C в кристаллах KDP происходит фазовый переход, в результате которого группа симметрии понижается до ромбической $mm2$, и кристаллическая решетка поляризуется вдоль оси z . Ниже температуры фазового перехода протоны частично упорядочиваются, располагаясь преимущественно вблизи верхних (или нижних) атомов кислорода групп PO_4 . Поскольку переориентация диполей, связанных с водородными связями, происходит в плоскости, перпендикулярной оси z , они не дают прямого вклада в спонтанную поляризацию. Основной вклад в поляризацию дают смещения тяжелых ионов, вызванные их взаимодействием с протонами. Рентгеноструктурный анализ показывает, что в сегнето-

электрической фазе атомы K и P смещаются вдоль оси z в противоположных направлениях соответственно на $0,04\text{\AA}$ и $0,08\text{\AA}$ от тех атомов кислорода, вблизи которых преимущественно располагаются про-

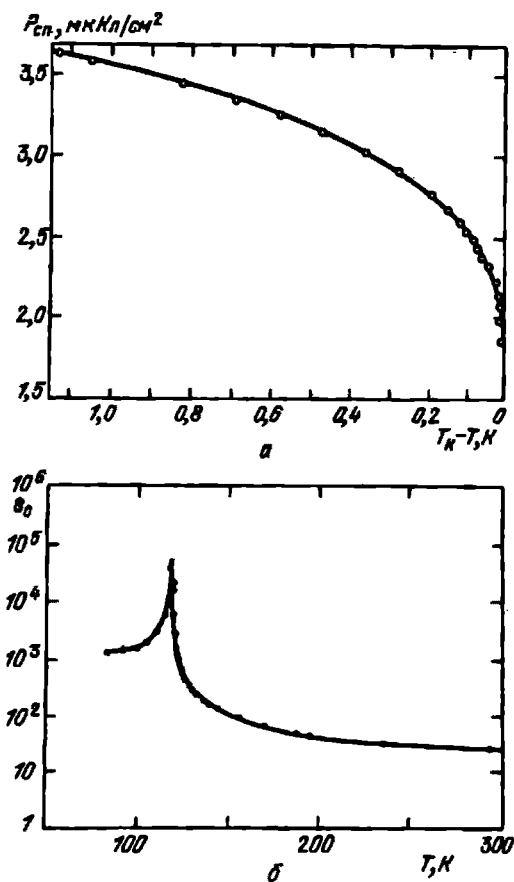


Рис. 1.25. Температурные зависимости спонтанной поляризации (а) и диэлектрической проницаемости (б) кристалла K_2HPO_4 вдоль полярной оси [1, 2]

тоны. На рис. 1.25 представлены температурные зависимости спонтанной поляризации и низкочастотной диэлектрической проницаемости кристалла KDP вдоль полярной оси z . Отметим, что, как и в случае кристалла BaTiO_3 , поляризация возникает в точке фазового перехода скачком, т.е. происходит фазовый переход I рода, близкий к переходу II рода, диэлектрическая проницаемость выше T_K подчиняется закону Кюри-Вейсса: $\epsilon_{33} = C_{K-V}/(T - T_0)$, где $C_{K-V} = 3500\text{K}$, а температура T_0 ниже температуры T_K максимума ϵ_{33} на $0, 2^\circ\text{C}$.

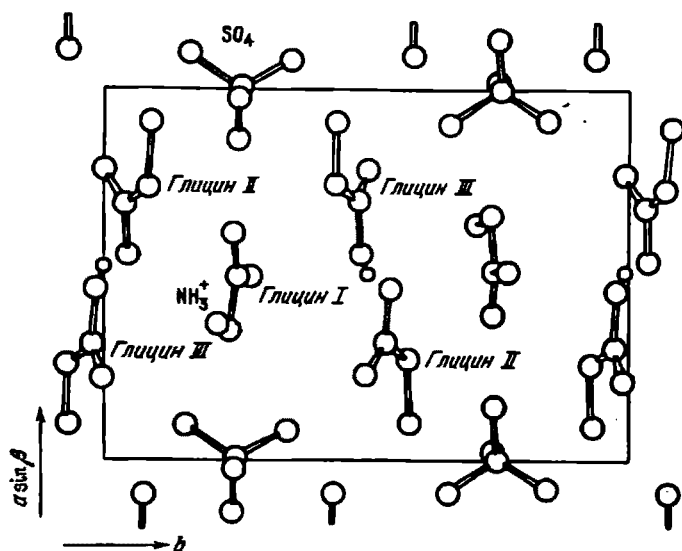


Рис. 1.26. Схематическое изображение структуры кристалла ТГС: ab – параметры элементарной ячейки, β – угол моноклинности

К группе водородсодержащих сегнетоэлектриков с фазовым переходом типа порядок – беспорядок принадлежат кристаллы триглицинсульфата – ТГС. Выше температуры 49°C в параэлектрической фазе монокристаллы ТГС принадлежат к группе симметрии $2/m$. На элементарную ячейку приходится две формульные единицы. Структура ТГС сложна и представляет собой сетку молекул глицина $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$ и тетраэдров SO_4 , связанных между собой водородными связями типа $\text{O} - \text{H} \dots \text{O}$ и $\text{N} - \text{H} \dots \text{O}$ (рис. 1.26). Глициновые группы асимметричны и обладают значительным дипольным моментом, однако в параэлектрической фазе ионы глицина, лежащие в плоскостях $y = 1/4$, $y = 3/4$, могут, по-видимому, занимать два эквивалентных симметричных поло-

жения под углом $12,5^\circ$ к плоскости симметрии. Таким образом, выше точки фазового перехода структура ТГС состоит из равного числа ячеек с дипольными моментами противоположной полярности, и в структуре имеются плоскости зеркального отражения $y = 1/4$ и $y = 3/4$. Существует точка зрения, согласно которой "спусковым механизмом" фазового перехода в кристаллах ТГС является упорядочение протонов на водородных связях, соединяющих группы глицин III и глицин II на рис. 1.26. Фазовому переходу при $T_K = 49^\circ\text{C}$ в ТГС соответствует частичное упорядочение протонов на водородных связях и подвижных групп глицина I. При этом, естественно, исчезают плоскости зеркального отражения, и симметрия кристалла понижается до полярной группы 2. Фазовый переход сопровождается аномалией только компоненты ϵ_{22} тензора диэлектрической проницаемости (ось y направлена вдоль полярной оси). Спонтанная поляризация непрерывным образом зависит от температуры, и фазовый переход обладает всеми чертами фазового перехода II рода (рис. 1.27).

Диэлектрическая проницаемость подчиняется закону Кюри – Вейсса с постоянной $C_{K-V} = 3200\text{K}$.

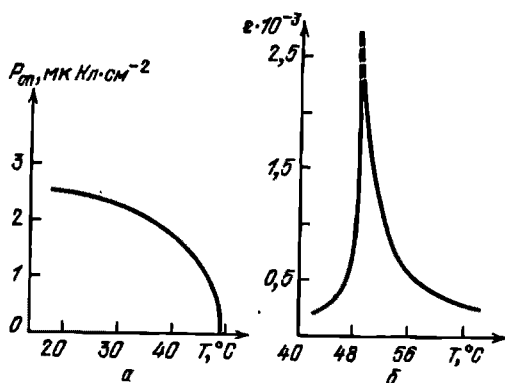


Рис. 1.27. Температурные зависимости спонтанной поляризации (а) и диэлектрической проницаемости (б) вдоль полярной оси 2 кристалла ТГС

Три рассмотренных сегнетоэлектрических кристалла обладают совершенно разным составом, структурой и симметрией. Вместе с тем бросается в глаза сходство в температурных зависимостях спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости всех кристаллов в области фазового перехода. Общей чертой является и отмеченное нами выше свойство сегнетоэлектрических кристаллов, заключающееся в возможности изменения направления вектора спонтанной поляризации под действием внешнего электрического поля.

На рис. 1.28 для иллюстрации представлены характерные зависимости поляризации кристалла ТГС от электрического поля при различных температурах, типичные для всех сегнетоэлектрических кристаллов, имеющих фазовый переход II рода. В точке фазового перехода гистерезисные явления исчезают.

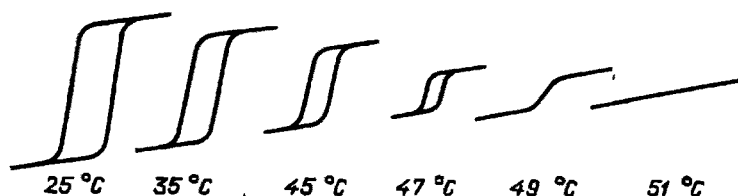


Рис. 1.28. Гистерезисная зависимость поляризации кристалла ТГС от электрического поля в полярной фазе при различных температурах на частоте 0,1 Гц

Разнообразие структурных типов сегнетоэлектрических кристаллов свидетельствует, очевидно, о различии молекулярных механизмов возникновения спонтанной поляризации. Употребляя, однако, термин “сегнетоэлектрические явления”, мы имеем в виду комплекс свойств, общий для всех кристаллов, претерпевающих сегнетоэлектрические фазовые переходы.

Ясно прослеживается общность макроскопического поведения всех веществ в области фазовых превращений. По этой причине получила значительное развитие феноменологическая теория сегнетоэлектрических явлений, представляющая собой, по существу, приложение к сегнетоэлектрикам феноменологической теории фазовых переходов, созданной в работах Л.Д.Ландау.

Не снижая, конечно, актуальности выяснения микромеханизмов фазовых превращений в каждом конкретном веществе, теория Ландау позволила, отвлекаясь от этих механизмов, рассмотреть аномалии физических свойств кристаллов при фазовых переходах II рода, понять их общие физические причины.

Хотя эта теория нуждается в ряде уточнений, о которых будет идти речь ниже, рассмотрение свойств кристаллов вблизи точек переходов II рода целесообразно начать именно с нее.

В следующих главах мы рассмотрим основные положения теории Ландау в применении к анализу свойств сегнетоэлектрических кристаллов.

В заключение этой вводной главы приведем таблицу сегнетоэлектрических кристаллов, охватывающую наиболее характерные типы и дающую некоторое представление о структурном и композиционном многообразии сегнетоэлектриков.

Таблица 1.1

Название вещества	Химическая формула	Температура фазового перехода
Титанат бария	BaTiO_3	120 °C
Ниобат лития	LiNbO_3	1210 °C
Сульфоидид сурьмы	SbSJ	20 °C
Дигидрофосфат калия	KH_2PO_4	-150 °C
Фторбериллат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$	-98 °C
Метиламмониевые квасцы	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-96 °C
Колеманит	$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-7 °C
Дикальций стронций пропионат	$\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_6$	8,5 °C
Сегнетова соль	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-18 °C; 24 °C
Триглицин сульфат	$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	49 °C
Трисаркозин кальций хлорид	$(\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{CaCl}_2$	-146 °C
Нитрит натрия	NaNO_2	164 °C
Германат свинца	$\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$	180 °C

2. Основы феноменологической теории структурных фазовых переходов II рода в кристаллах

2.1. Неполный термодинамический потенциал

Установив, каким образом можно количественно описать искажение кристаллической решетки, возникающее в точке фазового перехода II рода (или I рода, близкого к переходу II рода), мы приходим к следующему важному выводу: при фазовых переходах такого типа несимметричная фаза может быть представлена как искаженная симметричная фаза. Это утверждение составляет основу феноменологической теории фазовых переходов II рода. Ниже мы попытаемся пояснить, каким образом, зная изменение симметрии кристалла в точке фазового перехода, можно предсказать характер изменения его физических свойств в области температур, включающей эту точку. Особенно важным оказывается результат феноменологической теории, показывающий, что информация о "скачке симметрии", т. е. об элементах симметрии, теряемых кристаллом в точке фазового перехода, является достаточной для количественного описания аномалий практически всех термодинамических свойств кристалла.

Известно, что в зависимости от удобства и конкретных условий задачи можно анализировать термодинамические свойства равновесной системы, рассматривая ее термодинамические функции, выраженные в различных переменных. Важно лишь, чтобы изменение соответствующей термодинамической функции определяло работу, совершаемую над системой внешними силами.

Элементарную работу поляризации диэлектрика

$$dA = \frac{1}{4\pi} E_i dD_i = E_i dP_i + d\left(\frac{E_i^2}{8\pi}\right) \quad (2.1)$$

(E_i – компоненты вектора напряженности электрического поля, D_i – индукции, P_i – поляризации) мы можем рассматривать как сумму собственно работы поляризации $E_i dP_i$ и работы, связанной с возбуждением электрического поля между обкладками конденсатора $d(E_i^2/8\pi)$. Поэтому дифференциал внутренней энергии диэлектрика будет иметь вид

$$dU(S, v, P_i) = TdS - p dv + E_i dP_i, \quad (2.2)$$

а дифференциал термодинамического потенциала Гиббса

$$d\Phi(T, p, E_i) = -SdT + vdp - P_i dE_i. \quad (2.3)$$

Функция $\Phi = \Phi(T, p, E_i)$ определяет свойства диэлектрического кристалла, находящегося между обкладками конденсатора, которые поддерживаются при постоянной разности потенциалов, S – энтропия, T – температура, v – объем, p – давление.

Электрическое уравнение состояния единицы объема диэлектрика может быть получено в виде

$$P_i = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial E_i} \right)_{p, T} \quad (2.4)$$

и позволяет определить его диэлектрическую восприимчивость

$$\chi_{ij}^{p, T} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial E_j} \right)_{p, T} = - \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial E_i \partial E_j} \right)_{p, T}. \quad (2.5)$$

Вторые производные термодинамического потенциала определяют материальные константы вещества:

теплоемкость при постоянном давлении и электрическом поле

$$C_{p, E} = -T \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \right)_{p, E}; \quad (2.6)$$

объемную сжимаемость при постоянной температуре и электрическом поле

$$\zeta_{T, E} = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2} \right)_{T, E}; \quad (2.7)$$

объемный коэффициент теплового расширения при постоянном электрическом поле

$$K_E = - \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p \partial T} \right)_E; \quad (2.8)$$

пироэлектрические коэффициенты при постоянном давлении

$$\gamma_i^p = - \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial E_i \partial T} \right)_p \quad (2.9)$$

и другие.

Для дальнейшего полезно вспомнить, каким образом равновесные термодинамические функции могут быть получены в рамках статистической физики. Обратим особое внимание на принципиальную возможность введения в число переменных, от которых зависит термодинамический потенциал, помимо термодинамических сил и координат p, v, T, S, E_i, P_i , еще дополнительных переменных.

Рассмотрим вновь систему из N взаимодействующих частиц, потенциальная энергия которой в функции радиус-векторов частиц $U = U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ задана. При $T \neq 0$ равновесной конфигурации системы при фиксированном давлении будет отвечать минимальное значение термодинамического потенциала Φ . Вероятность того, что значение радиус-вектора первой частицы заключено между $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1$, второй — между $\mathbf{r}_2$ и $\mathbf{r}_2 + d\mathbf{r}_2$ и т. д., можно определить, как

$$dw = C \exp [-U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/(k_B T)] \prod_i d\mathbf{r}_i. \quad (2.10)$$

Интегрирование по всем переменным дает слева единицу, так что постоянная $C = Z^{-1}$,

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} \exp [-U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/(k_B T)] \prod_i d\mathbf{r}_i. \quad (2.11)$$

Термодинамический потенциал согласно Гиббсу дается выражением

$$\Phi(p, T) = -k_B T \ln Z, \quad (2.12)$$

а распределение вероятностей имеет следующий вид:

$$dw = \exp \{[\Phi - U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)]/(k_B T)\} \prod_i d\mathbf{r}_i. \quad (2.13)$$

Здесь Φ — равновесный термодинамический потенциал системы, точнее, часть термодинамического потенциала, связанная с потенциальной энергией взаимодействия частиц системы.

Термин “термодинамический потенциал” используется также при описании неравновесных состояний. Естественно, что для описания неравновесных состояний требуется большее число переменных, чем p и T . Поясним, как строится термодинамический потенциал, зависящий от таких переменных. Осуществим с помощью линейного преобразования переход к новым переменным:

$$\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N \rightarrow \xi_1, \dots, \xi_{3N}, \quad (2.14)$$

выбранным таким образом, что интересующая нас переменная η , описывающая неравновесное состояние, является одной из них, например, $\xi_1 = \eta$.

Для новых переменных распределение вероятностей попадания их значений в интервал от η до $\eta + d\eta$, от ξ_2 до $\xi_2 + d\xi_2$ и т. д. будет иметь вид

$$dw = \exp \{[\Phi - U(\eta, \xi_2, \dots, \xi_{3N})]/(k_B T)\} d\eta d\xi_2 \dots d\xi_{3N}. \quad (2.15)$$

Пусть нас интересует распределение вероятностей значений только одной переменной η . Тогда, очевидно,

$$d w(\eta) = d\eta \int_{-\infty}^{\infty} \{ \exp [\Phi - U(\eta, \xi_2, \dots, \xi_{3N})] / (k_B T) \} d\xi_2 \dots d\xi_{3N} \quad (2.16)$$

— вероятность найти систему в состоянии, при котором значение η лежит в интервале между η и $\eta + d\eta$. Обозначим

$$\Phi(\eta) = -k_B T \ln \int_{-\infty}^{\infty} \{ \exp [-U(\eta, \xi_2, \dots, \xi_{3N})] / (k_B T) \} d\xi_2 \dots d\xi_{3N}. \quad (2.17)$$

Тогда

$$d w(\eta) = \exp \{ [\Phi - \Phi(\eta)] / (k_B T) \} d\eta. \quad (2.18)$$

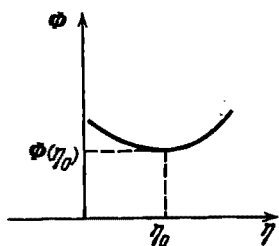


Рис. 2.1. Зависимость функции $\Phi(p, T, \eta)$ от η при заданных p и T

Видно, что функция $\Phi(\eta)$ дает распределение вероятностей различных значений η ; равновесному, т.е. наиболее вероятному, отвечающему максимуму функции распределения значению переменной η отвечает минимальное значение $\Phi(\eta)$; зная эту функцию, либо устанавливая ее вид из каких-либо физических соображений, мы можем непосредственно перейти и к самой равновесной термодинамической функции; из уравнения (2.18) имеем

$$\Phi(p, T) = -k_B T \ln \int_{-\infty}^{\infty} \{ \exp [-\Phi(\eta)] / (k_B T) \} d\eta. \quad (2.19)$$

Пусть η_0 — равновесное значение переменной η , т.е. отвечает минимальному значению функции $\Phi(p, T, \eta)$ (рис. 2.1). Разложим функцию $\Phi(\eta)$ в ряд по η в окрестности точки $\eta = \eta_0$:

$$\Phi(\eta) = \Phi(\eta_0) + \Delta\Phi(\eta - \eta_0) = \Phi(\eta_0) + \frac{1}{2} A(\eta - \eta_0)^2 + \dots, \quad (2.20)$$

и используя уравнение (2.19) получим

$$\Phi(p, T) = \Phi(\eta_0) - k_B T \ln \int_{-\infty}^{\infty} \{ \exp [-\Delta\Phi(\eta - \eta_0)] / (k_B T) \} d\eta. \quad (2.21)$$

Первый член в правой части уравнения — минимальное значение термодинамического потенциала системы как функции η (рис. 2.1), второй член — вклад в термодинамический потенциал, связанный с флуктуациями η , т.е. с возможными отклонениями η от наиболее вероятного значения η_0 . Вычислив интеграл, убеждаемся, что этот член пренебрежимо мал по сравнению с первым и соответствует по порядку величины вкладу в термодинамический потенциал тепловой энергии, приходящейся на одну степень свободы ($k_B T/2$). Поэтому, положив

$$\Phi(p, T) = \Phi(p, T, \eta_0), \quad (2.22)$$

мы практически не сделаем ошибки. Отметим, что пренебрежение флуктуациями одной степени свободы в системе, состоящей из огромного ($\sim 10^{23}$) числа частиц, вполне естественно; однако если “недоинтегрированным” в смысле уравнения (2.17) остается число степеней свободы, сравнимое с общим их числом в системе, вычисление равновесной термодинамической функции по схеме уравнения (2.22) и пренебрежение флуктуациями становится некорректным. В этом случае необходимо применять уравнение (2.19). Именно с такой ситуацией мы столкнемся при анализе поведения термодинамических систем вблизи точки фазового перехода II рода.

В термодинамическом потенциале может появиться несколько дополнительных переменных, помимо обычных термодинамических сил и координат. Это будет просто означать, что речь идет о неравновесных термодинамических функциях, “недоинтегрированных” по этим переменным. Такие термодинамические функции называют неполными.

Неполный термодинамический потенциал системы можно представить в общем виде, как

$$\Phi(p, T, \eta_1, \dots, \eta_n) = \Phi_0(p, T) + \Phi_1(p, T, \eta_1, \dots, \eta_n), \quad (2.23)$$

где η_i — дополнительные переменные, выделенные в явном виде, а $\Phi_0(p, T)$ — часть неравновесной термодинамической функции, не зависящая от этих переменных. Равновесные значения η_{0i} находим минимизацией $\Phi(p, T, \eta_1, \dots, \eta_n)$ по соответствующим переменным:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta_1} = 0, \dots, \frac{\partial \Phi}{\partial \eta_n} = 0. \quad (2.24)$$

Эти уравнения определяют набор значений $\eta_{0i}(p, T)$, которые после подстановки в (2.23) определяют равновесную термодинамическую функцию

$$\Phi(p, T) = \Phi_0(p, T) + \Phi_1(p, T, \eta_{01}, \dots, \eta_{0n}), \quad (2.25)$$

в которой не учтены флуктуации величин η_{0i} ; соответствующая ошибка будет незначительна, если $n \ll 3N$ — общего числа степеней свободы систем.

2.2. Структурные фазовые переходы, описываемые однокомпонентным параметром порядка

Как было показано в гл. 1, структура несимметричной фазы может быть получена из структуры симметричной фазы с помощью небольших искажений — смещений или распределений атомов, — описываемых параметром порядка. При определении параметра порядка в рамках конкретной модели мы рассматривали смещение определенных атомов или групп атомов; естественно, однако, что одно и то же понижение симметрии при фазовом переходе II рода может происходить при разных типах смещений и упорядочений. В этом смысле может показаться, что выбор параметра порядка является неоднозначным. Фактически же оказывается, что для выяснения характера аномалий физических свойств при фазовых переходах конкретная связь параметра порядка со смещениями атомов оказывается несущественной. Важно лишь, чтобы возникновение параметра порядка приводило к нужному изменению симметрии кристалла.

Будем рассматривать параметр порядка η как переменную неполного термодинамического потенциала системы. Сам факт наличия фазового перехода можно описать следующим образом: функция $\Phi(\eta)$ имеет минимум при $\eta = 0$ в симметричной фазе и при $\eta \neq 0$ в несимметричной фазе; при этом, как видно из рассмотрения моделей в гл. 1, в последнем случае функция $\Phi(\eta)$ имеет два или более минимумов. Таким образом, структурный фазовый переход можно описать, изучая изменение функции

$$\Phi = \Phi(p, T, \eta). \quad (2.26)$$

Подчеркнем, что эта функция определяется не только для несимметричной, но и для симметричной фазы, и это накладывает важные ограничения на вид зависимости Φ от η : потенциал Φ , как скалярная величина, характеризующая физические свойства кристалла, должен быть инвариантен относительно любых преобразований симметричной фазы

$$\Phi(\eta) = \Phi(\eta^*), \quad (2.27)$$

где η^* — преобразованный операциями симметрии параметр порядка.

В окрестности фазового перехода II рода можно ограничиться анализом малых искажений решетки (малых η), и поэтому естественно рассматривать разложение термодинамического потенциала в ряд по η :

$$\Phi(\eta) = \Phi(0) + \Phi' \eta + \frac{1}{2} \Phi'' \eta^2 + \dots, \quad (2.28)$$

который должен, очевидно, удовлетворять условию (2.27). Ясно, что $\Phi(\eta)$ зависит, как от параметров, от температуры T и давления p .

Закон преобразования параметра порядка под действием элементов симметрии кристалла в известной мере предопределяет изменение его

физических свойств. В частности, если параметр порядка преобразуется как компонента вектора, то, как будет показано ниже, фазовый переход будет сопровождаться возникновением спонтанной поляризации, т. е. будет сегнетоэлектрическим. Для сегнетоэлектрического фазового перехода параметр порядка пропорционален компоненте вектора поляризации. По этой причине за параметр порядка зачастую попросту принимают подходящую компоненту вектора поляризации.

Будем далее рассматривать для определенности вполне конкретную задачу о фазовом переходе II рода в сегнетоэлектрическое состояние в кристалле, изменяющем симметрию при $T = T_K$ следующим образом: $2/m \rightarrow 2$ (рис. 2.2). В точке фазового перехода кристалл теряет центр инверсии и плоскость симметрии. В соответствии с вышесказанным выделим в элементарной ячейке кристаллической решетки какое-либо смещение атомов (или группы атомов), соответствующее параметру порядка η . Это смещение реально появляется в несимметричной фазе и достаточно для указанного понижения симметрии. Подчеркнем еще раз, что для дальнейшего будут существенны лишь трансформационные свойства этой величины, т. е. закон, по которому она преобразуется под действием элементов симметрии кристалла в симметричной фазе.

Учтем, что исчезновение элементов симметрии $\bar{1}$ и m связано с тем, что именно эти операции симметрии приводят к изменению знака η и, следовательно, не входят в группу симметрии низкотемпературной фазы. Таким образом, закон преобразования параметра порядка может быть охарактеризован табл. 2.1. Анализируя возможную зависимость термодинамического потенциала от η , мы должны учесть, что в Φ не могут входить члены, линейные по η : в противном случае значение потенциала менялось бы при операциях симметрии m и $\bar{1}$, что противоречит условию (2.27).

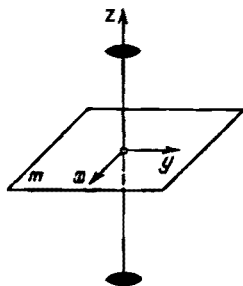


Рис. 2.2. Элементы симметрии группы $2/m : 1, \bar{1}, m, 2$

Таблица 2.1

$2/m$	1	2	m	$\bar{1}$
η	η	η	$-\eta$	$-\eta$

Таким образом, первым отличным от нуля и зависящим от η членом в термодинамическом потенциале будет член, квадратичный по η типа $A(p, T)\eta^2$, где $A(p, T)$ — некоторая функция давления и температуры. Для простоты мы будем учитывать ниже только температурную зависимость, считая давление фиксированным параметром $p = p_K$. Термодинамический потенциал кристалла должен “отражать” следующую

ситуацию: существует точка перехода T_K , с одной стороны от которой минимуму Φ отвечает $\eta = 0$, а с другой, низкотемпературной, стороны в состоянии равновесия $\eta \neq 0$. Это означает, что при $T > T_K$ коэффициент $A(T) > 0$, и поэтому Φ минимален при $\eta = 0$ (рис. 2.3, кривая 1). Если же $A(T) < 0$, то $\min \Phi$ достигается при $\eta \neq 0$ (рис. 2.3, кривая 2), и состоянию равновесия кристалла будет соответствовать искаженная кристаллическая структура симметрии 2. Мы видим, что необходимое условие для существования точки непрерывного фазового перехода должно иметь следующий вид (рис. 2.4):

$$A(p_K, T_K) = 0. \quad (2.29)$$

Система будет находиться в состоянии устойчивого равновесия в несимметричной фазе, если функция $\Phi(\eta)$ будет иметь конечный минимум

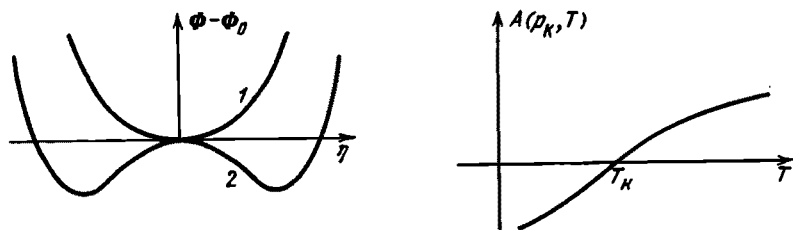


Рис. 2.3. Зависимость неравновесного термодинамического потенциала от параметра порядка при $A(p, T) > 0$ (1) и при $A(p, T) < 0$ (2)

Рис. 2.4. Температурная зависимость коэффициента $A(p_K, T)$ в окрестности точки фазового перехода II рода, p_K — давление, при котором температура фазового перехода равна T_K

при $\eta \neq 0$. Поэтому необходимо учесть в термодинамическом потенциале члены выше второго порядка. В рассматриваемом случае член третьего порядка существовать не может, так как он меняет знак при операциях m и $\bar{1}$ (в соответствии с табл. 2.1). Для существования точки непрерывного фазового перехода достаточно, чтобы наряду с выполнением условия (2.29) в термодинамическом потенциале имелся член $B(T)\eta^4$, причем $B(T) > 0$. Условие (2.29) определяет на p — T — диаграмме линию точек фазовых переходов II рода.

Термодинамический потенциал приобретает следующий вид:

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + A(T)\eta^2 + B(T)\eta^4 + \dots \quad (2.30)$$

Теперь мы можем утверждать с определенностью, что для того, чтобы при $T = T_K$ и $p = p_K$ произошел фазовый переход II рода с изменением симметрии $2/m \rightarrow 2$, необходимо, чтобы при этой температуре коэффициент $A(p, T)$ непрерывным образом обратился в нуль (рис 2.4). Хотя точный вид зависимости коэффициентов от температуры и давления установить трудно, вблизи температуры фазового перехода мы можем

использовать их разложение в ряд по степеням $T - T_K$: при $p = p_K$

$$A(T) = A(T_K) + A'(T - T_K) + \frac{1}{2}A''(T - T_K)^2 + \dots, \quad (2.31)$$

$$B(T) = B(T_K) + B'(T - T_K) + \frac{1}{2}B''(T - T_K)^2 + \dots \quad (2.32)$$

Учитывая отмеченные свойства коэффициентов A и B ($A(T_K) = 0$ и $B(T_K) > 0$) и ограничиваясь существенными первыми членами разложения, получаем при $p = p_K$

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + \frac{1}{2}\alpha(T - T_K)\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 + \dots, \quad (2.33)$$

где $\alpha = 2A'$, $\beta = 4B(T_K)$ (численные коэффициенты введены для удобства дальнейших расчетов).

Потенциал $\Phi(T, \eta)$ является неполной термодинамической функцией, содержащей переменную η , которую следует исключить, используя условие равновесия: равновесная функция

$$\Phi(T) = \Phi(T, \eta_0(T)),$$

где $\eta_0(T)$ можно найти из условия

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 0, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} > 0.$$

Очевидно, $\eta_0 = 0$ при $T > T_K$ и

$$\eta_0^2 = -\frac{\alpha(T - T_K)}{\beta} \quad \text{при } T < T_K.$$

Поэтому равновесная термодинамическая функция имеет вид

$$\Phi(T) = \begin{cases} \Phi_0(T) & \text{при } T > T_K, \\ \Phi_0(T) - \frac{[\alpha(T - T_K)]^2}{4\beta} & \text{при } T < T_K. \end{cases} \quad (2.34a)$$

$$(2.34b)$$

Учтем теперь зависимость термодинамического потенциала сегнето-электрического кристалла симметрии $2/m$, претерпевающего фазовый переход II рода в группу 2, от электрического поля. Эта зависимость может быть представлена следующим образом:

$$\Phi(T, \eta, E_2) = \Phi_0 + \frac{1}{2}\alpha(T - T_K)\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 - a\eta E_2, \quad (2.35)$$

где E_2 — компонента вектора напряженности электрического поля вдоль оси симметрии, a — постоянный коэффициент. Очевидно, что комбинация ηE_2 является инвариантом группы $2/m$, так как закон преобразования величины E_2 , как компоненты вектора, также соответствует табл. 2.1. В следующей главе мы проведем детальный анализ неполного

термодинамического потенциала (2.35) и сравним полученные термодинамические результаты с экспериментальными данными для кристалла ТГС, имеющего изменение симметрии в точке фазового перехода II рода $2/m \rightarrow 2$.

Отметим, что в уравнении (2.35) мы учли только низший по степеням E_2 инвариант: учет инвариантов более высоких степеней по E_2 вывел бы нас за рамки приближений относительно коэффициентов A и B , сделанных при выводе уравнения (2.33). Так, учет инварианта E_2^2 приводит, как можно показать, к результатам, совпадающим по степени приближенности с уточнениями теории, соответствующими членам, пропорциональным $(T - T_K)^2$ в уравнении (2.31).

2.3. Структурные фазовые переходы, описываемые двух- и трехкомпонентным параметром порядка

Рассмотрим теперь более сложный случай сегнетоэлектрических фазовых переходов из центросимметричной группы $4/m\bar{3}m$ (рис. 2.5). Эта группа имеет 16 элементов симметрии; целесообразно отдельно рассмотреть два случая:

а) Изменение симметрии $4/m\bar{3}m \rightarrow 4mm$ обусловлено смещением атомов и поляризацией кристалла вдоль оси четвертого порядка (рис. 2.5 а). При этом параметр порядка при действии на него операциями симметрии группы $4/m\bar{3}m$ либо не изменяется, либо меняет знак; рассматриваемый случай практически ничем не отличается от случая перехода $2/m \rightarrow 2$, который обсуждался выше, а неравновесный термодинамический потенциал, описывающий систему, имеет вид (2.35).

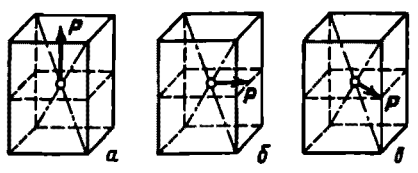


Рис. 2.5. Направления смещений атомов в элементарной ячейке кристалла симметрии $4/m\bar{3}m$ при возникновении спонтанной поляризации вдоль оси 4 (а) и в базисной плоскости симметрии (б), (в).

б) Смещение атомов происходит в плоскости, перпендикулярной оси четвертого порядка (рис. 2.5 б, в). Расположив оси координат так, как это показано на рис. 2.6 а, констатируем необходимость принять во внимание, что смещения атомов вдоль положительных и отрицательных направлений осей x и y кристаллографически абсолютно равноправны в силу наличия оси 4.

Чтобы это учесть, необходимо ввести в рассмотрение две компоненты параметра порядка η_1 и η_2 , соответствующие смещениям атомов, соответственно, вдоль осей x и y . Трансформационные свойства этих компонент представлены в табл. 2.2.

Обратим внимание на то, что η_1 и η_2 при преобразованиях симметрии

Таблица 2.2

$4/m\bar{3}m$	1	$\bar{1}$	4	4^{-1}	$\bar{4}$	$\bar{4}^{-1}$	$2'$	$2''$
η_1	η_1	$-\eta_1$	$-\eta_2$	η_2	$-\eta_2$	η_2	$-\eta_2$	η_2
η_2	η_2	$-\eta_2$	η_1	$-\eta_1$	η_1	$-\eta_1$	$-\eta_1$	η_1

2_x	2_y	2_z	m_1	m_2	m_3	m_4	m_5
η_1	$-\eta_1$	$-\eta_1$	$-\eta_2$	$-\eta_1$	η_2	η_1	η_1
$-\eta_2$	η_2	$-\eta_2$	$-\eta_1$	η_2	η_1	$-\eta_2$	η_2

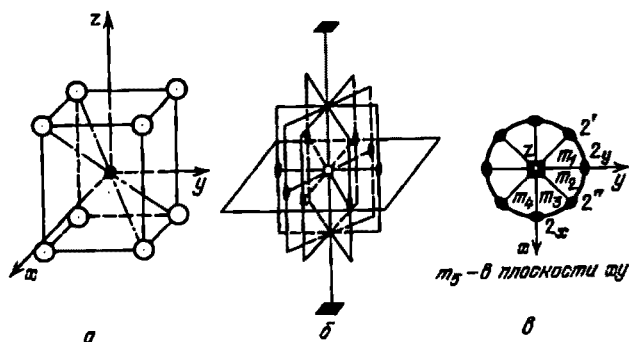


Рис. 2.6. Элемент структуры (а) и операции группы точечной симметрии (б) и (в) кристалла симметрии $4/m\bar{3}m$ (16 операций симметрии:

1, 4, 4^{-1} , 2_x , 2_y , 2_z , $2'$, $2''$, m_1 , m_2 , m_3 , m_4 , m_5 , $\bar{1}$, $\bar{4}$, $\bar{4}^{-1}$).

не только изменяют знак, но и переходят друг в друга. Можно выразить “преобразованные” параметры через старые:

$$\eta'_i = a_{ij} \eta_j,$$

где $i, j = 1, 2$, а матрица коэффициентов

$$a_{ij} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}$$

полностью определяет такое преобразование. Так, например, операции

1 отвечает единичная матрица $\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$, операции 4 – матрица $\begin{vmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}$

и т. д. Таким образом, каждому элементу симметрии мы можем сопоставить в данном случае матрицу, причем, как нетрудно убедиться, произведению элементов группы отвечает матрица, равная произведению матриц, отвечающих перемножаемым элементам^{*)}.

Поскольку величины η_1 и η_2 должны входить в термодинамический потенциал в комбинациях, инвариантных относительно всех операций симметрии группы $4/m\bar{3}m$, функциональная зависимость $\Phi(\eta_1, \eta_2)$ должна удовлетворять условию

$$\Phi(\eta_1, \eta_2) = \Phi(\eta_1^*, \eta_2^*),$$

где η_1^* и η_2^* — “преобразованные” компоненты параметра порядка.

Из табл. 2.2 видно, что инвариантная комбинация второго порядка из величин η_1 и η_2 будет иметь вид

$$\eta_1^2 + \eta_2^2; \quad (2.36)$$

члены третьего порядка в термодинамическом потенциале могли бы иметь вид η_1^3 , $\eta_1\eta_2^2$, η_2^3 , $\eta_1^2\eta_2$ и их линейные комбинации. Легко убедиться, что ни одна из этих комбинаций не является инвариантом для всех операций группы $4/m\bar{3}m$ и, следовательно, членов третьего порядка в потенциале не будет. Что касается инвариантов четвертого порядка, то и они могут быть легко составлены с учетом табл. 2.2:

$$(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2; \quad \eta_1^4 + \eta_2^4; \quad \eta_1^2\eta_2^2. \quad (2.37)$$

Видно, что линейно независимыми являются только два инварианта, поэтому неполный термодинамический потенциал принимает вид

$$\begin{aligned} \Phi(T, \eta_1, \eta_2) = & \Phi_0(T) + A(T)(\eta_1^2 + \eta_2^2) + \\ & + B_1(T)(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + B_2(T)\eta_1^2\eta_2^2 + \dots \end{aligned} \quad (2.38)$$

Для существования фазового перехода II рода необходимо, чтобы коэффициент при инварианте второй степени обратился в нуль. Как и ранее,

$$\begin{aligned} \Phi(T, \eta_1, \eta_2) = & \Phi_0(T) + \frac{1}{2}\alpha(T - T_K)(\eta_1^2 + \eta_2^2) + \\ & + \frac{1}{4}\beta_1(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + \frac{1}{2}\beta_2\eta_1^2\eta_2^2 + \dots \end{aligned} \quad (2.39)$$

— потенциал, зависящий от η_1 и η_2 и удовлетворяющий всем условиям симметрии.

Мы не выяснили еще, однако, какую симметрию будет иметь кристалл в результате фазового перехода в точке T_K . Считая α , β_1 , β_2 постоянными

^{*)} В теории групп говорят, что данный набор матриц реализует двумерное векторное представление группы $4/m\bar{3}m$, а величины η_1 и η_2 составляют базис этого представления.

и положительными величинами, найдем значения параметров порядка, соответствующие минимуму термодинамического потенциала. Соответствующие условия имеют следующий вид:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta_1} = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \eta_2} = 0, \quad (2.40)$$

и

$$\begin{vmatrix} \partial^2 \Phi / \partial \eta_1^2 & \partial^2 \Phi / \partial \eta_1 \partial \eta_2 \\ \partial^2 \Phi / \partial \eta_2 \partial \eta_1 & \partial^2 \Phi / \partial \eta_2^2 \end{vmatrix} > 0,$$

т. е.

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_1^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_2^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_1^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_2^2} - \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_1 \partial \eta_2} \right)^2 > 0. \quad (2.41)$$

Из (2.40) получаем

$$\eta_{01} [\alpha(T - T_K) + \beta_1(\eta_{01}^2 + \eta_{02}^2) + \beta_2\eta_{02}^2] = 0, \quad (2.42a)$$

$$\eta_{02} [\alpha(T - T_K) + \beta_1(\eta_{01}^2 + \eta_{02}^2) + \beta_2\eta_{01}^2] = 0. \quad (2.42b)$$

Эти уравнения имеют следующие решения:

$$\eta_{01} = 0, \quad \eta_{02} = 0; \quad (2.43a)$$

$$\eta_{01} = 0, \quad \eta_{02}^2 = -\alpha(T - T_K)/\beta_1;$$

$$\eta_{02} = 0, \quad \eta_{01}^2 = -\alpha(T - T_K)/\beta_1; \quad (2.43b)$$

$$\eta_{01}^2 = \eta_{02}^2 = -\alpha(T - T_K)/(2\beta_1 + \beta_2). \quad (2.43b)$$

Легко видеть, что решение (2.43a) соответствует исходной симметричной фазе $4/m\bar{3}m$, четыре решения (2.43b) – фазе с симметрией $m\bar{3}2$ и четыре решения (2.43b) – также фазе с симметрией $m\bar{3}2$. В общем случае две несимметричные фазы могут иметь разную симметрию. Хотя в обоих случаях понижение симметрии в данном случае происходит в группу $m\bar{3}2$, физически мы получаем различные низкосимметричные фазы (оси второго порядка $2_x, 2_y$ и $2', 2''$ кристаллографически не эквивалентны, и соответствующие искажения решетки различны). Непосредственной подстановкой в (2.41) убеждаемся, что решение (2.43a) устойчиво при $T > T_K$, решение (2.43b) – при $T < T_K$ и $\beta_2 > 2\beta_1$, решение (2.43b) – при $T < T_K$ и $\beta_2 < 2\beta_1$. Таким образом, в зависимости от относительной величины коэффициентов β_1 и β_2 возникают разные перестройки структуры; следовательно, мы получили возможность, используя одно и то же выражение для термодинамического потенциала, описать два разных фазовых перехода II рода. Более того, исходя из

этого же выражения, мы можем описать фазовый переход I рода из конфигурации, отвечающей решению (2.43б), в конфигурацию, отвечающую решению (2.43в), или наоборот. Для того нужно допустить, чтобы в интересующей нас области температур $T < T_K$ коэффициенты β_1 и β_2 зависели от температуры; точке фазового перехода I рода будет отвечать условие $2\beta_1 = \beta_2$.

Таким образом, из-за более высокой симметрии исходной фазы нам пришлось для описания фазовых переходов II рода из группы $4/m\bar{3}m$ ввести двухкомпонентный параметр порядка. Такой необходимости не было, пока рассматривалась низкосимметричная моноклинная группа $2/m$, элементы симметрии которой только изменяли знак параметра порядка.

Сегнетоэлектрические фазовые переходы из группы $4/m\bar{3}m$ можно представить схемой, показанной на рис. 2.5: всего существует три несимметричные фазы; переходы с возникновением спонтанной поляризации вдоль оси 4 и в плоскости, перпендикулярной этой оси, могут происходить вполне независимо. Однако фазовый переход II рода из группы $4/m\bar{3}m$, например, в m (возникновение спонтанной поляризации в плоскости симметрии xz в направлении, не совпадающем с координатными осями), маловероятен. Для этого необходимо, чтобы при одних и тех же температуре и давлении обратились в нуль коэффициенты $A_1(p, T)$ при $\eta_1^2 + \eta_2^2$ и $A_2(p, T)$ при η_3^2 (где η_3 — параметр порядка, отвечающий поляризации кристалла вдоль оси четвертого порядка). Два уравнения

$$A_1(p, T) = 0, \quad A_2(p, T) = 0 \quad (2.44)$$

определяют не линию фазовых переходов, а изолированную точку на p, T — диаграмме.

Рассмотрим, наконец, фазовые переходы с возникновением спонтанной поляризации в кристалле кубического класса $m\bar{3}m$ (рис. 2.7). Этот

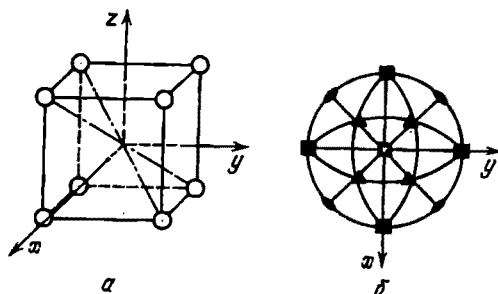


Рис. 2.7. Элемент структуры (а) и операции группы точечной симметрии (б) кубического кристалла симметрии $m\bar{3}m$. Группа имеет 48 элементов симметрии

случай отличается от только что рассмотренного тем, что здесь оказываются полностью эквивалентными все три компоненты вектора поляризации, т.е. необходимо вводить в рассмотрение три компоненты параметра порядка η_1, η_2, η_3 . Действуя на них операциями симметрии группы $m\bar{3}m$ (всего в этой группе имеется 48 операций), мы обнаружим, что, например, при поворотах вокруг осей четвертого порядка осуществляется преобразование

$$\eta_1 \rightarrow -\eta_1, \pm\eta_2, \pm\eta_3; \quad \eta_2 \rightarrow -\eta_2, \pm\eta_1, \pm\eta_3; \quad \eta_3 \rightarrow -\eta_3, \pm\eta_1, \pm\eta_2.$$

Рассуждая совершенно аналогично только что рассмотренному примеру, мы приходим к выводу, что величины η_1, η_2, η_3 должны входить в термодинамический потенциал кристалла в комбинациях, не изменяющихся при замене, соответственно,

$$\begin{array}{lll} \eta_1 & \text{на} & -\eta_1, \pm\eta_2, \pm\eta_3, \\ \eta_2 & \text{на} & -\eta_2, \pm\eta_3, \pm\eta_1, \\ \eta_3 & \text{на} & -\eta_3, \pm\eta_1, \pm\eta_2. \end{array}$$

Легко проверить, что такими свойствами обладает функция

$$\begin{aligned} \Phi(T, \eta_1, \eta_2, \eta_3) = & \Phi_0(T) + \frac{1}{2}\alpha(T - T_K)(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) + \\ & + \frac{1}{4}\beta_1(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2)^2 + \frac{1}{2}\beta_2(\eta_1^2\eta_2^2 + \eta_1^2\eta_3^2 + \eta_2^2\eta_3^2) + \dots \end{aligned} \quad (2.45)$$

Здесь, как и ранее, будем считать, что $\alpha, \beta_1, \beta_2 > 0$.

Минимизируя термодинамический потенциал относительно переменных η_1, η_2, η_3 , находим три уравнения, определяющие равновесные значения компонент параметра порядка

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta_1} = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \eta_2} = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \eta_3} = 0. \quad (2.46)$$

Получающимся уравнениям отвечает несколько различных решений, одно из которых

$$\eta_{01} = \eta_{02} = \eta_{03} = 0 \quad (2.47)$$

соответствует симметричной фазе $m\bar{3}m$, остальные – различным несимметричным фазам:

$$\eta_{01}^2 = \eta_{02}^2 = 0, \quad \eta_{03}^2 \neq 0,$$

либо

$$\eta_{01}^2 = \eta_{03}^2 = 0, \quad \eta_{02}^2 \neq 0, \quad (2.48)$$

либо

$$\eta_{02} = \eta_{03} = 0, \quad \eta_{01}^2 \neq 0,$$

– тетрагональной фазе симметрии $4mm$;

либо

$$\begin{aligned}\eta_{01}^2 &= \eta_{02}^2 \neq 0, & \eta_{03}^2 &= 0, \\ \eta_{01}^2 &= \eta_{03}^2 \neq 0, & \eta_{02}^2 &= 0, \\ \eta_{02}^2 &= \eta_{03}^2 \neq 0, & \eta_{01}^2 &= 0\end{aligned}\quad (2.49)$$

– ромбической фазе симметрии $mm2$.

При учете в уравнении (2.45) инвариантов шестой степени может быть получена также тригональная фаза симметрии $3m$, для которой

$$\eta_{01}^2 = \eta_{02}^2 = \eta_{03}^2 \neq 0. \quad (2.50)$$

Мы видим, что многокомпонентность параметра порядка, связанная с высокой симметрией высокотемпературной фазы, приводит к тому, что фазовый переход II рода из группы $m3m$ возможен в одну из трех несимметричных фаз. Какая из фаз будет в действительности устойчива в определенном температурном интервале, зависит от соотношения коэффициентов термодинамического потенциала.

В широком температурном интервале вполне возможно, что поочередно становится устойчивой каждая из несимметричных фаз. Именно такая ситуация имеет место в кристаллах $BaTiO_3$, где реализуется следующая последовательность кристаллических фаз:

$$m3m \xrightarrow{120^\circ C} 4mm \xrightarrow{0^\circ C} mm2 \xrightarrow{-70^\circ C} 3m.$$

На рис. 1.18 и 1.19 были показаны связанные с этими переходами аномалии физических свойств. Заметим, что фазовые переходы между низкосимметричными фазами являются переходами I рода, поскольку для этих фаз не выполняется основное необходимое условие фазового перехода II рода, требующее, чтобы низкосимметричная фаза могла быть представлена как малое искажение высокосимметричной. Переходы $m3m \rightarrow 4mm$, $mm2$, $3m$ могут быть переходами II рода. На самом деле и сегнетоэлектрический фазовый переход $m3m \rightarrow 4mm$ в кристаллах $BaTiO_3$ является переходом I рода, но близким к переходу II рода.

Заканчивая главу, отметим, что спонтанная электрическая поляризация может существовать только в 10 полярных классах симметрии (рис. 2.8), являющихся подгруппами предельной группы oom . Поэтому вопрос о поиске комбинаций групп симметрии, между которыми возможны сегнетоэлектрические фазовые переходы II рода, может быть сформулирован следующим наглядным образом.

Группа симметрии G_2 упорядоченной низкосимметричной фазы содержит все элементы симметрии, которые являются общими для симметричной фазы (группа G_1), и группы симметрии вектора поляризации (группа симметрии oom) при заданной ориентации последнего относительно элементов симметрии группы G_2 .

Таким образом, G_2 есть высшая подгруппа группы G_1 , включающая общие элементы симметрии G_1 и oom . Варьируя направление оси oo по

отношению к элементам симметрии G_1 , можно определить все возможные изменения симметрии при сегнетоэлектрических фазовых переходах, когда параметром порядка является величина, пропорциональная спонтанной поляризации.

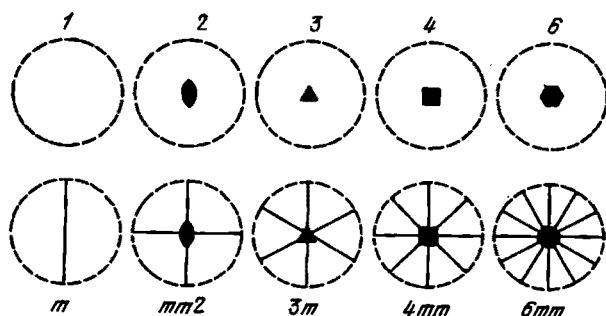


Рис. 2.8. Полярные группы симметрии кристаллов, допускающие спонтанную электрическую поляризацию

Результаты такого подхода, позволяющего определить симметрию полярных фаз в типичных случаях, рассмотренных выше, приведены в табл. 2.3, где в первой строке показаны возможные направления оси ∞ .

Таблица 2.3

Исходная группа симметрии	[001]	[111]	[110]	[hk0]	[hkk]	[hhl]	[hkl]
$2/m, 2 \parallel z$	2	1	m	m	1	1	1
$4/m\bar{m}m, 4 \parallel z$	$4mm$	m	$mm2$	m	m	m	1
$m\bar{3}m, 4 \parallel z$	$4mm$	$3m$	$mm2$	m	m	m	1

Как мы видим, результаты такого анализа практически аналогичны полученным с помощью теории Ландау; различие заключается в том, что в табл. 2.3 в качестве равноправных фигурируют варианты, когда фазовый переход II рода может осуществляться вдоль линии фазовых переходов и в изолированных точках на p, T -диаграмме.

3. Собственные сегнетоэлектрики: аномалии физических свойств при фазовых переходах

3.1. Аномалии тепловых и электрических свойств (однокомпонентный параметр порядка)

Прежде чем переходить к анализу основных следствий теории фазовых переходов II рода для сегнетоэлектрических кристаллов, обсудим условия, при выполнении которых можно рассчитывать на то, что выводы теории будут носить количественный характер. Наиболее принципиальным вопросом является, по-видимому, следующий: допустимо ли вообще представление неравновесного термодинамического потенциала в виде ряда по степеням параметра порядка в точке $T = T_K$? Ответ на этот вопрос известен и состоит в том, что эта точка является особой точкой термодинамического потенциала, и коэффициенты разложения обращаются в этой точке в нуль или в бесконечность. Особую температурную зависимость имеет и величина $\Phi_0(p, T)$ — часть термодинамического потенциала, содержащая вклады всех степеней свободы кристалла, кроме η .

Таким образом, изложенная выше теория не является корректной в самой точке фазового перехода и некоторой ее окрестности. Однако, как будет показано ниже, эта окрестность для сегнетоэлектриков весьма мала и практически с трудом достижима в условиях реального физического эксперимента. Мы будем поэтому использовать разложение функции $\Phi(\eta)$ в ряд по η и вблизи T_K ; ранее проводилось также разложение в ряд по $T - T_K$ коэффициентов $A(p, T)$ и $B(p, T)$, и использовались лишь первые существенные члены. Ясно, что при отдалении от точки фазового перехода на температурный интервал порядка некоторой характерной температуры необходимо учитывать и другие члены разложения. Наиболее очевидной характерной температурой является T_K , поэтому заведомо можно считать, что принятые предположения о температурных зависимостях коэффициентов разложения верны лишь в области $(T - T_K) \ll T_K$. По существу, это ограничение возникает и в связи с возможностью разложения термодинамического потенциала в ряд по η , состоящий из разумно малого числа членов.

Мы можем, таким образом, рассчитывать на то, что выводы теории Ландау будут справедливы в определенной области температур, ограниченной как снизу (особенностью функции $\Phi(p, T, \eta)$ при $T = T_K$), так и сверху (возможными ограничениями, связанными с необходимостью учета большего числа членов разложения коэффициентов A и B по

степеням $T - T_K$ и большего числа членов разложения потенциала по η).

Для нахождения уравнений состояния, в том числе электрического, т. е. вида функции $P(E)$, нужно подставить в термодинамический потенциал (2.35) равновесное значение параметра порядка. Из (2.35) имеем

$$P_2 = -\frac{\partial \Phi}{\partial E_2} = a\eta_0, \quad (3.1)$$

$$\chi_{22}^{p,T} = \frac{\partial P_2}{\partial E_2} = a \frac{\partial \eta_0}{\partial E_2}. \quad (3.2)$$

Отметим, что, как следует из гл. 1, параметру порядка можно придать смысл определенного смещения иона в элементарной ячейке. Поэтому величину a можно интерпретировать как плотность эффективного ионного заряда. Равновесное значение параметров порядка определим минимизацией $\Phi(T, E_i, \eta)$ относительно η :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = \alpha(T - T_K)\eta_0 + \beta\eta_0^3 - aE_2 = 0. \quad (3.3)$$

Отсюда находим

$$\eta_0 = \eta_0(T - T_K, E_2). \quad (3.3a)$$

При $E_2 = 0$ (случай отсутствия внешнего электрического поля):

$$\eta_0 = \begin{cases} 0 & \text{при } T > T_K \\ \pm \left(-\frac{\alpha(T-T_K)}{\beta}\right)^{1/2} & \text{при } T < T_K \end{cases} \quad (3.4a)$$

$$\eta_0 = \begin{cases} 0 & \text{при } T > T_K \\ \pm \left(-\frac{\alpha(T-T_K)}{\beta}\right)^{1/2} & \text{при } T < T_K \end{cases} \quad (3.4b)$$

Устойчивое решение отвечает условию $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} > 0$; из уравнения (2.35) следует, что решение (3.4a) соответствует области температур $T > T_K$, т. е. симметричной фазе, а (3.4b) — условию $T < T_K$, т. е. несимметричной фазе. Используя далее уравнение (3.1), получаем, что равновесная спонтанная поляризация в отсутствие поля

$$P_{\text{сп}} = \begin{cases} 0 & \text{при } T > T_K, \\ \pm a \left(-\frac{\alpha(T-T_K)}{\beta}\right)^{1/2} & \text{при } T < T_K. \end{cases} \quad (3.5a)$$

$$P_{\text{сп}} = \begin{cases} 0 & \text{при } T > T_K, \\ \pm a \left(-\frac{\alpha(T-T_K)}{\beta}\right)^{1/2} & \text{при } T < T_K. \end{cases} \quad (3.5b)$$

Производную, входящую в уравнение (3.2), легко определить, используя уравнение (3.3). Дифференцируя уравнение (3.3) по E_2 , получаем

$$\frac{\partial \eta_0}{\partial E_2} = \frac{a}{\alpha(T - T_K) + 3\beta\eta_0} = \begin{cases} a/[\alpha(T - T_K)] & \text{при } T > T_K, \\ -a/[2\alpha(T - T_K)] & \text{при } T < T_K. \end{cases} \quad (3.6a)$$

$$\frac{\partial \eta_0}{\partial E_2} = \frac{a}{\alpha(T - T_K) + 3\beta\eta_0} = \begin{cases} a/[\alpha(T - T_K)] & \text{при } T > T_K, \\ -a/[2\alpha(T - T_K)] & \text{при } T < T_K. \end{cases} \quad (3.6b)$$

Подставляя (3.6) в (3.2), находим диэлектрическую проницаемость

$$\epsilon_{22}^{p,T} \approx 4\pi\chi_{22}^{p,T} = \begin{cases} 4\pi a^2/[\alpha(T - T_K)] & \text{при } T > T_K, \\ -2\pi a^2/[\alpha(T - T_K)] & \text{при } T < T_K. \end{cases} \quad (3.7a)$$

$$\epsilon_{22}^{p,T} \approx 4\pi\chi_{22}^{p,T} = \begin{cases} 4\pi a^2/[\alpha(T - T_K)] & \text{при } T > T_K, \\ -2\pi a^2/[\alpha(T - T_K)] & \text{при } T < T_K. \end{cases} \quad (3.7b)$$

Видно, что диэлектрическая проницаемость кристалла вдоль полярной оси $\epsilon_{22}^{p,T}$ зависит от температуры по закону Кюри — Вейсса; при $T > T_K$

$$\epsilon_{22}^{p,T} = \frac{C_{K-B}}{T - T_K},$$

$C_{K-B} = 4\pi a^2/\alpha$ — постоянная Кюри — Вейсса.

Описанная совокупность свойств сегнетоэлектрического кристалла вблизи T_K характерна для *собственных* (английский эквивалент — *proper*) сегнетоэлектриков.

Основным признаком последних является следующая из (3.1) пропорциональность между параметром порядка и компонентой вектора электрической поляризации.

Следствия феноменологической теории, касающиеся температурной зависимости $P_{сп}$ и $\epsilon_{22}^{p,T}$, подвергались тщательной экспериментальной проверке для ряда кристаллов; для ТГС, например, получены данные, свидетельствующие о точном выполнении закона Кюри — Вейсса как выше, так и ниже точки фазового перехода вплоть до ближайшей окрестности T_K , а также о справедливости соотношения $P_{сп} \sim (T_K - T)^{1/2}$ при $T < T_K$ (рис. 3.1 и 3.2).

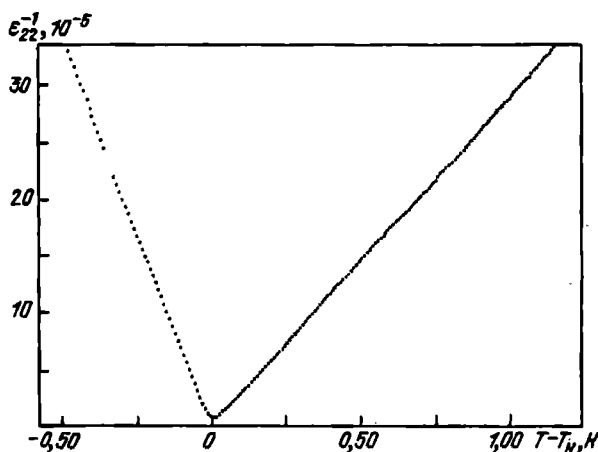


Рис. 3.1 Температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости вдоль полярной оси кристалла ТГС [3]

Видно, что наклоны зависимостей $\epsilon_{22}^{-1}(T)$ различны по обе стороны от T_K (как и следует из уравнений (3.7)), а угол наклона $\ln P_{сп} = f(\ln[T_K - T])$ вблизи T_K равен 0,5 — в соответствии с уравнением (3.56). Заметные отклонения от этой зависимости, начинающиеся при $(T_K - T) > 1K$, могут быть легко учтены при рассмотрении следующего члена разложения термодинамического потенциала по η .

Определим теперь изменение энтропии и теплоемкости кристалла в окрестности T_K . Для энтропии имеем

$$S = -(\partial\Phi/\partial T)_{p,E,\eta=\eta_0} = -\left(\frac{\partial\Phi_0}{\partial T}\right)_{p,E} - \frac{1}{2}\alpha\eta_0^2 =$$

$$= \begin{cases} -(\partial\Phi_0/\partial T)_{p,E} = S^0 & \text{при } T > T_K, \\ S^0 + \alpha^2(T - T_K)/(2\beta) & \text{при } T < T_K, \end{cases} \quad (3.8a)$$

$$(3.86)$$

где S^0 — энтропия симметричной фазы — непрерывным образом переходит в энтропию полярной фазы; отсутствие скачка энтропии — признак непрерывного фазового перехода II рода. Считаем, что кристалл помещен между обкладками конденсатора, которые замкнуты между собой (электрическое поле равно нулю).

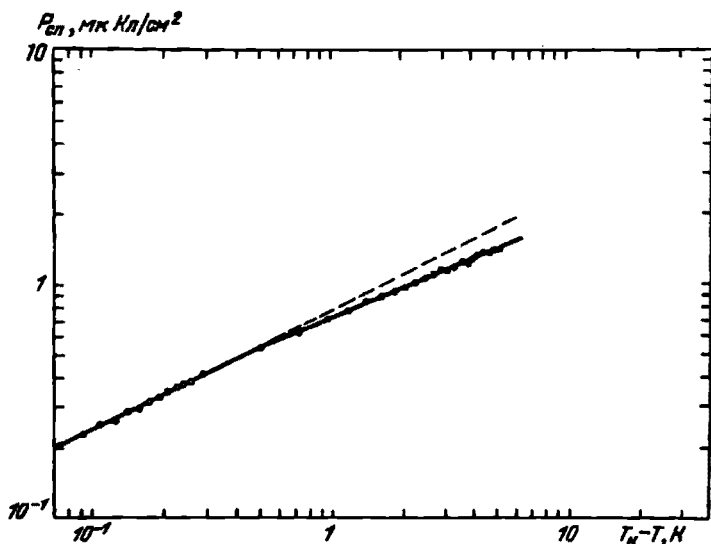


Рис. 3.2 Температурная зависимость спонтанной поляризации кристалла ТГС вблизи температуры фазового перехода в логарифмическом масштабе. Прямая линия имеет тангенс угла наклона, близкий к 0,5, что соответствует показателю степени в уравнении (3.56) [3]

Теплоемкость такого кристалла $C_{p,E} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,E}$, следовательно, равна

$$C_{p,E} = \begin{cases} T (\partial S^0 / \partial T)_{p,E} = C_{p,E}^0 & \text{при } T > T_K, \\ C_{p,E}^0 + \alpha^2 T / 2\beta & \text{при } T < T_K. \end{cases} \quad (3.9a)$$

$$(3.96)$$

В точке фазового перехода при $T = T_K$ теплоемкость при постоянном давлении и электрическом поле испытывает скачок на величину $\alpha^2 T / (2\beta)$. Сравнение уравнения (3.9) с экспериментом показывает (рис. 3.3), что теплоемкость кристалла ТГС действительно имеет скачкообразное изменение в точке перехода, постепенно уменьшаясь до “нормального” значения, соответствующего экстраполяции $C_{p,E}^0$ из параэлектрической фазы. При этом λ -образный характер аномалии теплоемкости в широком интервале температур и ее быстрый спад при удалении от T_K коррелирует с экспериментальной зависимостью $P_{\text{сп}}(T)$ (см. рис. 3.2).

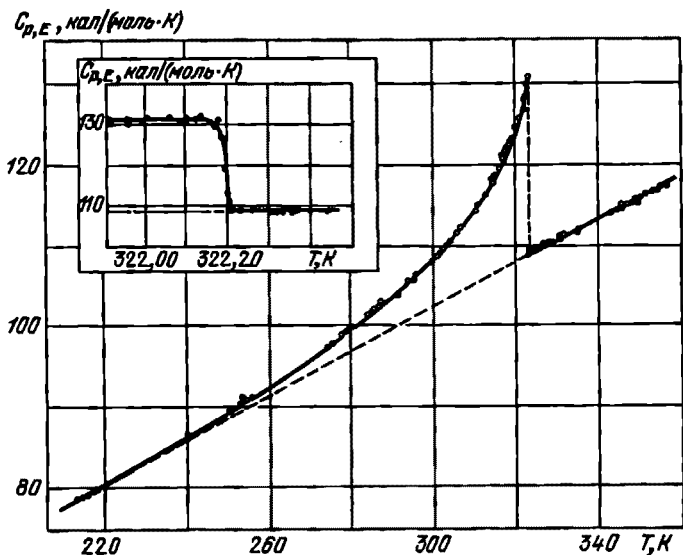


Рис. 3.3. Температурная зависимость теплоемкости кристалла ТГС в широком интервале температур и вблизи T_K (вставка) [4]

Легко видеть, что, поскольку все три определенных нами параметра $P_{\text{сп}}$, $\varepsilon_{22}^{p,E}$, $C_{p,E}$ выражаются через три постоянных коэффициента разложения термодинамического потенциала a , α , β , они не являются независимыми и связаны вблизи T_K соотношением

$$\frac{4\pi P_{\text{сп}}^2}{(T_K - T)/T} (C_{p,E} - C_{p,E}^0)^{-1} = 2C_{K-B}$$

В числителе левой части этого уравнения значение $P_{\text{сп}}$ берется при соответствующих значениях $(T_K - T)/T$, подставляемых в знаменатель.

Рассмотрим теперь температурную зависимость еще двух важных характеристик кристалла — коэффициента объемной сжимаемости $\zeta_{E,T} = 1/v(\partial^2 \Phi / \partial p^2)_{E,T}$ и объемного коэффициента теплового расширения

$K_E = -1/v(\partial^2\Phi/\partial p\partial T)_E$. Здесь v —объем кристалла.

Для этого выясним в явном виде зависимость Φ не только от температуры, но и от давления. Учтем, что вблизи точки перехода зависимость коэффициента A от температуры и давления может быть представлена в виде

$$A = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_p (T - T_K) + \left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_T (p - p_K) + \dots$$

Обозначив $(\partial A/\partial T)_p = \alpha_T$, $(\partial A/\partial p)_T = \alpha_p$ и учитывая, что p_K —это то давление, при котором температура перехода равна T_K , получаем, что объем кристалла

$$v = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_{E,T} = \begin{cases} (\partial \Phi_0/\partial p) = v_0 & \text{при } T > T_K, \\ v_0 + (2\alpha_p A/\beta) & \text{при } T < T_K. \end{cases} \quad (3.10a)$$

$$(3.10b)$$

Видно, что объем кристалла (как и его энтропия и спонтанная поляризация) — непрерывная функция температуры при $T = T_K$.

Дифференцируя далее объем по давлению и по температуре, определим, соответственно, коэффициенты объемной сжимаемости и теплового расширения:

$$\zeta_{E,T} = \begin{cases} (1/v)(\partial v_0/\partial p) = \zeta_{E,T}^0 & \text{при } T > T_K, \\ \zeta_{E,T}^0 + 1/v(\alpha_p^2/\beta) & \text{при } T < T_K. \end{cases} \quad (3.11a)$$

$$(3.11b)$$

$$K_E = \begin{cases} -(1/v)(\partial v_0/\partial T) = K_E^0 & \text{при } T > T_K, \\ K_E^0 - (1/v)(\alpha_p \alpha_T/\beta) & \text{при } T < T_K. \end{cases} \quad (3.12a)$$

$$(3.12b)$$

Видно, что оба коэффициента испытывают в точке фазового перехода скачок, подобный скачку теплоемкости (рис. 3.4 и 3.5). Может возникнуть вопрос в связи с зависимостью скачков от объема кристалла v . Следует, однако, иметь в виду, что термодинамический потенциал кристалла пропорционален объему, поэтому можно считать пропорциональными объему коэффициенты разложения потенциала α и β ; следовательно, скачки $\zeta_{E,T}$ и K_E от объема не зависят. Отметим также, что уравнения (3.11) и (3.12) описывают объемные эффекты, тогда как на рисунках показаны температурные зависимости определенных компонент тензора коэффициентов теплового расширения и матрицы коэффициентов упругой податливости. Более подробный учет анизотропии кристалла будет проведен в гл. 5.

Кривые на рисунках показывают характерное скачкообразное изменение в точке фазового перехода соответствующего параметра, сопровождающееся некоторыми дополнительными особенностями. Именно, в непосредственной окрестности точки T_K коэффициент линейного расширения и модуль упругой податливости испытывают аномальные изменения “сверх” предсказываемых излагаемой теорией. Эти изменения

связаны, по-видимому, с флуктуациями параметра порядка и возможной особенностью термодинамического потенциала, как функции T в точке $T = T_K$. Эти эффекты будут обсуждаться в гл.6.

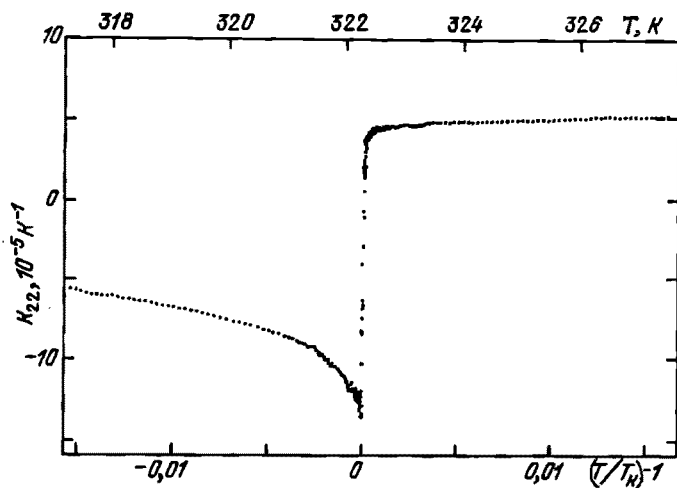


Рис. 3.4 Температурная зависимость коэффициента теплового расширения кристалла ТГС вдоль оси 2 в окрестности точки фазового перехода [5]

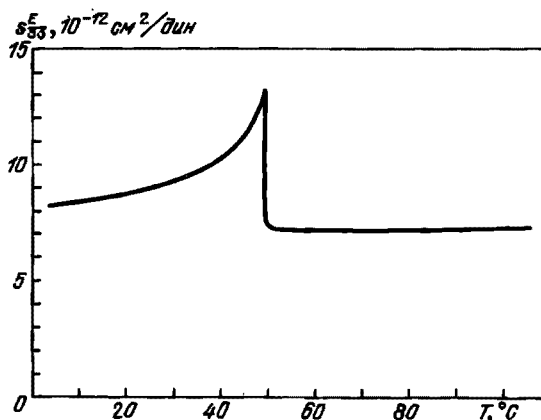


Рис. 3.5. Температурная зависимость упругой податливости s_{33}^E (продольное сжатие – растяжение вдоль оси z , перпендикулярной полярной оси 2) кристалла ТГС

Из уравнения (3.3а) следует, что равновесное значение параметра порядка и, следовательно, спонтанной поляризации, зависит от внешнего электрического поля. Кристалл, помещенный в конденсатор, разность

потенциалов между обкладками которого поддерживается постоянной и не равной нулю, не будет испытывать изменения симметрии при $T = T_K$; наложение внешнего поля приводит к поляризации кристалла уже в симметричной фазе и “размытию” фазового перехода.

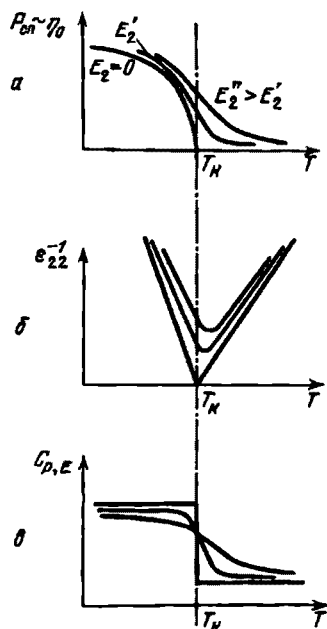


Рис. 3.6. Температурная зависимость спонтанной поляризации $P_{сп} \sim \eta$ (а), обратной диэлектрической проницаемости ϵ_{22}^{-1} (б) и теплоемкости $C_{p,E}$ (в) во внешнем электрическом поле $E_2 = 0$, E_2' , $E_2'' \neq 0$ ($E_2' > E_2'$)

$\eta_0(T - T_K, E_2)$ в уравнение (3.2), получим, учитывая уравнение (3.6), результат, приведенный на рис. 3.6б, а учитывая уравнения (3.8) и (3.9), — на рис. 3.6в.

С другой стороны, фиксируя температуру $T = T_K$, мы получаем из уравнения (3.3) зависимость равновесного значения параметра порядка и, следовательно, поляризации от электрического поля при заданной температуре.

В симметричной фазе ($T > T_K$) эта зависимость однозначна, но вблизи T_K существенно нелинейна (рис. 3.7). В несимметричной фазе ($T < T_K$) уравнение (3.3) имеет при не слишком больших E_2 три решения $\eta_{01}, \eta_{02}, \eta_{03}$ (рис. 3.7), из которых одно (η_{03}) соответствует тер-

Для анализа происходящих при этом изменений в температурных зависимостях термодинамических характеристик кристалла, зафиксируем значение E_2 в уравнении (3.3). Рассматривая E_2 как параметр, изобразим графически зависимость $\eta_0(T - T_K, E_2)$. Результат такого построения приведен на рис. 3.6а. Подставляя, далее, соответствующие значения

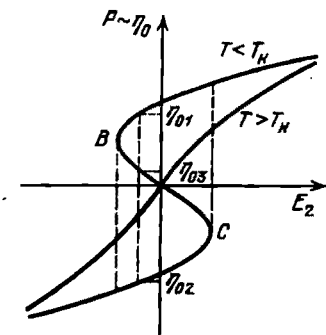


Рис. 3.7. Зависимость равновесного значения параметра порядка (спонтанной поляризации) от электрического поля (участок BC соответствует неустойчивым состояниям)

модинамически неустойчивым состояниям ($\partial^2 \Phi / \partial \eta^2 < 0$, линия BC) и не реализуется, а из двух других равновесным является то, которое соответствует меньшему значению термодинамического потенциала, т. е. абсолютному его минимуму.

При достаточно быстрых (по сравнению с характерным временем релаксации термодинамической системы) изменениях электрического поля кристалла может “задерживаться” в состоянии со значением параметра порядка, соответствующим не абсолютному, а относительному минимуму Φ (рис. 3.8). При этом возникают характерные для сегнетоэлектрической фазы гистерезисные явления (см. рис. 1.28). В реальных кристаллах процесс изменения направления спонтанной поляризации внешним электрическим полем осуществляется не одновременно во всем объеме кристалла, а зарождением и разрастанием областей с “благоприятным” (по отношению к электрическому полю) направлением вектора $P_{\text{сп}}$. Сама возможность переполяризации в достижимых на эксперименте полях фактически связана с наличием фазового перехода в этих веществах. Действительно, вблизи T_K потенциальный барьер, разделяющий состояния с различными направлениями поляризации, мал и может быть устранен уже сравнительно небольшим электрическим полем.

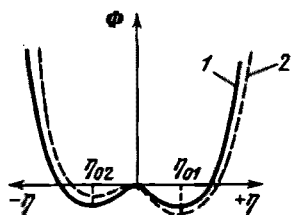


Рис. 3.8. Зависимость термодинамического потенциала от параметра порядка в несимметричной фазе в отсутствие внешнего электрического поля (1) и при $E \neq 0$ (2)

Подчеркнем еще раз, что приведенное выше рассмотрение свойств сегнетоэлектрических кристаллов относится к температурной области, достаточно близкой к T_K . Если же ставится задача описания свойств кристалла в более широком температурном интервале, необходимо учитывать дополнительные члены как в разложении термодинамического потенциала по η , так и в разложении коэффициентов при различных степенях η по $T - T_K$. Это зачастую и делается при описании экспериментальных данных. Учитывают, например, член $-\frac{1}{2}\chi_0 E_2^2$ в уравнении (2.35). Поляризация кристалла тогда будет определяться формулой $P_2 = a\eta_0 + \chi_0 E_2$, второй член справа в которой отражает то обстоятельство, что возможен вклад в поляризацию не только параметра порядка, но и других степеней свободы. При этом достигается более точное описание эксперимента, однако это нельзя рассматривать как уточнение теории. Действительно, как следует из уравнений (3.3) и (3.6), $\eta \sim E_2 / (T - T_K)$, и поэтому относительный вклад этого второго члена уменьшается по мере приближения к T_K . Но такой же порядок малости по $T - T_K$ имеют члены, возникающие при учете температурной зависимости коэффициента a , второго члена в разложении A по $T - T_K$ и т. д. Таким образом, учет члена, пропорционального E_2^2 , и

неучет других членов, имеющих тот же порядок малости, в общем случае является некорректным и должен рассматриваться как превышение точности теории. Вместе с тем важность сравнения порядков малости различных членов обычно не подчеркивается. Убедимся, что в приведенном выше рассмотрении в термодинамическом потенциале учтены все члены одного порядка малости по $T - T_K$. Действительно, $A, \eta_0^2 \sim |T - T_K|$; следовательно, члены $A\eta_0^2$ и $B\eta_0^4$ имеют один порядок величины и пропорциональны $|T - T_K|^2$. Член же, пропорциональный η_0^6 , будет иметь более высокий порядок малости.

3.2. Аномалии электрических свойств (многокомпонентный параметр порядка)

Остановимся теперь на диэлектрических аномалиях при сегнетоэлектрических фазовых переходах, описываемых многокомпонентным параметром порядка. Ограничим рассмотрение случаем, когда спонтанная поляризация возникает в плоскости, перпендикулярной оси 4 в кристалле, имеющем симметрию $4/m\bar{3}m$ (см. гл. 2). Как было показано, при этом возможно возникновение двух фаз симметрии $mm2$. Для описания диэлектрических свойств введем в термодинамический потенциал (2.39) смешанный инвариант $a(\eta_1 E_1 + \eta_2 E_2)$, учитывающий то обстоятельство, что компоненты параметра порядка обладают трансформационными свойствами такими же, как соответствующие компоненты электрического поля. Таким образом, выражение для термодинамического потенциала принимает следующий вид:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}\alpha(T - T_K)(\eta_1^2 + \eta_2^2) + \frac{1}{4}\beta_1(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + \frac{1}{2}\beta_2\eta_1^2\eta_2^2 - a(\eta_1 E_1 + \eta_2 E_2). \quad (3.13)$$

Равновесные значения компонент параметра порядка определяются теперь уравнениями:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta_1} = \alpha(T - T_K)\eta_{01} + \beta_1\eta_{01}(\eta_{01}^2 + \eta_{02}^2) + \beta_2\eta_{01}\eta_{02}^2 - aE_1 = 0, \quad (3.14a)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta_2} = \alpha(T - T_K)\eta_{02} + \beta_1\eta_{02}(\eta_{01}^2 + \eta_{02}^2) + \beta_2\eta_{01}^2\eta_{02} - aE_2 = 0. \quad (3.14b)$$

Компоненты тензора диэлектрической восприимчивости $\chi_{11}, \chi_{22}, \chi_{12}$ можно рассчитать по аналогии со случаем однокомпонентного параметра порядка

$$\chi_{ij} = \frac{\partial P_i}{\partial E_j}, \quad (3.15)$$

$$\chi_{11} = \frac{\partial P_1}{\partial E_1} + \frac{\partial P_1}{\partial \eta_1} \frac{\partial \eta_1}{\partial E_1} + \frac{\partial P_1}{\partial \eta_2} \frac{\partial \eta_2}{\partial E_1}, \quad (3.15a)$$

$$\chi_{22} = \frac{\partial P_2}{\partial E_2} + \frac{\partial P_2}{\partial \eta_1} \frac{\partial \eta_1}{\partial E_2} + \frac{\partial P_2}{\partial \eta_2} \frac{\partial \eta_2}{\partial E_2}, \quad (3.156)$$

$$\chi_{12} = \frac{\partial P_1}{\partial E_2} + \frac{\partial P_1}{\partial \eta_1} \frac{\partial \eta_1}{\partial E_2} + \frac{\partial P_1}{\partial \eta_2} \frac{\partial \eta_2}{\partial E_2}. \quad (3.15в)$$

Поскольку

$$P_1 = -\frac{\partial \Phi}{\partial E_1} = a\eta_1, \quad P_2 = -\frac{\partial \Phi}{\partial E_2} = a\eta_2, \quad (3.16)$$

получаем

$$\chi_{11} = a \frac{\partial \eta_{01}}{\partial E_1}, \quad \chi_{22} = a \frac{\partial \eta_{02}}{\partial E_2}, \quad \chi_{12} = a \frac{\partial \eta_{01}}{\partial E_2}. \quad (3.17)$$

Используя уравнение (3.14), вычисляем частные производные в (3.17):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta_{01}}{\partial E_1} = a [& \alpha(T - T_K) + \beta_1(3\eta_{02}^2 + \eta_{01}^2) + \beta_2\eta_{01}^2] \times \\ & \times \{ [\alpha(T - T_K) + \beta_1(3\eta_{01}^2 + \eta_{02}^2) + \beta_2\eta_{02}^2] \times \\ & \times [\alpha(T - T_K) + \beta_1(3\eta_{02}^2 + \eta_{01}^2) + \beta_2\eta_{01}^2] - \\ & - 4\eta_{01}^2\eta_{02}^2(\beta_1 + \beta_2)^2 \}^{-1}. \end{aligned} \quad (3.18a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta_{02}}{\partial E_2} = a [& \alpha(T - T_K) + \beta_1(3\eta_{01}^2 + \eta_{02}^2) + \beta_2\eta_{02}^2] \times \\ & \times \{ [\alpha(T - T_K) + \beta_1(3\eta_{01}^2 + \eta_{02}^2) + \beta_2\eta_{02}^2] \times \\ & \times [\alpha(T - T_K) + \beta_1(3\eta_{02}^2 + \eta_{01}^2) + \beta_2\eta_{01}^2] - \\ & - 4\eta_{01}^2\eta_{02}^2(\beta_1 + \beta_2)^2 \}^{-1}. \end{aligned} \quad (3.18б)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta_{01}}{\partial E_2} = 2a\eta_{01}\eta_{02}(\beta_1 + \beta_2) \{ & [\alpha(T - T_K) + \beta_1(3\eta_{01}^2 + \eta_{02}^2) + \\ & + \beta_2\eta_{02}^2] [\alpha(T - T_K) + \beta_1(3\eta_{02}^2 + \eta_{01}^2) + \beta_2\eta_{01}^2] - \\ & - 4\eta_{01}^2\eta_{02}^2(\beta_1 + \beta_2)^2 \}^{-1}. \end{aligned} \quad (3.18в)$$

Обозначим знаменатель в (3.18) через Δ , тогда для компонент тензора диэлектрической проницаемости имеем

$$\varepsilon_{11} = 4\pi a^2 [\alpha(T - T_K) + \beta_1(3\eta_{02}^2 + \eta_{01}^2) + \beta_2\eta_{01}^2] / \Delta, \quad (3.19a)$$

$$\varepsilon_{22} = 4\pi a^2 [\alpha(T - T_K) + \beta_1(3\eta_{01}^2 + \eta_{02}^2) + \beta_2\eta_{02}^2] / \Delta, \quad (3.196)$$

$$\varepsilon_{12} = -4\pi a^2 \eta_{01} \eta_{02} (\beta_1 + \beta_2) / \Delta. \quad (3.19в)$$

Ясно, что в симметричной фазе ($T > T_K$) $\eta_{01} = \eta_{02} = 0$ и, следовательно, $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}$, $\varepsilon_{12} = 0$; диэлектрическая проницаемость изотропна в плоскости, перпендикулярной оси 4, изменяясь при $T \rightarrow T_K$ по закону Кюри — Вейсса:

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \frac{4\pi a^2}{\alpha(T - T_K)}. \quad (3.20)$$

Как отмечалось в гл. 2, в рассмотренном случае возможны две несимметричные сегнетоэлектрические фазы: фаза I, для которой $\eta_{01} = 0$, $\eta_{02}^2 = -\alpha(T - T_K)/\beta_1$ (либо $\eta_{02} = 0$, $\eta_{01}^2 = -\alpha(T - T_K)/\beta_1$), и фаза II — $\eta_{01}^2 = \eta_{02}^2 = -\alpha(T - T_K)/(2\beta_1 + \beta_2)$.

Рассмотрим, как изменяются диэлектрические свойства кристалла при переходе в фазу I; допустим, что реализуется решение

$$\eta_{01} = 0, \quad \eta_{02}^2 = -\alpha(T - T_K)/\beta_1. \quad (3.21)$$

Подставляя (3.21) в (3.19), получаем для диэлектрической проницаемости при $E_2 \rightarrow 0$

$$\varepsilon_{11} = \frac{4\pi a^2}{\alpha(T - T_K) + \beta_1(3\eta_{01}^2 + \eta_{02}^2) + \beta_2\eta_{02}^2} = -\frac{4\pi a^2 \beta_1 / \beta_2}{\alpha(T - T_K)}, \quad (3.22a)$$

$$\varepsilon_{22} = \frac{4\pi a^2}{\alpha(T - T_K) + \beta_1(\eta_{01}^2 + 3\eta_{02}^2) + \beta_2\eta_{02}^2} = -\frac{2\pi a^2}{\alpha(T - T_K)}, \quad (3.22б)$$

$$\varepsilon_{12} = 0. \quad (3.22в)$$

Видно прежде всего, что $\varepsilon_{11} \neq \varepsilon_{22}$, т. е. возникает анизотропия диэлектрической проницаемости, связанная с понижением симметрии кристалла. При этом диэлектрические проницаемости как вдоль направления спонтанной поляризации, так и в направлении, перпендикулярном спонтанной поляризации, увеличиваются по закону Кюри — Вейсса при $T \rightarrow T_K$, но с разными константами.

При переходе в фазу II ($\eta_{01}^2 = \eta_{02}^2 = \eta_0^2$) и компоненты тензора диэлектрической проницаемости имеют следующий вид:

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = 4\pi a^2 [\alpha(T - T_K) + \eta_0^2(4\beta_1 + \beta_2)] / \Delta, \quad (3.23a)$$

$$\varepsilon_{12} = -4\pi a^2 \eta_0^2 (\beta_1 + \beta_2) / \Delta. \quad (3.23б)$$

Таким образом, оси выбранной системы координат, естественной для тетрагонального кристалла, уже не являются главными осями тензора

диэлектрической проницаемости в рассматриваемом случае: понижение симметрии в группу $mm2$ теперь связано с поворотом главных осей тензора на угол $\theta = \pi/4$ по отношению к исходной системе координат. Переход к системе координат, связанной с главными осями тензора, можно осуществить поворотом координатной системы вокруг оси 4, положение которой не изменяется при фазовом переходе. Угол поворота определяется как

$$\operatorname{tg}(2\theta) = 2\varepsilon_{12}/(\varepsilon_{22} - \varepsilon_{11}). \quad (3.24)$$

Поскольку в фазе II $\varepsilon_{22} = \varepsilon_{11}$, имеем $\operatorname{tg}(2\theta) = \infty$ и $\theta = \pi/4$.

Анализ диэлектрических свойств для случая трехкомпонентного параметра порядка осуществляется совершенно аналогично рассмотренному случаю, но с другим термодинамическим потенциалом:

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_0 + \alpha(T - T_K)(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) + \frac{1}{4}\beta_1(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2)^2 + \\ + \frac{1}{2}\beta_2(\eta_1^2\eta_2^2 + \eta_1^2\eta_3^2 + \eta_2^2\eta_3^2) - \alpha(\eta_1 E_1 + \eta_2 E_2 + \eta_3 E_3). \end{aligned} \quad (3.25)$$

Потенциал (3.25) может быть использован для описания диэлектрических аномалий при сегнетоэлектрических переходах из фазы с симметрией $m3m$. Как уже отмечалось, такую симметрию имеют кристаллы BaTiO_3 . Конкретный анализ диэлектрических свойств этих кристаллов несколько усложняется в связи с тем, что переход из кубической в несимметричную тетрагональную фазу является переходом I рода, близким к переходам II рода.

3.3. Фазовые переходы I рода, близкие к переходам II рода

Эксперимент показывает, что подавляющее число известных сегнетоэлектрических фазовых превращений сопровождается скачком параметра порядка в точке фазового перехода, хотя иногда и относительно небольшим (по сравнению с максимально возможным для данного соединения значением) (рис. 3.9). Род фазового перехода в кристалле зависит, вообще говоря, от внешних условий. В ряде кристаллов при изменении гидростатического давления фазовый переход, сопровождающийся скачком спонтанной поляризации в точке фазового перехода, может непрерывным образом изменять свои параметры, приобретая признаки, характерные для фазовых переходов II рода. Аналогичное изменение характера фазового превращения может происходить также при изоморфных замещениях ионов с сохранением структуры и симметрии фаз. В гл.1 уже отмечалось, что фазовые переходы I рода, которые сопровождаются относительно небольшим скачком параметра порядка при $T = T_K$ и из-

менением симметрии из группы в подгруппу, можно выделить в специальный класс *переходов I рода, близких к переходам II рода*. Их описание может быть проведено в рамках теории Ландау, но с учетом членов более высокого порядка по параметру порядка в разложении термодинамического потенциала.

На $p - T$ - диаграмме кривая фазовых переходов II рода $A(p, T) = 0$, разделяющая фазы разной симметрии, может в некоторой точке p^*, T^* перейти в кривую фазовых переходов I рода; ниже мы покажем, что это произойдет, если коэффициент $B(p, T)$ при η^4 изменит знак. Точку, координаты которой на $p - T$ - диаграмме определяются уравнениями

$$A(p^*, T^*) = 0 \quad B(p^*, T^*) = 0 \quad (3.26)$$

будем далее называть трикритической точкой*).

Покажем, что если в разложении $\Phi(p, T, \eta)$ коэффициент при члене четвертого порядка $B(p, T) < 0$, то фазовый переход является переходом I рода, т.е. параметр порядка возникает в точке перехода скачком и появляется температурный гистерезис фазового перехода.

В случае, если $B(p, T) < 0$, для устойчивости кристалла при достаточно больших η необходимо учесть в выражении (2.30) член разложения $C(p, T)\eta^6$, выражение (2.33) приобретает при этом вид

$$\Phi(p, T, \eta) = \Phi_0(p, T) + \frac{1}{2}\alpha(T - T_K)\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 + \frac{1}{6}\gamma\eta^6, \quad (3.27)$$

где $\gamma = 6C$; здесь $\alpha, \gamma > 0$, $\beta < 0$.

Равновесное значение параметра порядка находим, как и ранее, из условия

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = \eta_0 [\alpha(T - T_K) + \beta\eta_0^2 + \gamma\eta_0^4] = 0, \quad (3.28)$$

* В литературе используются также термины "критическая точка Кюри" и "критическая точка переходов I рода".

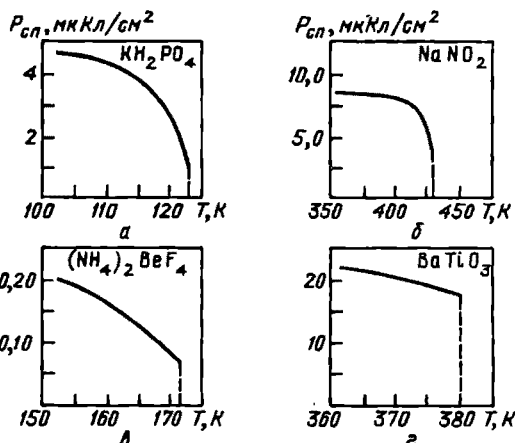


Рис. 3.9. Температурные зависимости спонтанной поляризации для ряда кристаллов, показывающие скачкообразное изменение параметра порядка в точке фазового перехода

в несимметричной фазе:

$$\eta_0^2 = \frac{-\beta \pm \sqrt{\beta^2 - 4\alpha(T - T_K)\gamma}}{2\gamma} = -\frac{\beta}{2\gamma} \left\{ 1 \mp \left[1 - \frac{4\alpha(T - T_K)\gamma}{\beta^2} \right]^{1/2} \right\}. \quad (3.29)$$

Видно, что при $\beta < 0$ все пять корней уравнения (3.28) в некотором температурном интервале являются действительными. Сверху этот температурный интервал ограничен температурой, которая определяется из условия равенства нулю подкоренного выражения в уравнении (3.29). При этой температуре

$$4\alpha\gamma(T_K^* - T_K)/\beta^2 = 1, \quad (3.30)$$

т.е. $T_K^* = T_K + \beta^2/4\alpha\gamma > T_K$.

При температуре $T < T_K$ уравнение (3.29) имеет только три корня.

Рассмотрим теперь подробнее, как изменяется вид термодинамического потенциала при изменении температуры.

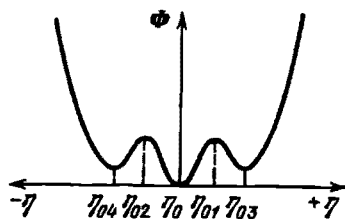


Рис. 3.10. Зависимость термодинамического потенциала от параметра порядка в области температур, где уравнение (3.28) имеет пять действительных корней

Если кристалл находится в симметричной фазе, зависимость $\Phi(\eta)$ при $T > T_K^*$ имеет единственный минимум — при $\eta = 0$. При $T = T_K^*$ на этой зависимости появляются точки перегиба и затем при дальнейшем охлаждении появляются минимумы (рис. 3.10). Однако кристалл может оставаться в симметричной фазе до тех пор, пока не исчезнет минимум при $\eta = 0$ — это произойдет при температуре $T = T_K$, при которой состояние с $\eta = 0$ станет неустойчивым, и кристалл скачком перейдет в состояние со значением параметра порядка $\eta_0^2(T_K) = -\beta/\gamma$.

Таким образом, температура T_K соответствует границе температурной области, где может существовать симметричная фаза. Наоборот, если происходит нагревание кристалла, находящегося в несимметричной фазе, эта фаза может существовать вплоть до температуры T_K^* . (Значение параметра порядка при этой температуре $\eta_0^2 = -\beta/2\gamma$.) Разность $T_K^* - T_K$ определяет максимально возможный температурный гистерезис фазового перехода I рода (рис. 3.11)*. В термодинамике точкой фазового перехода считается температура T_0 , при которой выполняется условие

$$\Phi(\eta = 0) = \Phi(\eta = \eta_{03}, \eta_{04})$$

* Отметим, что в реальных кристаллах температур T_K и T_K^* никогда не достигаются даже при значительных скоростях изменения температуры: экспериментально наблюдаемый гистерезис всегда меньше теоретического, поскольку зарождение новой фазы происходит на дефектах и поверхностях кристалла.

В реальных условиях эксперимента (не вполне равновесные условия) точка фазового перехода I рода может быть определена с точностью до значения температурного гистерезиса.

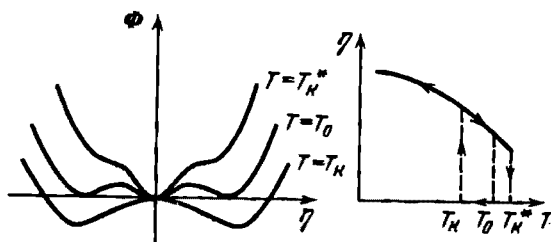


Рис. 3.11. Зависимость термодинамического потенциала от параметра порядка и параметра порядка от температуры в области фазового перехода первого рода, близкого ко второму роду

Очевидно, что с приближением к трикритической точке температурный гистерезис фазового перехода уменьшается до нуля:

$$\frac{T_K^* - T_K}{T_K} = \frac{\beta^2}{4\alpha\gamma T_K} \rightarrow 0 \quad \text{при } \beta \rightarrow 0.$$

В *трикритической точке* неопределенность в положении температуры фазового перехода исчезает, а зависимость $\eta_0(T)$ становится непрерывной. В точке сегнетоэлектрического фазового перехода I рода диэлектрическая проницаемость кристалла не обращается в бесконечность, но, следуя в симметричной фазе закону Кюри – Вейсса, скачком уменьшается при переходе в полярную фазу. Действительно, в этом случае по аналогии с уравнением (3.6) имеем для диэлектрической проницаемости вдоль полярной оси:

$$\epsilon_{22}^{p,T} = 4\pi\chi_{22}^{p,T} = 4\pi a \frac{\partial \eta_0}{\partial E_2}, \quad (3.31)$$

$$\frac{\partial \eta_0}{\partial E_2} = \frac{a}{\alpha(T - T_K) + 3\beta\eta_0^2 + 5\gamma\eta_0^4}. \quad (3.32)$$

Поэтому в симметричной фазе, где $\eta_0 = 0$

$$\epsilon_{22}^{p,T} = \frac{4\pi a^2}{\alpha(T - T_K)}. \quad (3.33)$$

Поскольку температура T_K при переходе I рода практически никогда не достигается, при некоторой температуре $T > T_K$ происходит

“срыв” в несимметричную фазу, сопровождающийся резким уменьшением $\epsilon_{22}^{p,T} (\eta_0^2 \sim -\beta/\gamma)$ (рис. 3.12).

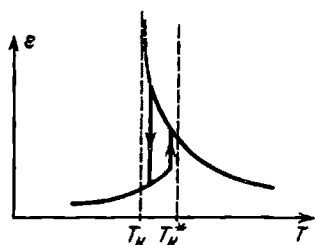


Рис. 3.12. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости при сегнетоэлектрическом фазовом переходе первого рода, близком ко второму роду

Аналогичный срыв, но в противоположную сторону, происходит при нагревании при температуре несколько ниже, чем T_K^* .

Именно так зависит от температуры диэлектрическая проницаемость, например, кристаллов BaTiO_3 вблизи перехода из кубической фазы в тетрагональную (см. рис.1.19).

Для полного анализа диэлектрических свойств кристаллов в несимметричных фазах необходимо учесть в термодинамическом потенциале инварианты шестой степени:

$$(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2)^3, \quad (3.34a)$$

$$\eta_1^4(\eta_2^2 + \eta_3^2) + \eta_2^4(\eta_1^2 + \eta_3^2) + \eta_3^4(\eta_1^2 + \eta_2^2), \quad (3.34б)$$

$$\eta_1^2 \eta_2^2 \eta_3^2. \quad (3.34в)$$

Это усложнение не носит, однако, принципиального характера: важнейшие особенности диэлектрических свойств кристаллов BaTiO_3 как при фазовом переходе из кубической фазы в тетрагональную, так и при переходах между несимметричными фазами описываются феноменологической теорией.

3.4. Трикритическая точка

В трикритической точке, как уже отмечалось, признаки фазового перехода I рода исчезают, но непрерывный фазовый переход этого типа имеет некоторые особенности, отличающие его от обычного фазового превращения II рода. Если двигаться к трикритической точке вдоль линии $B(p, T) = 0$, из условия $\partial\Phi/\partial\eta = 0$ получаем

$$\alpha(T - T_K) + \gamma\eta_0^4 = 0,$$

т. е.

$$\eta_0 = \pm [-\alpha(T - T_K)/\gamma]^{1/4}. \quad (3.35)$$

Уменьшение параметра порядка при приближении к точке T_K по закону $(T_K - T)^{1/4}$ приводит к сильной температурной зависимости теплоемкости в несимметричной фазе: из (3.27) имеем для энтропии при $T < T_K$

$$S = S^0 + \alpha^{3/2}(T_K - T)^{1/2} / (2\gamma^{1/2}), \quad (3.36)$$

откуда для теплоемкости получаем

$$C_{p,E} = C_{p,E}^0 + \frac{\alpha^{3/2}T}{4\gamma^{1/2}}(T_K - T)^{-1/2}. \quad (3.37)$$

Такой температурной зависимости с большой степенью точности следует теплоемкость кристаллов KN_2PO_4 в полярной фазе (рис. 3.13) не слишком близко к точке фазового перехода. Истинная трикритическая точка в этом кристалле достигается при давлении около 2 кбар; при нормальном давлении в точке перехода выделяется небольшая скрытая теплота.

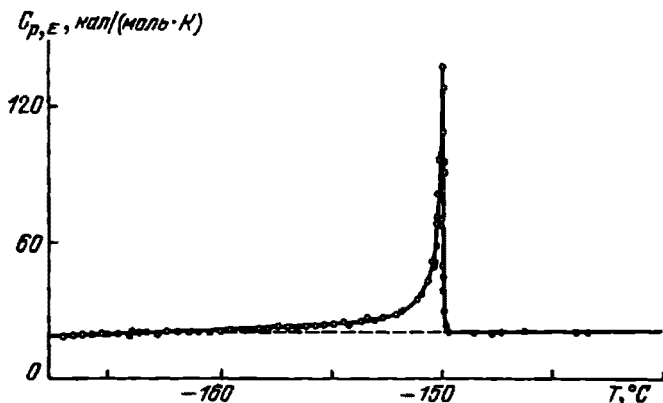


Рис. 3.13. Температурная зависимость теплоемкости кристалла KN_2PO_4 [6]

На рис. 3.14 показано, как изменяется длина кристалла KN_2PO_4 вдоль полярной оси при различных давлениях. Видно, что скачки объема кристалла и температурный гистерезис фазового перехода уменьшаются с ростом давления и исчезают в трикритической точке.

Существование трикритической точки в настоящее время надежно установлено для ряда сегнетоэлектрических кристаллов (KN_2PO_4 , SbSI и др.); можно полагать, что нахождение трикритических точек для других сегнетоэлектрических кристаллов с фазовыми переходами I рода, близкими к переходам II рода, связано не с принципиальными, а с экспериментальными трудностями, например, необходимостью получения весьма высоких либо отрицательных давлений.

Остановимся на происхождении термина “трикритическая точка”. Известно, что критической точкой на $p - T$ - диаграмме принято называть точку, в которой оканчивается кривая фазовых переходов I рода;

при наличии критической точки между любыми двумя состояниями вещества может быть произведен непрерывный переход — без расслоения на фазы (круглая стрелка на рис. 3.15). Естественно, что для фаз, различающихся своей симметрией, критическая точка существовать не может, поскольку невоз-

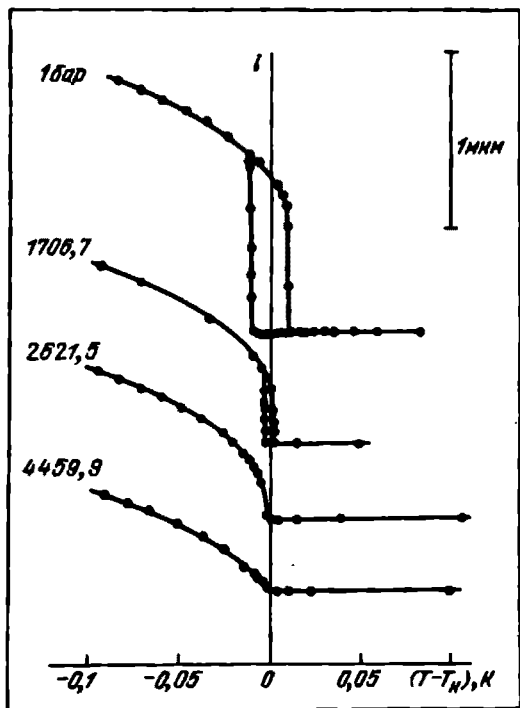


Рис. 3.14. Зависимость длины кристалла K_2HPO_4 от температуры в области фазового перехода при различных гидростатических давлениях [7]

можно представить себе “постепенное” появление того или иного элемента симметрии. Однако для фаз, различие между которыми имеет чисто количественный характер, например для жидкой и газообразной фаз, различающихся только плотностью, критическая точка существует; на рис. 3.16 в плоскости $p-v$ изображены изотермы жидкости и газа; при $T = T_1 < T_{кр}$ на изотермах имеются участки, соответствующие метастабильной перегретой жидкости и переохлажденному пару; изотермы прерываются в точках c и d , в которых $\partial p / \partial v = 0$, и нарушаются условия термодинамической устойчивости. Если переохлажденный пар при $T = T_2 < T_{кр}$ удастся довести до точки d , система скачком перейдет в жидкое состояние; наоборот, если перегретая жидкость окажется в точке c , произойдет скачкообразный переход в газообразное состояние. При равновесном изменении состояния фазовому переходу будет отвечать ли-

чающихся своей симметрией, критическая точка существовать не может, поскольку невоз-

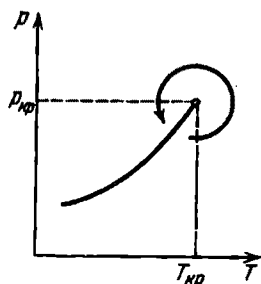


Рис. 3.15. Критическая точка на кривой фазовых равновесий I рода на $p-T$ - диаграмме. Стрелкой показана возможная последовательность состояний, обеспечивающая непрерывный (без скачков) переход из газообразного в жидкое состояние

ния ab , соответствующая расслоению на две фазы. В критической точке скачок объема при переходе жидкость — газ исчезает, и переход осуществляется непрерывным образом.

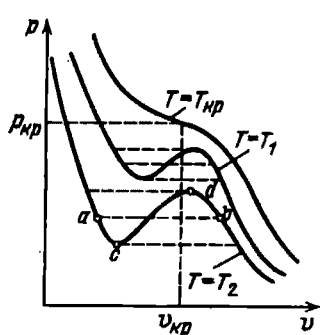


Рис. 3.16. Изоثرмы давление — объем для системы жидкость — газ при $T = T_{кр}$, $T = T_1 < T_{кр}$ и $T = T_2$, $T_2 < T_1$

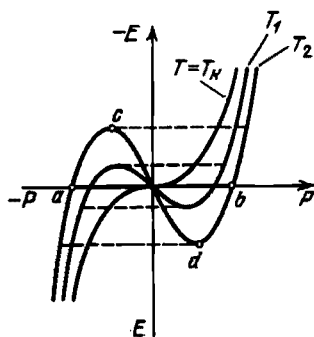


Рис. 3.17. Изоثرмы электрическое поле — поляризация для сегнетоэлектрического кристалла с фазовым переходом II рода при $T = T_{кр}$, $T = T_1 < T_{кр}$ и $T = T_2$, $T_2 < T_1$

Легко усмотреть формальную аналогию между этой картиной постепенного превращения фазового перехода I рода в непрерывный в критической точке в системе жидкость — газ и явлениями, которые происходят в сегнетоэлектрическом кристалле в несимметричной фазе при наложении электрического поля (рис. 3.17). В данном случае мы можем рассматривать в качестве двух фаз состояния кристалла с противоположно ориентированными векторами спонтанной поляризации. При $E = 0$ в равновесных условиях кристалл разбит на области с различным направлением вектора P , что является аналогией двухфазному состоянию; “фазовому переходу” из состояния “поляризация вверх” ($+P_{сп}$) в состояние “поляризация вниз” ($-P_{сп}$) будет отвечать линия ab на рис. 3.17. По мере приближения к точке фазового перехода II рода $T_{кр}$ отрезок ab уменьшается (ср. с рис. 3.16), а в самой точке $T = T_{кр}$ обращается в нуль. Можно сказать, что в этой точке исчезает различие между “фазами”, а точка сегнетоэлектрического фазового перехода II рода является критической точкой на фазовой диаграмме $E - T$ (рис. 3.18, ср. с рис. 3.15). Обход критической точки по траектории, показанной круглой стрелкой, позволяет избежать скачкообразного изменения поляризации (пересечения линии AB) в процессе перехода от состояния $-P_{сп}$ при температуре T_0 к состоянию $+P_{сп}$.

По существу, диаграмма, изображенная на рис. 3.18, есть проекция на плоскость $E - T$ кривой фазовых переходов II рода в фазовом пространстве $E - p - T$, изображенной на рис. 3.19, при некотором фиксированном

рованном давлении p .

Рассмотрим теперь, как изменится эта диаграмма в случае, если на кривой фазовых переходов имеется точка, где коэффициент $\beta(p, T)$ изменяет знак, так что линия фазовых переходов II рода непрерывным образом переходит в кривую фазового равновесия I рода. Для этого нужно рассмотреть, как влияет электрическое поле на фазовый переход I рода.

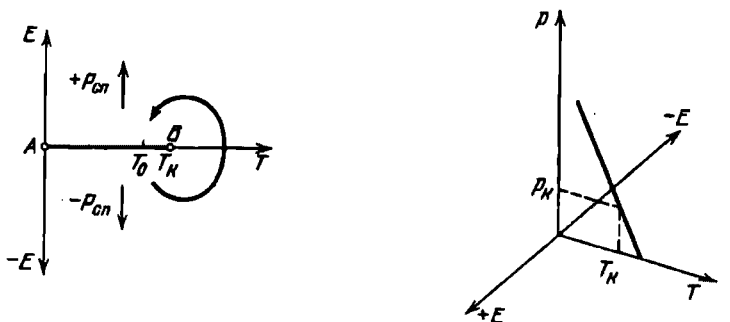


Рис. 3.18. Критическая точка доменной переориентации в сегнетоэлектрике на $E - T$ - диаграмме. Стрелкой показана последовательность состояний, обеспечивающая непрерывный переход из фазы, поляризованной в "отрицательном" направлении, в фазу, поляризованную в "положительном" направлении

Рис. 3.19. Трехмерная фазовая диаграмма $E - p - T$ для кристалла, имеющего линию фазовых переходов II рода

Зависимость равновесной спонтанной поляризации от температуры при различных электрических полях представлена на рис. 3.20; положительные и отрицательные значения $P_{\text{сп}}$ соответствуют доменам разной ориентации. Видно, что в электрическом поле уменьшается скачок спонтанной поляризации в точке фазового перехода. При некотором критическом значении поля $E_{\text{кр}}$ скачок поляризации исчезает, и в полях, больших $E_{\text{кр}}$, изменение поляризации и прочих термодинамических параметров кристалла в функции температуры происходит непрерывным образом. В поле $E = E_{\text{кр}}$ существует температура, при которой $dP/dT \rightarrow \infty$. При этой температуре и теплоемкость кристалла $C_{p,E} \rightarrow \infty$. Точка $(E_{\text{кр}}, T_{\text{кр}})$ на $E - T$ - диаграмме является электрическим аналогом критической точки.

Таким образом, в пространстве $E - p - T$, помимо линии фазовых переходов I рода, будут существовать две линии *электрических критических точек*, отвечающих разным знакам $E_{\text{кр}}$; эти линии выделены на рис. 3.21 и сходятся в трикритической точке. С другой стороны, к этой точке подходит линия фазовых переходов II рода, которая, как мы отмечали ранее, также является линией критических точек. Следовательно,

в трикритической точке сходятся три линии критических точек, что и поясняет ее название.

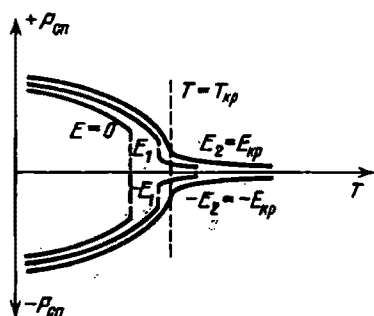


Рис. 3.20. Температурная зависимость спонтанной поляризации при сегнетоэлектрическом фазовом переходе I рода в электрическом поле $E = 0$, E_1 , $E_2 \neq 0$; $E_2 > E_1 > E$; поле E_2 соответствует электрической критической точке. Верхняя и нижняя части рисунка соответствуют полям разного знака

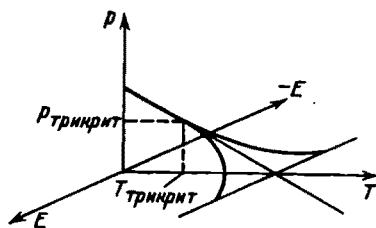


Рис. 3.21. Фазовая диаграмма $E - p - T$ для кристалла, имеющего трикритическую точку

В заключение отметим, что, как правило, сегнетоэлектрические фазовые переходы – I и II рода – оказываются близкими к трикритической точке. Как мы выяснили, с точки зрения, опирающейся на разложение термодинамического потенциала в ряд по степеням параметра порядка, это означает, что величина $\beta^2/4\alpha\gamma$, характеризующая для переходов I рода величину температурного гистерезиса, а для переходов II рода – область температур, где $\eta_0^2 \sim (T_K - T)$, мала по сравнению с T_K . В результате все термодинамические величины, испытывающие скачкообразное изменение при $T = T_K$ в несимметричной фазе оказываются зависящими от температуры (см. рис. 3.3). Так, для теплоемкости имеем

$$C_{p,E} = \frac{1}{2} \alpha T \frac{\partial \eta_0^2}{\partial T}, \quad (3.38)$$

где η_0^2 определяется (3.29). Дифференцируя по температуре, получаем вблизи температуры фазового перехода

$$C_{p,E} = C_0 + \frac{\alpha^2 T}{2\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma(T - T_K)}}. \quad (3.39)$$

Из последнего уравнения легко получить предельные случаи: уравнение (3.96) при $\gamma = 0$ и уравнение (3.37) при $\beta = 0$; кроме того, его

удобно использовать для определения коэффициентов разложения термодинамического потенциала из калориметрических данных, представив их в виде

$$\left(\frac{C_{p,E} - C^0}{T}\right)^{-2} = \left(\frac{C_{p,E} - C^0}{T}\right)^{-2}_{T=T_K} - \frac{16\gamma}{\alpha^3}(T - T_K). \quad (3.40)$$

Первый член справа в этом уравнении — обратный квадрат скачка теплоемкости в точке фазового перехода (см. (3.86)); имеющиеся экспериментальные данные подтверждают наличие области температур, в которой величина $((C_{p,E} - C^0)/T)^{-2}$ линейно зависит от $T - T_K$. Ясно, что для определения коэффициента α необходимо использовать данные диэлектрических измерений — постоянную Кюри — Вейсса.

4. Диэлектрические аномалии при структурных несегнетоэлектрических и несобственных сегнетоэлектрических фазовых переходах

4.1. Несегнетоэлектрические фазовые переходы: диэлектрические аномалии

Как показано в предыдущей главе, теория Ландау дает возможность успешно объяснить аномалии основных термодинамических величин для сегнетоэлектрических кристаллов при фазовых переходах II и I рода, близких к переходам II рода. Конкретизируя эту теорию для случая сегнетоэлектриков, мы полагали, что параметр порядка обладает теми же трансформационными свойствами, что и компонента вектора электрического поля; следствием этого явилась пропорциональность равновесного значения параметра порядка электрической поляризации кристалла. Однако возможно существование сегнетоэлектрических фазовых переходов, при которых такая пропорциональность не имеет места.

Действительно, мы называем фазовый переход сегнетоэлектрическим, если в несимметричной фазе появляется спонтанная поляризация. Но из этого еще не следует, что она пропорциональна параметру порядка — при фазовом переходе может возникнуть целый ряд “параметров”, свойства симметрии которых не описывают в полной мере тех изменений симметрии, которые происходят в точке фазового перехода. Например, в кристаллах BaTiO_3 при переходе из кубической фазы в тетрагональную возникает (помимо спонтанной поляризации) и спонтанная деформация. Однако параметр фазового перехода пропорционален именно поляризации кристалла, а не его деформации: если просто деформировать кубическую фазу, получится тетрагональная фаза симметрии $4/m\bar{m}m$, а не $4mm$, которую имеет тетрагональная фаза BaTiO_3 . Мы говорим, что спонтанная деформация возникает в титанате бария как следствие спонтанной поляризации, являясь эффектом второго порядка (компоненты тензора деформации u_{ij} и вектора поляризации P_k связаны соотношениями типа $u_{ij} \sim P_k^2$ (см. гл. 5)).

Естественно, что и спонтанная поляризация может возникнуть в кристалле как эффект второго порядка, сопровождая более сложное измене-

ние кристаллической структуры вещества. В этом случае параметр перехода не будет величиной, пропорциональной поляризации: если поляризовать в нужном направлении исходную фазу кристалла, то получится фаза иной, более высокой симметрии, чем та, которая возникает при фазовом переходе. Другими словами, переход осуществляется не в высшую полярную подгруппу группы симметрии исходной симметричной фазы.

Сегнетоэлектрические фазовые переходы, для которых параметр порядка пропорционален не поляризации, а другой физической величине, имеющей другие трансформационные свойства, называются *несобственными сегнетоэлектрическими фазовыми переходами*, а вещества с такими переходами называют *несобственными сегнетоэлектриками*.

Несобственные сегнетоэлектрики по ряду физических свойств отличаются от обычных собственных, рассмотренных ранее. К таким кристаллам относится $Gd_2(MoO_4)_3$ — молибдат гадолиния. Их характерной особенностью является прежде всего весьма слабое изменение диэлектрической проницаемости вблизи точки фазового перехода и необычная ее температурная зависимость, а также малая спонтанная поляризация (рис. 4.1); во всех известных несобственных сегнетоэлектриках наблюдается кратное изменение объема элементарной ячейки при переходе в несимметричную фазу^{*)}.

Все эти характерные особенности могут быть проанализированы в рамках теории Ландау; кроме того, эта теория дает также возможность описания диэлектрических аномалий и при несегнетоэлектрических структурных фазовых переходах в кристаллах.

Ниже мы обсудим общий подход к рассмотрению диэлектрических аномалий.

Мы уже отмечали, что в феноменологической теории конкретный физический смысл параметра порядка не имеет значения, существенны лишь его трансформационные свойства, т. е. то, каким образом он преобразуется под действием операций симметрии симметричной фазы. Эти

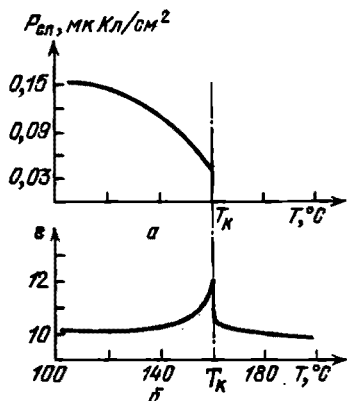


Рис. 4.1. Температурная зависимость спонтанной поляризации (а) и диэлектрической проницаемости (б) кристалла $Gd_2(MoO_4)_3$ вдоль полярной оси [8]. Изменение пространственной симметрии $D_{2d}^3(\bar{P}42m) \rightarrow C_{2v}^8(Pba2)$

^{*)} С теоретической точки зрения возможны несобственные фазовые переходы без изменения числа атомов в элементарной ячейке; например, при изменении симметрии $6m2 \rightarrow 2$ (параметр ячейки — аксиальный вектор в плоскости базиса) фазовый переход сопровождается вторичным эффектом электрической поляризации вдоль оси 2. Однако экспериментально такие примеры до сих пор не наблюдались.

трансформационные свойства определяют вид перекрестных членов параметр порядка — электрическое поле в термодинамическом потенциале. Вид этих членов и определяет характер аномалий. Случай, когда параметр порядка преобразуется как компонента вектора, и в термодинамическом потенциале имеется член ηE_i , уже был рассмотрен выше; этот случай обычных или собственных сегнетоэлектриков.

Нас теперь будут интересовать, следовательно, перекрестные члены вида $\eta^2 E_i$, $\eta E_i E_j$, $\eta^2 E_i E_j$. Установим, при каких условиях они допустимы в термодинамическом потенциале. Так, члены типа $\eta^2 E_i$ допустимы только в случае, если кристаллографическая группа симметричной фазы соответствует одному из пьезоэлектрических классов, оставляя при всех преобразованиях инвариантной компоненту вектора E_i ; нас не интересует этот случай, когда вещество спонтанно поляризовано уже в симметричной фазе. Члены типа $\eta E_i E_j$ отличны от нуля лишь при определенных трансформационных свойствах параметра порядка η , а именно, необходимо, чтобы параметр η преобразовывался как произведение компонент вектора.

Члены типа $\eta^2 E_i E_j$ присутствуют в термодинамическом потенциале в любом случае, так как величина η^2 всегда инвариант (η может переходить только в η или $-\eta$), а из величин типа $E_i E_j$ можно всегда составить инвариантную комбинацию; для тетрагонального кристалла, например, перекрестные члены имеют вид $\eta^2 (E_1^2 + E_2^2)$ для поля, лежащего в плоскости, перпендикулярной оси 4 и $\eta^2 E_3^2$ для поля, направленного вдоль нее. Рассмотрим подробнее этот последний случай. Параметр η может иметь при этом любой физический смысл, т.е. характеризует любой не-сегнетоэлектрический фазовый переход. Термодинамический потенциал будет иметь следующий вид:

$$\Phi(p, T, \eta) = \Phi_0(p, T) + \frac{1}{2}\alpha(T - T_K)\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 - \frac{1}{2}a\eta^2 E_3^2 - \frac{1}{2}\chi_{33}^0 E_3^2, \quad (4.1)$$

где учтен также квадратичный по полю инвариант E_3^2 . Легко видеть, что в отличие от случая, рассмотренного в гл. 3, здесь этот инвариант является членом того же порядка малости, что и первый смешанный инвариант $\eta^2 E_3^2$: дело в том, что коэффициент пропорциональности между η и E_3 остается конечным при $T \rightarrow T_K$.

Равновесное значение параметра порядка определяется условием

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = \eta_0 [\alpha(T - T_K) + \beta\eta_0^2 - a\eta_0 E_3^2] = 0, \quad (4.2)$$

а поляризация

$$P_3 = -\frac{\partial \Phi}{\partial E_3} = (a\eta_0^2 + \chi_{33}^0) E_3. \quad (4.3)$$

В рассматриваемом случае поляризация вдоль оси z отлична от нуля, только если в этом же направлении приложено внешнее электрическое

поле; это и означает, что фазовый переход, сопровождающийся появлением параметра порядка

$$\eta_0^2 = [\alpha(T - T_K) - aE_3^2] / \beta, \quad (4.4)$$

не является сегнетоэлектрическим. Пример такого искажения кристаллической решетки приведен на рис. 4.2. Орторомбический кристалл

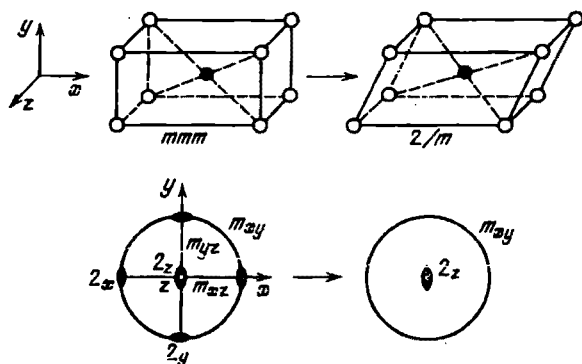


Рис. 4.2. Схематическое изображение искажения кристаллической решетки с изменением симметрии $mmm \rightarrow 2/m$, описываемое термодинамическим потенциалом типа (4.1)

симметрии mmm испытывает в точке фазового перехода искажение, при котором происходит однородная сдвиговая деформация всего кристалла и каждой элементарной ячейки вокруг оси z ; при этом исчезают все элементы симметрии, кроме оси 2 вдоль z , перпендикулярной ей плоскости симметрии и центра инверсии. Очевидно, что в этом случае параметр порядка по своим трансформационным свойствам совпадает с соответствующей компонентой тензора деформации u_6 ; составим таблицу преобразований величин u_6 и E_3 под действием элементов симметрии группы mmm (табл. 4.1).

Таблица 4.1

mmm	1	2_x	2_y	2_z	m_{xy}	m_{xz}	m_{yz}	$\bar{1}$
$\eta \sim u_6$	η	$-\eta$	$-\eta$	η	η	$-\eta$	$-\eta$	η
E_3	E_3	$-E_3$	$-E_3$	E_3	$-E_3$	E_3	E_3	$-E_3$

Видно, что инвариантной является только комбинация $\eta^2 E_3^2$, которая и учтена в потенциале (4.1).

Проанализируем аномалии диэлектрических свойств кристалла при таких фазовых переходах. Из (4.3) имеем

$$\epsilon_{33} = 4\pi \frac{\partial P_3}{\partial E_3} = 4\pi a \eta_0^2 + \epsilon_{33}^0, \quad \epsilon_{33}^0 = 4\pi \chi_{33}^0. \quad (4.5)$$

Поскольку $\eta_0^2 = -\alpha(T - T_K)/\beta$ ($E_3 \sim 0$) при $T < T_K$, имеем

$$\epsilon_{33} = \begin{cases} \epsilon_{33}^0 & \text{при } T > T_K, \\ \epsilon_{33}^0 - 4\pi a \alpha (T - T_K) / \beta & \text{при } T < T_K. \end{cases} \quad (4.6a)$$

$$(4.6b)$$

В точке несегнетоэлектрического фазового перехода II рода диэлектрическая проницаемость, как видно из уравнений (4.6), испытывает излом (рис. 4.3).

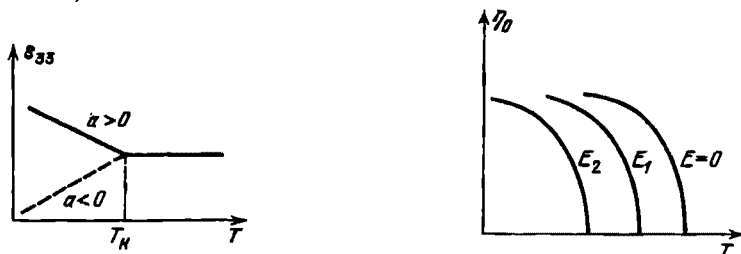


Рис. 4.3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости при несегнетоэлектрическом фазовом переходе II рода, описываемом однокомпонентным параметром порядка

Рис. 4.4. Температурная зависимость параметра порядка при фазовом переходе несегнетоэлектрического типа при различных значениях внешнего электрического поля ($\alpha > 0$) $E_1, E_2 \neq 0$; $E_2 > E_1$

Из уравнения (4.4) следует также, что электрическое поле может смещать точку фазового перехода:

$$\eta_0^2 = -\alpha(T - T'_K)/\beta, \quad \text{где} \quad T'_K = T_K + \frac{a}{\alpha} E_3^2.$$

Существенно, что в этом случае под действием электрического поля зависимость $\eta_0(T)$ смещается как целое (рис. 4.4). Направление смещения зависит от знака постоянной a . В случае фазового перехода I рода, когда параметр порядка испытывает скачок, скачкообразно изменяется и диэлектрическая проницаемость. Из уравнения (4.5) и (3.29) следует, что при $\alpha < 0$ температурная зависимость диэлектрической проницаемости имеет вид, представленный на рис. 4.5. Поскольку при $\alpha < 0$ температура перехода понижается с увеличением поля, при наложении достаточно большого электрического поля в несимметричной фазе вблизи точки перехода можно ожидать, что температура перехода в конце концов

совпадает с температурой, при которой прикладывается поле, а поляризация, индуцированная полем, скачком возрастает: произойдет индуцированный электрическим полем фазовый переход I рода. Зависимость поляризации от электрического поля в несимметричной фазе будет иметь вид двойных петель гистерезиса (рис. 4.6). Ясно, что по мере удаления от точки фазового перехода лепестки петли сдвигаются в сторону все больших электрических полей. Гистерезисный характер зависимости $P(E)$ имеет, очевидно, ту же природу, что и температурный гистерезис точки фазового перехода.

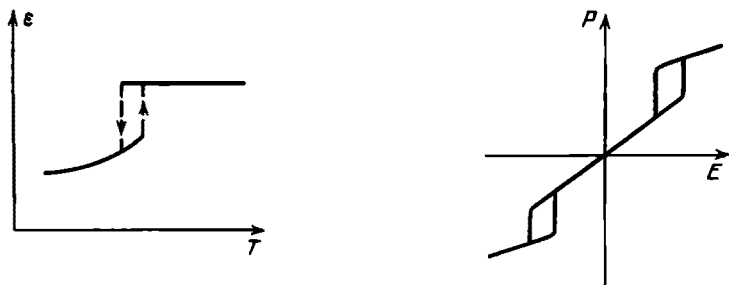


Рис. 4.5. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости вблизи точки несегнетоэлектрического фазового перехода I рода, близкого к переходам II рода

Рис. 4.6. Зависимость поляризации от электрического поля в несимметричной фазе для несегнетоэлектрического фазового перехода I рода, близкого к переходам II рода

Аномалия ϵ и наличие двойной петли гистерезиса в зависимости $P(E)$ в несимметричной фазе считаются иногда признаком определенной группы веществ, которые называют *антисегнетоэлектриками*. Часто эти особенности связывают с характером перестройки структуры при фазовом переходе, с так называемым “антиполярным” упорядочением (см. рис. 1.6). Из нашего рассмотрения следует, что при феноменологическом подходе характерные аномалии ϵ и двойные петли гистерезиса в несимметричной фазе получаются без привлечения представлений о какой-то структурной специфике вещества, достаточно лишь предположение об определенном знаке одной из констант термодинамического потенциала.

Следует иметь в виду, что имеются примеры кристаллов, которые обладают следующими интересными свойствами: при переходе из симметричной фазы в несимметричную диэлектрическая проницаемость ведет себя как в случае собственных сегнетоэлектриков, т.е. подчиняется закону Кюри – Вейсса. В несимметричной фазе, которая может быть и центросимметричной, приложение сравнительно небольших внешних электрических полей вызывает скачкообразное увеличение электрической поляризации, свидетельствующее об индуцированном полем фазовом переходе в новую фазу, отличающуюся по структуре и свойствам от

обеих фаз, реализующихся в отсутствие электрического поля. При этом появление и исчезновение новой фазы происходит при различных значениях электрического поля, так что зависимость $P(E)$ имеет вид двойной петли гистерезиса, подобной изображенной на рис. 4.6.

Естественно предположить, что свойства, подобные вышеизложенным, могут быть связаны с тем, что термодинамический потенциал несимметричной фазы лишь ненамного меньше потенциала сегнетоэлектрической фазы; в электрическом поле, когда оно оказывается больше некоторого

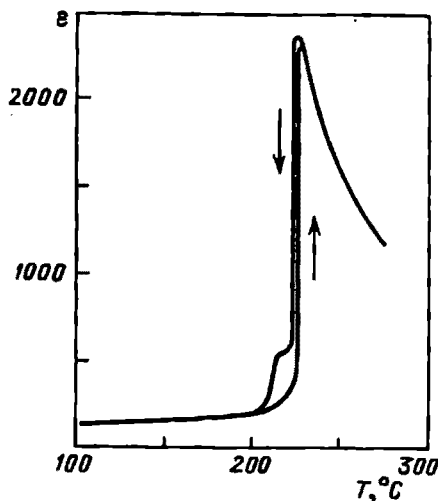


Рис. 4.7. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристалла PbZrO_3 ($T_K = 230\text{K}$) [9]

Типичным примером кристаллов, проявляющим такие свойства, является цирконат свинца PbZrO_3 , проекция структуры которого изображена на рис. 1.20. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости цирконата свинца показана на рис. 4.7, а зависимость поляризации от электрического поля — на рис. 4.8. Видно, что аномальные двойные петли гистерезиса имеют тенденцию к насыщению, как это происходит и в случае нормальных петель для собственных сегнетоэлектриков.

Последовательность фазовых переходов в кристалле цирконата свинца может быть качественно понятна, если предположить, что зависимости удельных термодинамических потенциалов всех трех фаз имеют вид, изображенный на рис. 4.9. Видно, что в отсутствие электрического поля ($E = 0$) при понижении температуры реализуется последовательность фаз $1 \rightarrow 2$. При $E > E_{кр}$ в некоторой окрестности T_K удельный тер-

критического значения, сегнетоэлектрическое состояние становится более устойчивым, чем исходное несимметричное. Происходящий при этом фазовый переход I рода связан со скачкообразным изменением поляризации кристалла.

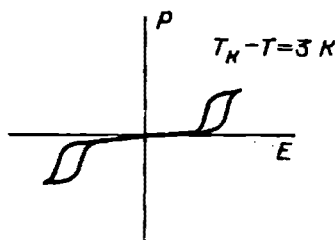


Рис. 4.8. Зависимость поляризации кристалла от электрического поля для кристалла PbZrO_3 в несимметричной фазе [9]

модинамический потенциал сегнетоэлектрической фазы оказывается наименьшим и, соответственно, эта фаза — устойчивой. Последовательность фаз в поле — $1 \rightarrow 3$.

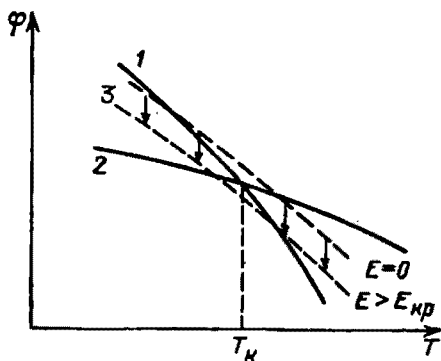


Рис. 4.9. Схематическое изображение удельных термодинамических потенциалов симметричной (1), неполярной несимметричной (2) и сегнетоэлектрической (3) фаз кристалла PbZrO_3 . Штриховой линией показан потенциал сегнетоэлектрической фазы, который понижается электрическим полем

Отметим, что термин “антисегнетоэлектрик” часто соотносят именно с описанной экспериментальной ситуацией, которая характерна для кристаллов PbZrO_3 и включает хорошо выраженную аномалию диэлектрической проницаемости, которая подобно сегнетоэлектрикам описывается законом Кюри – Вейсса; двойные петли гистерезиса для зависимости $P(E)$ в несимметричной фазе; наличие сверхструктуры в несимметричной фазе.

4.2. Несобственные сегнетоэлектрические фазовые переходы: диэлектрические аномалии

Перейдем теперь к анализу свойств *несобственных* сегнетоэлектриков. Ясно, что для описания сегнетоэлектриков, в том числе и несобственных, необходимо, чтобы в термодинамическом потенциале имелся перекрестный член параметр порядка — электрическое поле, линейный по электрическому полю. Во всех других случаях поляризация пропорциональна какой-либо степени электрического поля и обращается в нуль, как только это поле устраняется.

Из всех рассмотренных вариантов с однокомпонентным параметром порядка ни один не удовлетворяет этому требованию (кроме не интересующего нас здесь случая собственного сегнетоэлектрика). Следовательно, несобственное сегнетоэлектричество возможно только, когда фазовый переход описывается многокомпонентным параметром порядка.

Остановимся на случае, когда фазовый переход описывается параметром порядка, имеющим две компоненты η_1 и η_2 . Инвариант, линейный по электрическому полю, существует в том случае, когда какая-нибудь комбинация η_1 и η_2 (например, $\eta_1\eta_2$, $\eta_1^2 - \eta_2^2$, $\eta_1\eta_2^2$ и т. д.) имеет в неполярной симметричной фазе такие же трансформационные свойства, как и одна из компонент вектора электрического поля (например, E_3).

Рассмотрение свойств несобственных сегнетоэлектриков будем проводить на конкретном примере фазового перехода II рода с изменением симметрии $2/m \rightarrow m$ и удвоением объема элементарной ячейки, так что изменение пространственной группы (рис. 4.10) имеет вид

$$C_{2h}^5(P2_1/c) \rightarrow C_s^2(P_c). \quad (4.7)$$

Появляющийся при рассмотрении таких фазовых переходов новый момент, который имеет принципиальное значение, состоит в том, что параметр фазового перехода может быть многокомпонентной величиной не только при фазовых переходах из достаточно симметричных фаз, но также и при переходах в моноклинных и ромбических кристаллах, но связанных с изменением числа атомов в элементарной ячейке. Покажем это на примере фазового перехода с изменением симметрии (4.7).

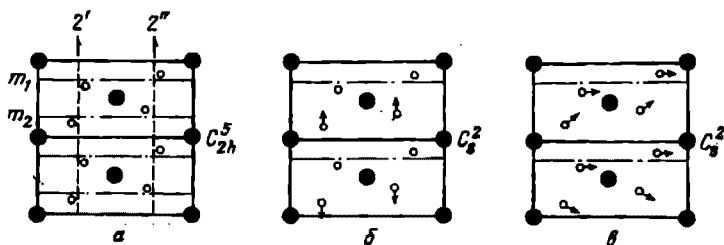


Рис. 4.10. Схематическое изображение искажения элементарной ячейки несобственного сегнетоэлектрика при фазовом переходе с изменением симметрии $C_{2h}^5(P2_1/c) \rightarrow C_s^2(P_c)$ (стрелками показаны направления смещений атомов): исходная симметричная фаза ($\eta = 0$), пространственная группа C_{2h}^5 (а); искаженная структура ($\eta \neq 0$) симметрии C_s^2 (исчезла одна плоскость скользящего отражения, трансляция a_1 вдоль оси 2 удвоилась) (б); несимметричная фаза, дополнительно искаженная однородным смещением атомов одной из подрешеток параллельно плоскости симметрии (та же группа пространственной симметрии C_s^2) (в)

На рис. 4.10а представлено схематическое изображение элементарной ячейки симметрии C_{2h}^5 и ее искажение, описываемое параметром порядка, пропорциональным смещениям атомов (рис. 4.10б). При $\eta \neq 0$ исчезает часть плоскостей скользящего отражения (через одну) и винтовые оси второго порядка; объем элементарной ячейки удваивается, симметрия понижается до C_s^2 . Отметим, что приложение электрического поля вдоль оси x , лежащей в плоскости симметрии, приведет к дополнительному искажению структуры, не сопровождающемуся, однако, изменением симметрии нашей модели (рис. 4.10в).

Рассмотрим трансформационные свойства параметра порядка. Компонентами параметра порядка η_1 и η_2 в данном случае будут смещения

вдоль винтовых осей, соответственно, верхней и нижней пар атомов в каждой элементарной ячейке (рис. 4.11). Поскольку при переходе меняется число атомов в элементарной ячейке, т. е. происходит удвоение параметра элементарной ячейки, нам нужно рассматривать уже не точечную, а пространственную группу симметрии симметричной фазы. Известно,

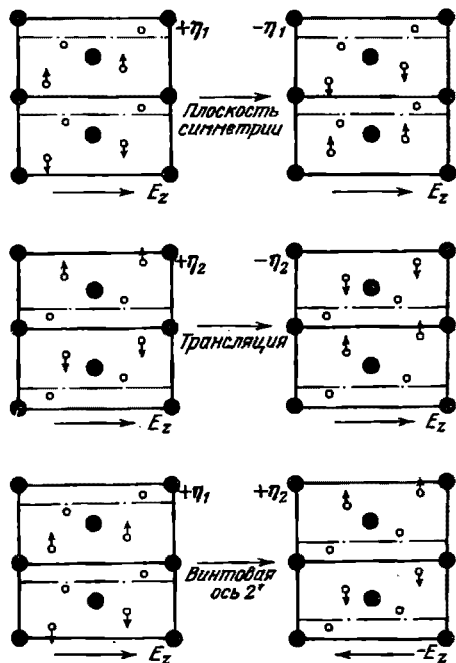


Рис. 4.11. Преобразование компонент параметра порядка при действии на них операций симметрии группы C_{2h}^5 , утрачиваемых при переходе в группу C_2^5

что в состав пространственной группы наряду с поворотами и отражениями в качестве операций симметрии входят трансляции, а также комбинации (произведение) поворотов и отражений с трансляциями. Отметим, что при рассматриваемом фазовом переходе, как видно из рис. 4.10, трансляция на вектор $\mathbf{a}_1$ ($T_{\mathbf{a}_1}$) перестает быть элементом симметрии в несимметричной фазе, а трансляция на удвоенные периоды остается. Сказанное справедливо для всех, соответственно, нечетных и четных по $\mathbf{a}_1$ переносов; мы можем поэтому не учитывать в составе пространственной группы всех четных трансляций вдоль $\mathbf{a}_1$, считая их эквивалентными тождественному преобразованию $\bar{1}$, а все нечетные трансляции представлять одним элементом $T_{\mathbf{a}_1}$ (считая, в силу сказанного, что $T_{\mathbf{a}_1} \cdot T_{\mathbf{a}_1} = 1$). В итоге, вместо имеющей бесконечное количество элементов

симметрии пространственной группы, мы будем иметь дело с конечной группой, образованной перемножением следующих элементов: поворота вокруг винтовой оси $T_{\mathbf{a}_1/2} \cdot 2 = 2', 2''$, отражения и переноса в плоскости скольжения $T_{\mathbf{a}_2/2} \cdot m = m_1, m_2$, трансляции $T_{\mathbf{a}_1}$. Результат действия этих преобразований (и их произведений) на компоненты параметра порядка легко определить геометрически (рис. 4.11). В результате получим табл. 4.2, из которой легко усмотреть, что комбинация $\eta_1^2 - \eta_2^2$ преобразуется, как компонента электрического поля E_z , и поэтому термодинамический

потенциал кристалла имеет вид

$$\Phi(p, T, \eta_1, \eta_2, E_3) = \Phi_0(p, T) + \frac{1}{2}\alpha(T - T_K)(\eta_1^2 + \eta_2^2) +$$

$$+ \boxed{\text{инварианты 4-ой степени}} - a(\eta_1^2 - \eta_2^2)E_3 - \frac{1}{2}\chi_{33}^0 E_3^2. \quad (4.8)$$

Т а б л и ц а 4.2

$P2_1/c$	1	m	$2', 2''$	Ta_1	$\bar{1}$
η_1	η_1	$-\eta_1$	η_2	$-\eta_1$	$-\eta_2$
η_2	η_2	η_2	η_1	$-\eta_2$	$-\eta_1$
E_3	E_3	E_3	$-E_3$	E_3	$-E_3$

В гл. 2 было показано, что термодинамический потенциал подобного вида (при $E_3 = 0$) описывает фазовые переходы в следующие несимметричные фазы:

$$1) \eta_{01}^2 \neq 0, \quad \eta_{02} = 0 \quad \text{либо} \quad \eta_{01} = 0, \quad \eta_{02}^2 \neq 0; \quad (4.9a)$$

$$2) \eta_{01}^2 = \eta_{02}^2 \neq 0. \quad (4.9b)$$

Равновесная поляризация кристалла

$$P_3 = -\frac{\partial \Phi}{\partial E_3} = a(\eta_{01}^2 - \eta_{02}^2) + \chi_{33}^0 E_3. \quad (4.10)$$

Таким образом, только первая несимметричная фаза является сегнетоэлектрической. При этом, если, как обычно,

$$\eta_{01} \sim (T_K - T)^{1/2},$$

спонтанная поляризация

$$P_{\text{сп}} \sim \eta_{01}^2 - \eta_{02}^2 \sim T_K - T \quad (4.11)$$

(рис. 4.12a).

Необычная линейная зависимость спонтанной поляризации от температуры может служить признаком несобственного сегнетоэлектрического фазового перехода II рода. Чтобы проанализировать температурную за-

висимость диэлектрической проницаемости вблизи точки фазового перехода из симметричной в сегнетоэлектрическую фазу, рассмотрим только

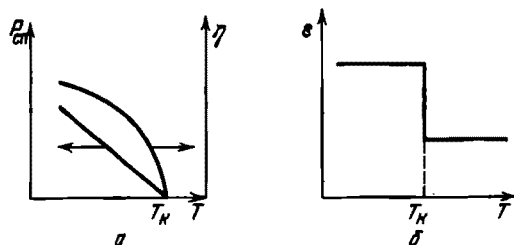


Рис. 4.12. Температурная зависимость параметра порядка, спонтанной поляризации (а) и диэлектрической проницаемости (б) в области фазового перехода II рода в несобственном сегнетоэлектрике

случай $\eta_{01} \neq 0$, $\eta_{02} = 0$ и термодинамический потенциал

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}\alpha(T - T_K) + \frac{1}{4}\beta\eta^4 - a\eta^2 E_3 - \frac{1}{2}\chi_{33}^0 E_3^2. \quad (4.12)$$

Уравнение, определяющее равновесное значение параметра порядка, будет иметь вид

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = \eta [\alpha(T - T_K) + \beta\eta^2 - 2aE_3] = 0. \quad (4.13)$$

Дифференцируя (4.13) по E_3 , имеем

$$\frac{\partial \eta_0}{\partial E_3} = \frac{2a\eta_0}{\alpha(T - T_K) + 3\beta\eta_0^2 - 2aE_3},$$

и, поскольку

$$\chi_{33} = \frac{\partial P_3}{\partial E_3} = 2a\eta_0 \frac{\partial \eta_0}{\partial E_3} + \chi_{33}^0,$$

получаем при $E_3 \rightarrow 0$

$$\epsilon_{33} = \begin{cases} \epsilon_{33}^0 & \text{при } T > T_K, \\ \epsilon_{33}^0 + 4\pi a^2/\beta & \text{при } T < T_K. \end{cases} \quad (4.14a)$$

$$(4.14b)$$

Таким образом, диэлектрическая проницаемость несобственного сегнетоэлектрика должна испытывать в точке фазового перехода II рода скачкообразное изменение, подобное изменению теплоемкости (рис. 4.12б).

Подчеркнем еще одну существенную особенность несобственных сегнетоэлектрических фазовых переходов. Из уравнения (4.13) следует, что $\eta_0^2 = -[\alpha(T - T_K) - 2aE_3]/\beta$, т. е. во внешнем электрическом поле происходит лишь смещение точки фазового перехода, но не его "размытие", как это происходит в случае собственных сегнетоэлектриков. Это и не удивительно, так как в данном случае симметрия низкотемпературной фазы такова, что электрическое поле не устраняет различия в симметрии фаз. Другими словами, в данном случае симметрия полярной фазы не является общей высшей подгруппой группы симметрии симметричной фазы и полярного вектора (ср. с гл. 2).

Мы рассмотрели особенности свойств несобственного сегнетоэлектрика для того случая, когда термодинамический потенциал содержит инвариант, линейный по электрическому полю и квадратичный по параметру порядка. Если же смешанный инвариант содержит более высокие степени параметра порядка, характер аномалий при несобственном сегнетоэлектрическом фазовом переходе меняется: вместо скачка диэлектрической постоянной при переходе II рода имеет место ее излом (как и при несегнетоэлектрическом фазовом переходе), а спонтанная поляризация пропорциональна не первой, а более высокой степени $T_K - T$.

Как уже отмечалось, фазовые переходы в сегнетоэлектриках, в том числе и в несобственных, как правило, сопровождаются небольшим скачком параметра порядка, т.е. являются фазовыми переходами I рода, близкими к переходам II рода. Это хорошо видно из рис. 4.1, где показана температурная зависимость спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости кристалла молибдата гадолиния.

Поэтому для сравнения изложенной теории с экспериментом необходимо ввести в потенциал (4.8) инварианты шестой степени в соответствии с изложенными в гл. 3 соображениями^{*)}. При этом появляется температурная зависимость диэлектрической проницаемости в несимметричной фазе и скачкообразное изменение параметра порядка и поляризации в точке фазового перехода, свойственное переходам I рода (рис. 4.13). В отличие от обычных сегнетоэлектрических переходов такого типа, диэлектрическая проницаемость остается постоянной в симметричной фазе, спонтанная поляризация зависит от температуры так же, как $P_{\text{сп}}^2$ в собственных сегнетоэлектриках. Смещение точки фазового перехода I рода под действием электрического поля приводит к появлению и в этом случае характерных двойных петель гистерезиса.

Феноменологическая теория структурных фазовых превращений, основанная на идеях Ландау, дает качественное (а в ряде случаев и количественное) описание диэлектрических аномалий, наблюдающихся вблизи точек фазовых переходов. Определяющим фактором является изменение симметрии кристалла при фазовом переходе и трансформационные свойства параметра порядка.

Однако эксперимент показывает, что даже в тех случаях, когда параметр порядка пропорционален поляризации, т.е. переход осуществляется в высшую полярную подгруппу группы симметрии симметричной фазы, в различных кристаллах температурные зависимости диэлектрической проницаемости сильно различаются. Эти различия носят скорее количественный, чем качественный, характер и касаются размеров температурной области вблизи T_K , где выполняется закон Кюри – Вейсса, а также величины самой постоянной Кюри – Вейсса.

Выше мы уже выяснили, что диэлектрические аномалии определяются количественно набором постоянных, которые входят в выражение

^{*)} Для кристаллов молибдата гадолиния изменение симметрии в точке фазового перехода таково, что термодинамический потенциал имеет несколько иной вид, чем (4.8), что, однако, не сказывается на характере аномалий.

для термодинамического потенциала системы: α , β , γ , a . В частности, значение постоянной Кюри – Вейсса зависит от коэффициентов α и a ; последний из них, определяющий связь равновесного значения параметра порядка и электрической поляризации, может, по-видимому, варьироваться в широких пределах для различных кристаллов. Существенно,

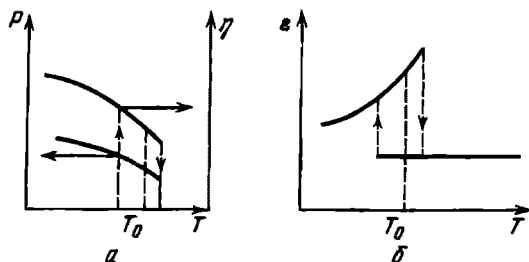


Рис. 4.13. Температурная зависимость параметра порядка, спонтанной поляризации (а) и диэлектрической проницаемости (б) в области фазового перехода I рода, близкого к переходам II рода в несобственном сегнетоэлектрике

что параметр порядка η является “внутренней” переменной, связанной непосредственно с определенными смещениями атомов; естественно, что не все из этих смещений дают равноценный вклад в поляризацию и диэлектрическую проницаемость, которые измеряются экспериментально.

Поэтому представляется вполне естественным, что и постоянная Кюри – Вейсса, и размеры температурной области, где выполняется закон Кюри – Вейсса, могут варьировать в широких пределах. Отметим, что в литературе принято выделять сегнетоэлектрические вещества, имеющие малую константу Кюри – Вейсса и узкую область выполнения закона Кюри – Вейсса в особую группу *псевдособственных* сегнетоэлектриков. Ясно, что эта группа веществ не имеет отношения к несобственным сегнетоэлектрикам.

Однако в термин “псевдособственный сегнетоэлектрик” обычно вкладывается следующий смысл. Полагают, что несмотря на то, что изменение симметрии кристалла при $T = T_K$ соответствует обычному (собственному!) сегнетоэлектрическому фазовому переходу и последний сопровождается возникновением спонтанной поляризации, эта поляризация не является истинным или “первичным” параметром фазового перехода; ее возникновение рассматривается как “вторичный” эффект, индуцированный другим — “первичным” параметром фазового перехода, который имеет те же трансформационные свойства, что и соответствующая компонента вектора поляризации. Можно, например, для этого случая рассмотреть термодинамический потенциал в виде

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}A\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 + \frac{1}{2}b\xi^2 - d\eta\xi, \quad (4.15)$$

где η — “первичный” параметр порядка ($A = \alpha(T - T_K)$), а $\xi \sim P_i$ —

– “вторичный” ($b = \text{const}$). Возможен также учет смешанных инвариантов более высокого порядка. Совместное решение уравнений, определяющих равновесные значения обоих параметров

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} = 0, \quad (4.16)$$

дает различные варианты зависимостей $\eta_0(T)$ и $\xi_0(T)$; последняя может получиться достаточно “экзотической”, и температурная зависимость спонтанной поляризации может быть приведена подбором коэффициентов в соответствие с экспериментом. Вряд ли можно считать такого рода процедуру объяснением экспериментально наблюдаемой “экзотики”: если физический смысл “первичного” параметра порядка не определен достаточно ясно, а сам этот параметр не может быть найден из эксперимента, число коэффициентов, которые являются фактически свободными, значительно увеличивается. По существу, речь идет о феноменологической модели с определенным набором варьируемых параметров.

Вместе с тем, в ряде специальных случаев концепция псевдосоственности может оказаться достаточно плодотворной и в определенной степени расширяет возможности теории. Ясно, что введение в термодинамический потенциал нескольких связанных между собой параметров порядка само по себе не противоречит теории Ландау. Если эти параметры, имеющие одинаковые трансформационные свойства, могут быть определены экспериментально и можно обоснованно указать, какой именно коэффициент в разложении термодинамического потенциала обращается в нуль при $T = T_K$, выделение “первичного” и “вторичного” становится также обоснованным. Далее, в гл. 5, мы увидим, что в кристаллах, например, KN_2PO_4 (симметрия при $T > T_K$ $42m$) параметром порядка может быть как компонента вектора вдоль оси $4(z)$, так и компонента тензора деформаций сдвига u_{12} вокруг этой оси. В этом случае можно считать, что $\eta \sim P$, а $\xi \sim u_{12}$. Хорошо известно из эксперимента, что обратная диэлектрическая восприимчивость этого кристалла вдоль оси z при $u_{12} = \text{const}$ (коэффициент при P_z^2) обращается в нуль при $T = T_K$, в то же время упругая податливость кристалла при $P_z = \text{const}$ практически от температуры не зависит. Поэтому в разложении термодинамического потенциала естественно считать поляризацию первичным параметром порядка, и на этой основе создана феноменологическая теория фазового перехода в кристаллах KN_2PO_4 . В принципе возможна и иная ситуация, когда первичной будет компонента тензора упругой деформации кристалла; но основанием для такого вывода может быть только экспериментально подтвержденное постоянство величины ϵ_{zz}^{-1} при постоянном значении деформации при $T \sim T_K$.

Суммируя сказанное, можно отметить, что введение в термодинамический потенциал нескольких параметров порядка и классификация фазового перехода в сегнетоэлектрическое состояние как псевдосоственности может быть плодотворным в случае, когда имеются веские основания для выделения “первичного” параметра, коэффициент при квадрате

которого в разложении термодинамического потенциала обращается в нуль при $T = T_K$. Введение "умозрительных" параметров фазового перехода неизвестной физической природы приводит к увеличению числа неизвестных коэффициентов в теории, которая приобретает черты модельной. При этом следует иметь в виду, что решение проблемы полного описания всего многообразия наблюдающихся при фазовых переходах явлений в достаточно широком температурном интервале может быть найдено лишь в рамках строго микроскопического подхода. Хорошо известно, что имеется ряд физических моделей с фазовыми переходами, которые вообще не могут быть рассмотрены в рамках теории Ландау. К таким моделям относится, например, модель Слейтера для кристаллов KN_2PO_4 , в которой разрешены только такие конфигурации протонов около PO_4 -групп, когда около каждого тетраэдра может находиться одновременно только два протона (см. гл. 8).

Как мы увидим далее (гл. 12), позитивное содержание концепции псевдосообственности может быть реализовано при анализе некоторых типов фазовых переходов, сопровождающихся дипольным упорядочением в жидких кристаллах.

5. Аномалии упругих и электромеханических характеристик кристаллов при фазовых переходах II рода

5.1. Однокомпонентный параметр порядка: упругие свойства изотропной жидкости

В предыдущих главах мы видели, что, согласно простому рассмотрению, основанному на теории Ландау, температурная зависимость диэлектрической проницаемости испытывает при фазовых переходах II рода аномалии трех видов. Если переход является собственным сегнетоэлектрическим, т. е. параметр порядка обладает трансформационными свойствами компоненты (или компонент) вектора поляризации, то одна или несколько компонент тензора диэлектрической проницаемости обращается в бесконечность при $T = T_K$, подчиняясь в некоторой окрестности этой точки закону Кюри – Вейсса. Если переход является несобственным сегнетоэлектрическим, т. е. трансформационные свойства параметра порядка отличаются от таковых для поляризации, но обладают определенной спецификой (см. гл. 4), то диэлектрическая проницаемость остается слабо зависящей от температуры в обеих фазах, но одна или несколько ее компонент увеличиваются скачком при переходе в полярную фазу. Наконец, в самом общем случае, когда параметр перехода не обладает никакой трансформационной спецификой по отношению к электрическому полю, температурная зависимость диэлектрической постоянной испытывает при $T = T_K$ лишь излом *). Для установления этих различий нам не нужно было знать ни физического смысла параметра порядка, ни характера взаимодействий, приводящих к фазовому переходу, достаточно было учесть свойства симметрии кристалла и параметра порядка.

В этой главе мы используем этот подход для анализа аномалий упругих и электромеханических характеристик кристалла. Будет показано на этом примере, что теория Ландау дает общий метод определения аномалий любых термодинамических величин. Правда, как уже отмечалось выше, эта теория справедлива лишь в ограниченной области температур, но для сегнетоэлектриков эта область достаточно широка. Обсуждение поправок к теории Ландау проводится в других главах.

Исходным пунктом рассмотрения будет, как и в гл. 4, выражение для

*) Предполагается, что симметричная фаза является непиэлектрической. В противном случае определенные компоненты тензора ϵ_{ij} испытывают скачки при переходе в несимметричную фазу. Этот случай не рассматривался в гл. 4.

неполного термодинамического потенциала, зависящего от параметра порядка и некоторых других переменных. В качестве такой другой переменной в гл. 4 фигурировало электрическое поле. Теперь мы учтем также зависимость неполного термодинамического потенциала от компонент тензора упругих напряжений σ_{ik} . Фактически это уже делалось выше, когда учитывалась зависимость неполного термодинамического потенциала от давления p . Однако такое описание было неполным, так как напряженное состояние и деформации твердого тела описываются симметричными тензорами второго ранга: тензором напряжений σ_{ik} и тензором деформаций u_{ik} . Упругое уравнение состояния, связывающее u_{ik} с σ_{ik} , имеет вид

$$u_{ik} = - \frac{\partial \Phi}{\partial \sigma_{ik}} \quad (5.1)$$

и является прямой механической аналогией уравнению (2.4).

Ранее было показано, что в точке фазового перехода II рода происходит скачок коэффициента объемной сжимаемости (см. (3.11)). Однако коэффициент объемной сжимаемости, характеризующий "податливость" объема системы по отношению к внешнему давлению, практически не характеризует ее упругие свойства, если система является анизотропной. Если механически напряженное состояние создается гидростатическим давлением p , то

$$\sigma_{ik} = \begin{vmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{vmatrix},$$

или $\sigma_{ik} = -p\delta_{ik}$, где δ_{ik} — символ Кронекера. Очевидно, что $\sigma_{ii} = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33} = -3p$, и эту величину мы будем использовать далее вместо p . Вначале рассмотрим общий подход к анализу изменений упругих свойств в области фазовых переходов на простейшем примере фазового перехода в изотропной системе — жидкости; будем считать, что переход описывается однокомпонентным параметром порядка *).

Часть термодинамического потенциала, зависящая от давления, может содержать, очевидно, любые степени p , т. е.

$$\Phi_{\text{упр}} = -\frac{g}{3}\sigma_{ii} - \frac{\zeta}{18}\sigma_{ii}^2 - \dots, \quad (5.2)$$

где g , ζ — некоторые коэффициенты, зависящие от температуры. Используя уравнение (5.1), находим из (5.2), что недиагональные компо-

*) Можно иметь в виду реальную физическую систему, обладающую таким свойством — жидкий гелий, испытывающий при температуре 2,3 К фазовый переход II рода в сверхтекучее состояние. При этом следует, однако, учесть, что параметром фазового перехода в жидком гелии является некая комплексная величина; фаза ее меняется при некоторых преобразованиях, смысл которых здесь обсуждать неуместно. Важно лишь, что эти преобразования не связаны с изменением ориентации осей координат в пространстве, и поэтому параметр порядка в гелии не является тензорной величиной. В термодинамический потенциал входит лишь квадрат модуля параметра порядка η , и, таким образом, термодинамический потенциал имеет тот же вид, что для однокомпонентного параметра порядка.

ненты тензора u_{ik} равны нулю, а диагональные — равны между собой. Это является отражением того, что в жидкости не возникают статические сдвиговые деформации. Деформация жидкости, другими словами, описывается одной величиной, в качестве которой выберем $u_{ii} = u_{11} + u_{22} + u_{33}$ — сумму диагональных компонент тензора деформаций. Учитывая (5.1), получаем

$$u_{ii} = g + \frac{\zeta}{3} \sigma_{ii}. \quad (5.3)$$

Поскольку $u_{ii} = \Delta v/v$, где Δv — изменение объема при деформации, видно, что коэффициент ζ в (5.3) имеет смысл изотермической сжимаемости, а величина g имеет отношение к тепловому расширению жидкости, так как коэффициент теплового расширения

$$K = \left(\frac{\partial u_{ii}}{\partial T} \right)_{\sigma_{ii}=0} = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_{\sigma_{ii}=0}. \quad (5.4)$$

Рассмотрим теперь фазовый переход в жидкости и запишем выражение для неполного термодинамического потенциала, как функции η и σ_{ii} . Если (как в случае жидкого гелия) величина η является нетензорной величиной, т. е. не изменяется при поворотах системы координат, но может изменять знак при других преобразованиях, например, при трансляциях*), то перекрестные члены, содержащие η и σ_{ii} (смешанные инварианты), сводятся к произведению “чистых” инвариантов — степеней величин η^2 и σ_{ii} . Другими словами, неполный термодинамический потенциал имеет вид

$$\Phi(T, \sigma_{ii}, \eta) = \Phi_0(T) + A\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 - \frac{1}{3}g\sigma_{ii} - \frac{1}{18}\sigma_{ii}^2 - \frac{1}{2}r\eta^2\sigma_{ii} + \dots, \quad (5.5)$$

где многоточием мы обозначили члены более высокого порядка, r — постоянный коэффициент.

В соответствии со сказанным в гл. 2, нам нужно найти то значение η , которое отвечает минимальному значению Φ , и подставить это значение в (5.5). Однако вместо того чтобы выписывать условие минимальности, можно воспользоваться формулой (2.346) для равновесного Φ , заменив $A = 1/2\alpha(T - T_K)$ на $A = 1/2g\sigma_{ii}$ и добавив к Φ_0 четвертый и пятый члены в уравнении (5.5). Тогда ниже точки фазового перехода, т. е. при $A = 1/2r\sigma_{11} < 0$, имеем

$$\eta_0^2 = -[\alpha(T - T_K) - r\sigma_{ii}]/\beta, \quad (5.6)$$

*) Однокомпонентный параметр порядка, описывающий фазовый переход из изотропной жидкости, вообще не может быть тензорной величиной. Действительно, тензорный параметр порядка для жидкости всегда многокомпонентный, так как при произвольном повороте осей координат одна компонента тензора выражается через другие; иными словами, компоненты тензора образуют в случае изотропной среды базисы многомерных представлений.

$$\begin{aligned}\Phi &= \Phi_0(T) - \frac{[\alpha(T - T_K) - r\sigma_{ii}]^2}{4\beta} - \frac{1}{3}g\sigma_{ii} - \frac{1}{18}\zeta\sigma_{ii}^2 = \\ &= \Phi_0(T) - \frac{1}{4}\frac{\alpha^2(T - T_K)^2}{\beta} - \left(\frac{g}{3} - \frac{\alpha(T - T_K)r}{2\beta}\right)\sigma_{ii} - \\ &\quad - \left(\frac{\zeta}{18} + \frac{r^2}{4\beta}\right)\sigma_{ii}^2.\end{aligned}\quad (5.7)$$

Из (5.5) видно, что коэффициент линейного расширения, определяемый соотношением (5.4), соответствует параэлектрической фазе ($\eta_0 = 0$). При переходе к несимметричной фазе он уменьшается на $\Delta K = 3\alpha r/(2\beta)$, а сжимаемость увеличивается на $\Delta\zeta = 9r^2/(2\beta)$.

Температура фазового перехода зависит от σ_{ii} :

$$\alpha(T_K - T_K^0) - r\sigma_{ii} = 0$$

(здесь T_K^0 - температура перехода при $\sigma_{ii} = 0$) и

$$\frac{dT_K}{d\sigma_{ii}} = -\frac{1}{3}\frac{dT_K}{dp} = \frac{r}{\alpha}.\quad (5.8)$$

Учитывая скачок теплоемкости в точке фазового перехода, даваемый уравнением (3.96), и тот факт, что через три параметра теории α , β , r выражаются четыре измеряемые величины ΔC , ΔK , $\Delta\zeta$, dT_K/dp , мы приходим к выводу, что между этими величинами существуют соотношения, вытекающие из теории. Видно, что

$$\Delta\zeta = \Delta K \frac{dT_K}{dp}\quad (5.9)$$

и

$$\Delta C_p = \frac{T_K \Delta K}{dT_K/dp} = \frac{T_K \Delta\zeta}{(dT_K/dp)^2}.\quad (5.10)$$

Соотношения (5.9) и (5.10) были получены Эренфестом еще до создания теории Ландау. Они непосредственно следуют из непрерывности энтропии и объема системы при фазовом переходе второго рода. При этом, однако, само наличие скачков приходилось постулировать.

Обсудим физическую причину увеличения сжимаемости системы при переходе к несимметричной фазе^{*)}. Для этого запишем уравнение состояния (5.1), следующее из (5.5) и (5.7),

$$u_{ii} = -\frac{\partial\Phi}{\partial\sigma_{ii}} = g + \frac{1}{3}\zeta\sigma_{ii} + \frac{3}{2}r\eta_0^2,\quad (5.11)$$

^{*)} Скачок коэффициента линейного расширения может быть и положительным, и отрицательным - в зависимости от знака коэффициента r .

где η_0 — равновесное значение параметра порядка при $\sigma_{ii} \neq 0$, определяемое уравнением

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = \alpha(T - T_K^0)\eta_0 + \beta\eta_0^3 - r\sigma_{ii}\eta_0 = 0. \quad (5.12)$$

Упростим уравнения (5.11) и (5.12), сведя их к линейным и рассматривая величины η_0 и u_{ii} мало отличающимися от своих равновесных значений η_{00} и $u_{ii,0}$ при $\sigma_{ii} = 0$. Это соответствует малым значениям σ_{ii} . Иными словами, положим $\Delta u_{ii} = u_{ii} - u_{ii,0}$, $\Delta \eta = \eta_0 - \eta_{00}$ и удержим в (5.11) и (5.12) члены первой степени по малым величинам Δu_{ii} , $\Delta \eta$ и σ_{ii} . Имеем для $T > T_K$

$$\Delta u_{ii} = \frac{1}{3}\zeta\sigma_{ii} \quad (5.13)$$

и для $T < T_K$

$$\Delta u_{ii} = \frac{1}{3}\zeta\sigma_{ii} + 3r\eta_0\Delta\eta, \quad (5.14)$$

где величина η_0 определяется уравнением (5.12):

$$\Delta\eta = -\eta_0 \frac{r\sigma_{ii}}{2\alpha(T - T_K)}. \quad (5.15)$$

Видно, что в несимметричной фазе в отличие от симметричной, приложение механического напряжения приводит не только к появлению соответствующей деформации u_{ii} , но и к изменению η . Изменение же η в свою очередь вызывает дополнительную деформацию (второе слагаемое в (5.14)).

Из (5.14) видно, что если проводить деформацию при фиксированной величине η , то сжимаемости симметричной и несимметричной фаз совпадают. Иными словами, скачок сжимаемости при переходе равен разности сжимаемости при условии $\partial\Phi/\partial\eta = 0$ (говорят, что это — податливость при постоянной силе, сопряженной η) и сжимаемости при постоянном η . Из общих термодинамических соображений можно показать, что первая сжимаемость больше второй; мы поясним это, однако, сначала на простой модели.

Рассмотренные уравнения описывают две связанные величины u_{ii} и η . В этом смысле их можно считать аналогичными системе уравнений для двух связанных осцилляторов, например двух шариков, связанных пружинами (рис. 5.1). Очевидно, что сила некоторой фиксированной величины сдвинет шарик 1 на большее расстояние в случае, когда шарик 2 свободен, чем в случае, когда шарик 2 закреплен, т. е. податливость системы по отношению к сдвигу шарика 1 меньше при фиксированном положении шарика 2. Этот пример является иллюстрацией одного из общих положений термодинамики — принципа Ле Шателье, который можно сформулировать следующим образом: если система подвергается внешнему воздействию, которое выводит ее из состояния равновесия, то приближение системы к равновесию уменьшает результат этого внешнего

воздействия. В нашем случае внешним воздействием является сдвиг шарика 1. Предположим, что этот сдвиг произведен столь быстро, что шарик 2 не успел изменить положения. В пружинах 1 и 2 появится напряжение, которое будет уменьшаться, когда шарик 2 придет в движение.

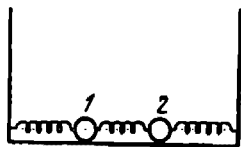


Рис. 5.1. Модель двух связанных осцилляторов.

Аналогично можно представить себе, что деформация несимметричной фазы происходит сначала при фиксированном значении параметра порядка. При этом возникает напряжение такое же, какое возникло бы при такой же деформации симметричной фазы. После деформации мы “отпускаем” η , “позволяя” ему релаксировать. Напряжение в соответствии с принципом Лешателье может при этом только уменьшаться. Таким образом, упругая податливость при постоянном η меньше, чем равновесная упругая податливость, другими словами, положительность скачка упругой податливости при переходе к несимметричной фазе является общей термодинамической закономерностью.

Подчеркнем, что выше имелся в виду фазовый переход II рода. При фазовом переходе I рода скачок податливости может иметь, конечно, оба знака, поскольку при таком переходе изменяются скачком все константы кристалла, в том числе и податливость при постоянном η .

5.2. Однокомпонентный параметр порядка: упругие свойства анизотропного кристалла

Теперь рассмотрим фазовый переход в анизотропном кристалле, упругие свойства которого описываются матрицей коэффициентов упругой податливости s_{ijkl} :

$$u_{ij} = s_{ijkl} \sigma_{kl}. \quad (5.16)$$

Симметрия тензора s_{ijkl} по перестановке пар индексов и индексов внутри этих пар приводит к тому, что в триклинном кристалле имеется всего 21 независимый упругий коэффициент, и их число уменьшается при увеличении числа элементов симметрии кристалла.

При фазовом переходе II рода симметрия кристалла понижается и появляются новые упругие коэффициенты; возникновение параметра порядка сопровождается спонтанным деформированием кристалла, упругие модули претерпевают разного рода аномалии.

Качественный характер аномалий рассмотрим на плоской модели ромбического кристалла (рис. 5.2); на этом же рисунке показано, как из-

меняется симметрия кристалла при фазовом переходе.

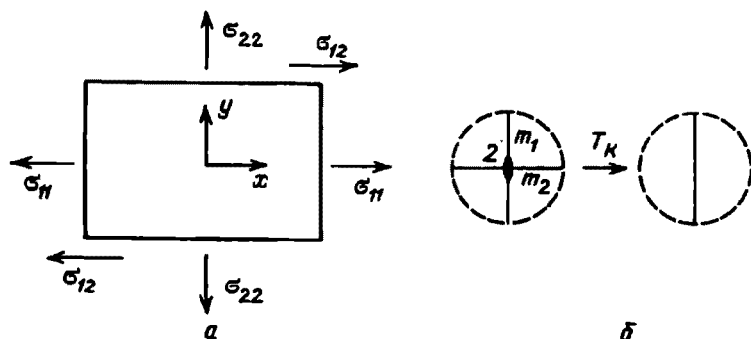


Рис. 5.2. Ориентация компонент тензора механических напряжений (а) и изменение симметрии двумерной модели ромбического кристалла при фазовом переходе (б)

Упругие свойства описываются матрицей

	σ_{11}	σ_{22}	σ_{12}
u_{11}	s_1	s_3	0
u_{22}	s_3	s_2	0
u_{12}	0	0	s_4

и уравнениями

$$u_{11} = s_1 \sigma_{11} + s_3 \sigma_{22}, \quad (5.17a)$$

$$u_{22} = s_3 \sigma_{11} + s_2 \sigma_{22}, \quad (5.17б)$$

$$u_{12} = s_4 \sigma_{12}. \quad (5.17в)$$

Заметим что тепловое расширение ромбического кристалла будет анизотропным в плоскости xy : тензор коэффициентов теплового расширения

$$K_{ij} = \begin{vmatrix} K_{11} & 0 \\ 0 & K_{22} \end{vmatrix}.$$

Будем считать, что параметр фазового перехода η —однокомпонентная векторная величина, преобразующая, как координата y (возникновение такого искажения приводит к понижению симметрии, показанному на рис. 5.2).

Составим таблицу, описывающую трансформационные свойства величин η , σ_{ij} при преобразованиях симметрии исходной группы (табл. 5.1)

Таблица 5.1

	1	m_1	m_2	2	$\bar{1}$
η	η	η	$-\eta$	$-\eta$	$-\eta$
σ_{11}	σ_{11}	σ_{11}	σ_{11}	σ_{11}	σ_{11}
σ_{22}	σ_{22}	σ_{22}	σ_{22}	σ_{22}	σ_{22}
σ_{12}	σ_{12}	$-\sigma_{12}$	$-\sigma_{12}$	σ_{12}	σ_{12}

Видно, что компоненты тензора механических напряжений σ_{11} и σ_{22} сами по себе являются инвариантами группы симметрии модели; инвариантными являются также комбинации σ_{12}^2 , $\eta^2 \sigma_{11}$, $\eta^2 \sigma_{22}$, $\eta^2 \sigma_{12}^2$. Поэтому термодинамический потенциал имеет вид

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_0(T) + \frac{1}{2}\alpha(T - T_K)\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 - \\ - \frac{1}{2}r_1\eta^2\sigma_{11} - \frac{1}{2}r_2\eta^2\sigma_{22} - \frac{1}{2}a_1\eta^2\sigma_{12}^2 - g_1\sigma_{11} - g_2\sigma_{22} - \\ - \frac{1}{2}s_1^0\sigma_{11}^2 - \frac{1}{2}s_2^0\sigma_{22}^2 - s_3^0\sigma_{11}\sigma_{22} - \frac{1}{2}s_4^0\sigma_{12}^2. \end{aligned} \quad (5.18)$$

Здесь, как и раньше, r_1 , r_2 , a_1 , g_1 , g_2 , s_1^0 , s_2^0 , s_3^0 , s_4^0 — постоянные, смысл которых будет ясен из дальнейшего.

При $\sigma_{ij} \neq 0$ равновесные значения параметра порядка определяют условием

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = (\tilde{\alpha} + \beta\eta_0^2)\eta_0 = 0,$$

где $\tilde{\alpha} = \alpha(T - T_K) - r_1\sigma_{11} - r_2\sigma_{22} - a_1\sigma_{12}^2$. Как и в случае изотропной жидкости, температура фазового перехода оказывается функцией компонент тензора механических напряжений.

В области температур $T > T_K$ $\eta_0 = 0$; из (5.18) следует, что величины g_i имеют смысл компонент тензора деформаций, а s_i^0 — компонент тензора упругой податливости симметричной фазы.

Подставляя в (5.18) равновесное значение параметра порядка

$$\eta_0^2 = -\frac{\tilde{\alpha}}{\beta}, \quad (5.19)$$

получаем термодинамический потенциал несимметричной фазы

$$\Phi = \Phi_0 - \frac{1}{4}\frac{\tilde{\alpha}^2}{\beta} + \Phi(\sigma_{ij}), \quad (5.20)$$

где

$$\Phi(\sigma_{ij}) = -g_1\sigma_{11} - g_2\sigma_{22} - \frac{1}{2}s_1^0\sigma_{11}^2 - \frac{1}{2}s_2^0\sigma_{22}^2 - s_3^0\sigma_{11}\sigma_{22} - \frac{1}{2}s_4^0\sigma_{12}^2.$$

Имеем при $T < T_K$ для малых σ_{ij} :

$$u_{11} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \sigma_{11}} = \left[g_1 - \frac{\alpha r_1}{2\beta} (T - T_K) \right] + \left(s_1^0 + \frac{r_1^2}{2\beta} \right) \sigma_{11} + \left(s_3^0 + \frac{r_1 r_2}{2\beta} \right) \sigma_{22}, \quad (5.21a)$$

$$u_{22} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \sigma_{22}} = \left[g_2 - \frac{\alpha r_2}{2\beta} (T - T_K) \right] + \left(s_3^0 + \frac{r_1 r_2}{2\beta} \right) \sigma_{11} + \left(s_2^0 + \frac{r_2^2}{2\beta} \right) \sigma_{22}, \quad (5.21б)$$

$$u_{12} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \sigma_{12}} = \left(s_4^0 - \frac{\alpha a_1 (T - T_K)}{2\beta} \right) \sigma_{12}. \quad (5.21в)$$

В уравнениях (5.21) малость σ_{ij} означает пренебрежение членами, квадратичными по компонентам тензора механических напряжений.

Определим компоненты тензора теплового расширения в несимметричной фазе:

$$K_{11}^{T < T_K} = \frac{\partial u_{11}}{\partial T} = K_{11}^{T > T_K} - \frac{\alpha r_1}{2\beta}, \quad (5.22a)$$

$$K_{22}^{T < T_K} = \frac{\partial u_{22}}{\partial T} = K_{22}^{T > T_K} - \frac{\alpha r_2}{2\beta}, \quad (5.22б)$$

где $K_{ii}^{T > T_K} = \partial g_i / \partial T$.

Скачкообразное изменение коэффициента теплового расширения K_{ij} при переходе из симметричной фазы в несимметричную характерно, когда "перекрестный" член параметр порядка—компоненты тензора σ_{ij} имеет вид $\eta^2 \sigma_{ij}$. В этом случае и коэффициенты упругой податливости испытывают скачки при $T = T_K$:

$$s_1 = \frac{\partial u_{11}}{\partial \sigma_{11}} = \begin{cases} s_1^0 & \text{при } T > T_K, \\ s_1^0 + r_1^2 / (2\beta) & \text{при } T < T_K; \end{cases} \quad (5.23a)$$

$$s_2 = \frac{\partial u_{22}}{\partial \sigma_{22}} = \begin{cases} s_2^0 & \text{при } T > T_K, \\ s_2^0 + r_2^2 / (2\beta) & \text{при } T < T_K; \end{cases} \quad (5.23б)$$

$$s_3 = \frac{\partial u_{11}}{\partial \sigma_{22}} = \begin{cases} s_3^0 & \text{при } T > T_K, \\ s_3^0 + r_1 r_2 / (2\beta) & \text{при } T < T_K. \end{cases} \quad (5.23в)$$

Интересно, что инвариант вида $\eta^2 \sigma_{ij}^2$ приводит к другой температурной зависимости соответствующего коэффициента упругой податливости; из (5.21в) следует, что в нашей модели коэффициент упругой податливости, характеризующий "податливость" модели по отношению к сдвиговым деформациям, испытывает аномалию типа "излом" (рис. 5.3):

$$s_4 = \frac{\partial u_{12}}{\partial \sigma_{12}} = \begin{cases} s_4^0 & \text{при } T > T_K, \\ s_4^0 - \alpha a_1 (T - T_K) / (2\beta) & \text{при } T < T_K. \end{cases} \quad (5.23г)$$

Хотя мы рассмотрели, казалось бы, довольно абстрактную модель, на самом деле полученные результаты являются весьма общими для всех случаев, когда параметр порядка однокомпонентен. По существу, сюда также относятся одноосные собственные сегнетоэлектрики, не обладающие центром инверсии в симметричной фазе (триглицинсульфат; см., например, рис. 3.4, 3.5).

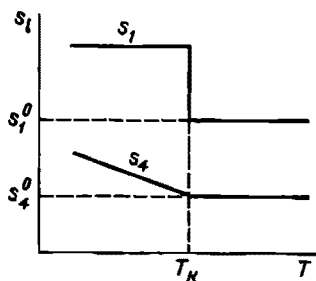


Рис. 5.3. Температурная зависимость коэффициентов упругой податливости плоской модели, представленной на рис. 5.2

той степени по параметру порядка. Рассматривая более высокие по степеням η члены разложения термодинамического потенциала (см. (3.27)) можно описать температурную зависимость параметров η_0 , C_p , s_{ijkl} , K_{ij} в более широком интервале температур (см., например, (3.29)). Более того, можно показать, что температурные зависимости аномальных частей величин C_p и испытывающих скачок в точке фазового перехода компонент тензора упругой податливости и теплового расширения сходны и связаны между собой в несимметричной фазе соотношениями, аналогичными соотношениям Эренфеста (3.9) и (3.10):

$$\frac{\Delta C_p}{T} = \frac{\Delta K}{dT_K/dp} + \text{const}, \quad (5.24a)$$

$$\Delta K = \frac{\Delta \zeta}{dT_K/dp} + \text{const}, \quad (5.24б)$$

где dT_K/dp — скорость изменения температуры фазового перехода под действием гидростатического давления.

Для случая, когда внешнее механическое воздействие описывается не гидростатическим давлением, а набором компонент тензора механических напряжений σ_{ij} , соотношения (5.24a) и (5.24б) могут быть обо-

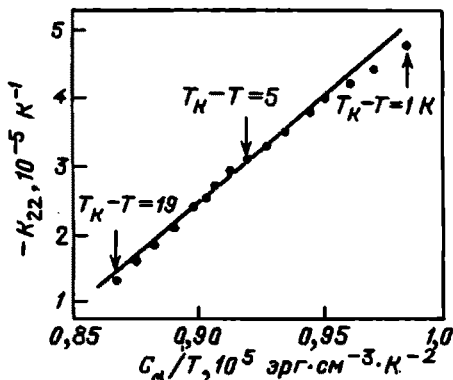
Сравнение экспериментальных данных по упругим и тепловым свойствам одноосных сегнетоэлектриков с выводами вышеизложенной теории может быть проведено, как уже отмечалось в начале гл. 3, лишь в некоторой окрестности точки фазового перехода. Подтверждая наличие скачков соответствующих термодинамических величин при $T = T_K$, эксперимент в то же время показывает их довольно сильную температурную зависимость (λ -подобную форму) в несимметричной фазе. Мы не получили такой температурной зависимости в теории по той причине, что в разложении термодинамического потенциала по степеням параметра порядка учитывались лишь члены четвер-

щены*):

$$\frac{\Delta C_{\sigma}}{T} = \frac{\Delta K_{ij}}{\partial T_K / \partial \sigma_{ij}} + \text{const}, \quad (5.25a)$$

$$\Delta s_{ijkl} = \frac{\partial T_K}{\partial \sigma_{ij}} \Delta K_{kl} + \text{const}. \quad (5.25b)$$

Рис. 5.4. Теплоемкость, отнесенная к температуре, отложенная в функции коэффициента линейного расширения для кристалла ТГС [10]



Пропорциональность величин, входящих в эти уравнения, хорошо подтверждается экспериментом для многих структурных фазовых переходов, в том числе сегнетоэлектрических (рис. 5.4). Из соотношений (5.25) следует, что для выяснения типа фазового перехода и характера аномалий различных термодинамических характеристик достаточно получить данные для одного параметра, например, для температурной зависимости теплоемкости.

5.3. Сегнетоэлектрики-сегнетоэластики: однокомпонентный параметр порядка с трансформационными свойствами компоненты тензора второго ранга и полярного вектора

Рассмотрим теперь случай, когда параметр порядка обладает трансформационными свойствами компоненты тензора второго ранга. Термодинамический потенциал будет иметь следующий вид:

$$\Phi = \Phi_0(T) + \frac{1}{2} \alpha (T - T_K) \eta^2 + \frac{1}{4} \beta \eta^4 - a \eta \sigma_{ij}. \quad (5.26)$$

Мы учли здесь только одну компоненту σ_{ij} тензора механических напряжений—ту, которая обладает трансформационными свойствами параметра порядка, поскольку рассмотрение других инвариантов было бы повторением уже рассмотренных выше случаев.

Сравнивая (5.26) с (2.35), замечаем, что они полностью эквивалентны—с точностью до замены σ_{ij} на E_2 . Поэтому все заключения, сделанные на основе термодинамического потенциала (2.35), переносятся на

* В литературе выражения (5.24) называют уравнениями Пиппарда, (5.25)—уравнениями Пиппарда—Яновца.

(5.26). Меняется лишь терминология: если в случае термодинамического потенциала (2.35) мы говорили о собственном сегнетоэлектрическом фазовом переходе при $T = T_K$, то теперь речь будет идти о *собственном сегнетоэластическом* переходе.

Таким образом, вблизи точки собственного сегнетоэластического фазового перехода одна из упругих податливостей кристалла увеличивается при $T \rightarrow T_K$ по закону Кюри–Вейсса, а в несимметричной фазе возникает новая компонента спонтанной деформации; имеет место гистерезисная зависимость $u_{ij}(\sigma_{ij})$ и образуются сегнетоэластические домены. В отношении последних нужно заметить следующее: в то время как в сегнетоэлектрике с однокомпонентным параметром порядка существует два вида доменов, отличающихся знаком спонтанной поляризации, в сегнетоэластике существует минимум четыре разных вида доменов. Это связано со спецификой спонтанной деформации. Тензор деформации может быть, как известно, выражен через компоненты вектора смещения u :

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

Таким образом, однородная спонтанная деформация, отвечающая компоненте u_{ik} данного знака, может быть реализована двумя способами: смещение вдоль оси i пропорционально x_k , т.е. $u_i \sim x_k$, а $u_k = 0$ или $u_k \sim x_i$, а $u_i = 0$. Таким образом, каждому знаку параметра порядка отвечают два вида доменов (рис. 5.5).

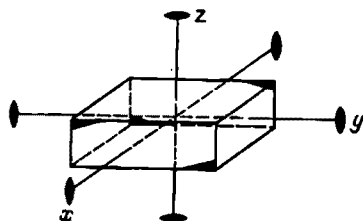
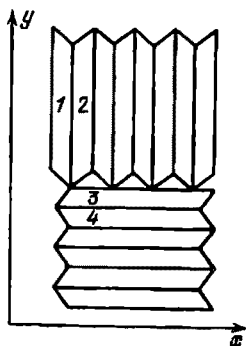


Рис. 5.5. Четыре разных типа доменов в случае, когда параметр порядка обладает трансформационными свойствами тензора второго ранга

Рис. 5.6. Элементы симметрии и расположение координатных осей для группы симметрии 222

Особо следует рассмотреть случай, когда параметр порядка обладает трансформационными свойствами компоненты тензора второго ранга и компоненты вектора одновременно. Речь будет идти, следовательно, о *сегнетоэлектриках–сегнетоэластиках*. В отношении симметрии эти кристаллы характеризуются отсутствием выше точки фазового перехода

центра инверсии. Мы имеем здесь, следовательно, дело с сегнетоэлектриком, обладающим пьезоэффектом в параэлектрической фазе. Таки-ми сегнетоэлектриками являются, например, кристаллы сегнетовой соли (изменение симметрии $222 \rightarrow 2$) и дигидрофосфата калия ($42m \rightarrow mm2$). Легко видеть, что действие операций симметрии группы 222 (рис. 5.6) на x -компоненту вектора (E_1, P_1) и компоненту тензора (σ_{23}, u_{23}) одинаково (табл. 5.2).

Таблица 5.2

	1	2_x	2_y	2_z
$E_1, P_1 \sim x$	x	x	$-x$	$-x$
$\sigma_{23}, u_{23} \sim yz$	yz	yz	$-yz$	$-yz$

Поскольку такими же трансформационными свойствами обладает в рассматриваемом случае и параметр порядка, термодинамический потенциал будет иметь вид

$$\Phi = \Phi_0(T) + \frac{1}{2}\alpha(T - T_K)\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 - a_1\eta E - a_2\eta\sigma, \quad (5.27)$$

где для краткости через σ обозначена соответствующая компонента тензора σ_{ij} , а через E —компонента вектора $\mathbf{E}$, преобразующаяся, как η . Если в (5.27) положить $\sigma = 0$ или $E = 0$, то получим термодинамический потенциал вида (2.35) или (5.26). Следовательно, при рассматриваемом фазовом переходе как диэлектрическая проницаемость при $\sigma = 0$ (ϵ_{11}^σ), так и упругая податливость при $E = 0$ (s_{2323}^E) изменяются в соответствии с законом Кюри-Вейсса.

Очевидно, что в данном случае

$$P_{01} = -\frac{\partial\Phi}{\partial E} = a_1\eta_0, \quad (5.28a)$$

$$u_{23}^0 = -\frac{\partial\Phi}{\partial\sigma} = a_2\eta_0. \quad (5.28b)$$

Таким образом, оказывается, что в кристаллах, например, сегнетовой соли, ниже точки фазового перехода возникает и электрическая поляризация вдоль оси x , и сдвиговая спонтанная деформация u_{23}^0 , связанные линейной зависимостью

$$u_{23}^0 = \frac{a_2}{a_1} P_{01}. \quad (5.29)$$

Рассмотрим теперь зажатый кристалл, т.е. кристалл, имеющий постоянную и равную нулю деформацию u_{23} . Из пропорциональности u и η (см. (5.28b)) следует, казалось бы, что зажатие кристалла устраняет фазовый переход. Напомним, однако, что буквой η мы обозначаем здесь среднее по объему значение параметра порядка, поэтому наше рассмотрение показывает лишь, что в зажатом кристалле невозможен фазовый

переход с образованием однородной, т.е. монокристаллической, фазы. Можно показать, что при температуре, практически равной T_K , в зажатом кристалле переход происходит, но обязательно в поликристаллическое состояние.

Отметим, что коэффициенты упругой податливости, не связанные со сдвиговой деформацией, испытывают обычные для фазовых переходов второго рода аномалии типа “скачок” или “излом”.

5.4. Температурные зависимости “морфических” упругих модулей

Понижение симметрии кристалла в точке фазового перехода приводит к изменению—увеличению числа независимых коэффициентов упругой податливости, появлению новых—*морфических* коэффициентов. В частности, в кристаллах сегнетовой соли при переходе в полярную фазу к 9 коэффициентам группы 222 добавляются еще 4 морфических—они взяты в рамки в приведенной ниже матрице для группы 2 (ось второго порядка вдоль оси x на рис. 5.6)

$$s_{ijkl} = \begin{vmatrix} s_{1111} & s_{1122} & s_{1133} & \boxed{s_{1123}} & 0 & 0 \\ s_{1122} & s_{2222} & s_{2233} & \boxed{s_{2223}} & 0 & 0 \\ s_{1133} & s_{2233} & s_{3333} & \boxed{s_{3323}} & 0 & 0 \\ \boxed{s_{1123}} & \boxed{s_{2223}} & \boxed{s_{3323}} & s_{2323} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{1313} & \boxed{s_{1312}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \boxed{s_{1312}} & s_{1212} \end{vmatrix}$$

Среди четырех морфических коэффициентов три— s_{1123} , s_{2223} и s_{3323} связывают продольные деформации u_{11} , u_{22} , u_{33} со сдвиговым напряжением σ_{23} , имеющим трансформационные свойства параметра порядка, а один— s_{1312} определяет упругую податливость на “сдвиг” (деформация u_{13}) под действием сдвигового же механического напряжения σ_{12} .

Рассмотрим сначала первую группу на примере коэффициента s_{1123} . Учитывая, что величина σ_{11} сама по себе является инвариантом группы, имеем

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}\alpha(T - T_K)\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 - a\eta\sigma_{23} - \frac{1}{2}b\sigma_{11}\eta^2, \quad (5.30)$$

a , b —постоянные величины, не зависящие от T .

Температурную зависимость величины s_{1123} можно получить из соотношения

$$s_{1123} = -\frac{\partial^2 \Phi(\eta_0)}{\partial \sigma_{11} \partial \sigma_{23}}, \quad (5.31)$$

η_0 —равновесное значение параметра порядка, определяемое условием

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = \alpha(T - T_K)\eta_0 + \beta\eta_0^3 - a\sigma_{23} - b\sigma_{11}\eta_0 = 0. \quad (5.32)$$

Видно, что $\eta_0 = \eta_0(\sigma_{11}, \sigma_{23})$; подставляя равновесное значение параметра порядка в (5.30) и дифференцируя по σ_{11} , получаем

$$u_{11} = -\frac{\partial \Phi(\eta_0)}{\partial \sigma_{11}} = \frac{1}{2} b \eta_0^2, \quad (5.33)$$

и, следовательно,

$$s_{1123} = \frac{\partial u_{11}}{\partial \sigma_{23}} = b \eta_0 \frac{\partial \eta_0}{\partial \sigma_{23}}. \quad (5.34)$$

Дифференцируя (5.32) по σ_{23} , получаем

$$\frac{\partial \eta_0}{\partial \sigma_{23}} = \frac{a}{\alpha(T - T_K) + 3\beta\eta_0^2 - b\sigma_{11}}. \quad (5.35)$$

Полагая $\sigma_{12}, \sigma_{23} \rightarrow 0$, получаем для полярной фазы, где $\eta_0^2 = -[\alpha(T - T_K)]/\beta$,

$$s_{1123} = \frac{ab}{2\sqrt{\alpha\beta(T_K - T)}}.$$

Таким образом, при приближении к точке фазового перехода со стороны несимметричной фазы данный морфический модуль возрастает по закону $s_{1123} \sim (T_K - T)^{-1/2}$ и затем обращается в нуль при $T = T_K$: как следует из (5.33), при $\eta_0 = 0$ (симметричная фаза) механическое напряжение σ_{23} не вызывает деформацию u_{11} (рис. 5.7).

В заключение данного раздела отметим, что рассмотренные варианты температурных зависимостей коэффициентов упругой податливости не исчерпывают все возможности. Проведенное по тому же рецепту рассмотрение других возможных инвариантов параметр порядка — компонента тензора механических напряжений ($\eta^2 \sigma_{13}^2$, $\eta^2 \sigma_{12}^2$, $\eta^2 \sigma_{12} \sigma_{13}$) показывает, что соответствующие коэффициенты испытывают либо излом (s_{1212} , s_{1313}), либо пропорциональность η_0 и уменьшение по мере приближения к T_K со стороны сегнетоэлектрической фазы по закону $(T_K - T)^{1/2}$ (морфический коэффициент s_{1312}).

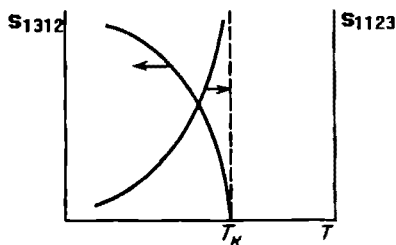


Рис. 5.7. Температурная зависимость морфических коэффициентов упругой податливости s_{1123} и s_{1312} кристалла сегнетовой соли

Полученные результаты могут быть обобщены следующим образом. Для нахождения температурных зависимостей коэффициентов упругой податливости кристалла произвольной симметрии необходимо установить вид термодинамического потенциала кристалла, претерпевающего фазовый переход при температуре $T = T_K$ с известными трансформационными свойствами параметра порядка и находящегося под воздействием механического напряжения, заданного компонентами тензора σ_{ij} . Записывая компоненты тензора в матричной форме, имеем в общем виде для

однокомпонентного параметра порядка

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}\alpha(T - T_K)\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 - \frac{1}{2}s_{ij}^0\sigma_i\sigma_j - \\ - a_i\eta\sigma_i - b_{ij}\eta\sigma_i\sigma_j - \frac{1}{2}c_i\sigma_i\eta^2 - \frac{1}{2}f_{ij}\sigma_i\sigma_j\eta^2 - \dots$$

Как видно, в термодинамическом потенциале охвачены все возможные (и допустимые симметрией) типы инвариантов параметр порядка—механическое напряжение. Действуя далее уже известным образом, получаем

$$s_{ij} = \begin{cases} s_{ij}^0 + \frac{a_i a_j}{\alpha(T - T_K)} & \text{при } T > T_K, \\ s_{ij}^0 + \frac{c_i c_j}{2\beta} + \frac{a_i a_j}{2\alpha(T - T_K)} + \frac{a_i c_j + a_j c_i}{2} [\alpha\beta(T_K - T)]^{-1/2} + \\ + b_{ij} \left[\frac{\alpha(T_K - T)}{\beta} \right]^{1/2} + \frac{\alpha f_{ij}}{\beta}(T_K - T) & \text{при } T < T_K. \end{cases} \quad (5.36a) \quad (5.36b)$$

Эта формула включает все возможные аномалии коэффициентов упругой податливости—скачок, увеличение в обеих фазах по закону Кюри-Вейсса, излом—для определенных коэффициентов, не равных нулю в симметричной фазе; обращение в нуль либо в бесконечность—при приближении к T_K со стороны несимметричной фазы—для морфических коэффициентов.

5.5. Двухкомпонентный параметр порядка: упругие свойства кристалла

Обсудим теперь характер аномалий упругих свойств кристалла, фазовый переход в котором описывается двухкомпонентным параметром порядка. Ограничимся случаем собственного сегнетоэлектрика и будем считать, что кристалл имеет в симметричной фазе группу симметрии $4/m\bar{m}m$ (рис. 5.8), а спонтанная поляризация возникает в направлении, перпендикулярном оси четвертого порядка, т.е. компоненты параметра порядка η_1 и η_2 имеют те же трансформационные свойства, что и компоненты E_1 и E_2 вектора напряженности электрического поля.

Запишем термодинамический потенциал как функцию компонент параметра порядка и тензора механических напряжений:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}\alpha(T - T_K)(\eta_1^2 + \eta_2^2) + \frac{1}{4}\beta_1(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + \frac{1}{2}\beta_2\eta_1^2\eta_2^2 - \\ - g(\sigma_{11} + \sigma_{22}) - r_1(\eta_1^2 + \eta_2^2)(\sigma_{11} + \sigma_{22}) - r_2(\eta_1^2\sigma_{22} + \eta_2^2\sigma_{11}) - r_3\eta_1\eta_2\sigma_{12} - \\ - \frac{1}{2}s_1(\sigma_{11}^2 + \sigma_{22}^2) - \frac{1}{2}s_2\sigma_{12}^2 - s_3\sigma_{11}\sigma_{22}. \quad (5.37)$$

Для простоты мы ограничились, как и ранее (см. § 5.2), рассмотрением напряжений и деформаций в плоскости xy . Нетрудно заметить,

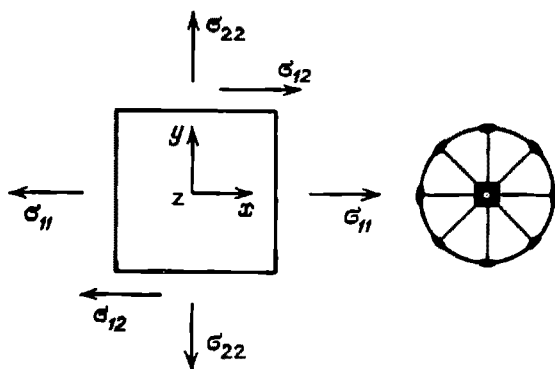


Рис. 5.8. Ориентация компонент тензора механических напряжений относительно элементов симметрии кристалла, принадлежащего к группе $4/m\bar{3}m$

однако, что в силу более высокой по сравнению с ранее рассмотренными случаями симметрии, коэффициенты теплового расширения одинаковы по осям x и y и имеются только три независимых коэффициента упругой податливости в плоскости xy .

Используя (5.1), имеем для компонент тензора деформаций

$$u_{11} = g + r_1 (\eta_{01}^2 + \eta_{02}^2) + r_2 \eta_{02}^2 + s_1 \sigma_{11} + s_3 \sigma_{22}, \quad (5.38a)$$

$$u_{22} = g + r_1 (\eta_{01}^2 + \eta_{02}^2) + r_2 \eta_{01}^2 + s_1 \sigma_{22} + s_3 \sigma_{11}, \quad (5.38b)$$

$$u_{12} = r_3 \eta_{01} \eta_{02} + s_2 \sigma_{12}. \quad (5.38b)$$

Ранее было показано (см. гл. 2), что термодинамический потенциал вида (5.37) при $\sigma_{ij} = 0$ описывает фазовые переходы второго рода в две различные несимметричные фазы. Одной из этих фаз соответствуют четыре решения типа

$$\eta_{01} = 0, \quad \eta_{02}^2 = -\frac{\alpha(T - T_K)}{\beta_1} \quad (5.39a)$$

либо

$$\eta_{02} = 0, \quad \eta_{01}^2 = -\frac{\alpha(T - T_K)}{\beta_1},$$

а другой фазе—также четыре решения

$$\eta_{01}^2 = \eta_{02}^2 = -\frac{\alpha(T - T_K)}{2\beta_1 + \beta_2}. \quad (5.39b)$$

Рассмотрим сначала переход в структуру, соответствующую решению (5.39a). Как видно из (5.38), в несимметричной фазе ($\eta_{01} \neq 0, \eta_{02} = 0$) равновесные компоненты тензора деформаций u_{11}^0, u_{22}^0 при $\sigma_{ij} = 0$ (спон-

танная деформация) становятся не равными друг другу:

$$u_{11}^0 = g + r_1 \eta_{01}^2, \quad u_{22}^0 = g + (r_1 + r_2) \eta_{01}^2,$$

т.е. возникает анизотропия теплового расширения в плоскости xu . Сечение эллипсоида теплового расширения плоскостью xu становится эллипсом с большой и малой осями параллельными осям x и y . При переходе в другую несимметричную фазу ($\eta_{01}^2 = \eta_{02}^2$, решение (5.396)), как видно из (5.38а) и (5.38б), $u_{11}^0 = u_{22}^0$, но появляется спонтанная деформация u_{12}^0 (см. 5.38в)). Иными словами, и в этом случае возникает анизотропия теплового расширения в плоскости xu , но большая и малая оси эллипса параллельны биссектрисам углов между осями x и y . Нетрудно найти и скачки компонент тензора теплового расширения, поскольку $K_{ij} = \partial u_{ij} / \partial T$.

Обратим внимание, что в обоих случаях возникает спонтанная деформация $u_{11} - u_{22}$, или u_{12} , запрещенная симметрией при $T > T_K$. Поэтому можно рассматривать собственный сегнетоэлектрик с многокомпонентным параметром порядка как *несобственный сегнетоэластик*.

Переходя к коэффициентам упругой податливости, рассмотрим сначала только деформации u_{11} , u_{22} , т.е. в уравнениях $\partial \Phi / \partial \eta_1 = 0$, $\partial \Phi / \partial \eta_2 = 0$ положим $\sigma_{12} = 0$. Имеем

$$\eta_{01} [\alpha (T - T_K) + \beta_1 (\eta_{01}^2 + \eta_{02}^2) + \beta_2 \eta_{02}^2 - 2r_1 (\sigma_{11} + \sigma_{22}) - 2r_2 \sigma_{22}] = 0, \quad (5.40a)$$

$$\eta_{02} [\alpha (T - T_K) + \beta_1 (\eta_{01}^2 + \eta_{02}^2) + \beta_2 \eta_{01}^2 - 2r_1 (\sigma_{11} + \sigma_{22}) - 2r_2 \sigma_{11}] = 0. \quad (5.40б)$$

Рассмотрим переход в фазу, отвечающую решению (5.39а). Как видно из (5.40), при наложении напряжений σ_{11} и σ_{22} характер решения не меняется, т.е. можно положить $\eta_{01} \neq 0$, $\eta_{02} = 0$ и использовать для определения η_{01} (как функции напряжений) уравнение (5.40а). Имеем

$$\alpha (T - T_K) + \beta_1 \eta_{01}^2 - 2r_1 (\sigma_{11} + \sigma_{22}) - 2r_2 \sigma_{22} = 0, \quad (5.41)$$

т.е. эффект наложения внешних напряжений свелся к замене в уравнении для параметра порядка коэффициента $\alpha(T - T_K)$ на $\alpha(T - T_K) - 2r_1 (\sigma_{11} + \sigma_{22}) - 2r_2 \sigma_{22}$. С такой ситуацией мы уже сталкивались, рассматривая однокомпонентный параметр порядка. Действуя аналогичным образом, находим скачки коэффициентов упругой податливости; в тензорных обозначениях

$$\Delta s_{1111} = \frac{2r_1^2}{\beta_1}, \quad \Delta s_{2222} = \frac{2(r_1 + r_2)^2}{\beta_1}, \quad \Delta s_{1122} = \frac{2r_1(r_1 + r_2)}{\beta_1}. \quad (5.42)$$

Таким образом, понижение симметрии кристалла проявилось и в наборе его упругих податливостей: при $T > T_K$ имело место равенство $s_1 = s_2$, которое нарушается для несимметричной фазы.

Для несимметричной фазы, отвечающей решению (5.39б), $\eta_{01} \neq 0$, $\eta_{02} \neq 0$, поэтому из уравнений (5.40) следует равенство нулю выражений, стоящих в этих формулах в квадратных скобках. Вычитая и складывая эти выражения, находим

$$\alpha(T - T_K) + \left(\beta_1 + \frac{1}{2}\beta_2\right) (\eta_{01}^2 + \eta_{02}^2) = (2r_1 + r_2) (\sigma_{11} + \sigma_{22}) = (2r_1 + r_2)\sigma_1, \quad (5.43a)$$

$$\beta_2 (\eta_{01}^2 - \eta_{02}^2) = 2r_2 (\sigma_{11} - \sigma_{22}) = 2r_2\sigma_2. \quad (5.43б)$$

(Здесь мы обозначили $\sigma_1 = \sigma_{11} + \sigma_{22}$, $\sigma_2 = \sigma_{11} - \sigma_{22}$.) Затем проделаем те же операции с уравнениями (5.38a) и (5.38б). В результате получаем

$$u_1 = u_{11} + u_{22} = 2g + (2r_1 + r_2) (\eta_{01}^2 + \eta_{02}^2) + (s_1 + s_3)\sigma_1, \quad (5.44a)$$

$$u_2 = u_{11} - u_{22} = -r_2 (\eta_{01}^2 - \eta_{02}^2) + (s_1 - s_3)\sigma_1. \quad (5.44б)$$

Из уравнений (5.43) и (5.44) следует, что равновесное значение компонент параметра порядка является функцией компонент тензора механических напряжений; соответствующее изменение величины $\eta_{01}^2 + \eta_{02}^2$, как это следует из (5.43a),

$$\Delta (\eta_{01}^2 + \eta_{02}^2) = \frac{2r_1 + r_2}{\beta_1 + \frac{1}{2}\beta_2} \sigma_1; \quad (5.45)$$

аналогично имеем из (5.44a)

$$\Delta u_1 = (2r_1 + r_2) \Delta (\eta_{01}^2 + \eta_{02}^2) + (s_1 + s_3)\sigma_1 = \frac{(2r_1 + r_2)^2}{\beta_1 + \frac{1}{2}\beta_2} \sigma_1 + (s_1 + s_3)\sigma_1, \quad (5.46a)$$

а из (5.45) и (5.44б)

$$\Delta u_2 = -\frac{4r_2^2}{\beta_2} \sigma_2 + (s_1 - s_3)\sigma_2. \quad (5.46б)$$

Переходя обратно к компонентам тензора механических напряжений и деформаций и устанавливая линейную связь между ними, мы находим далее скачки коэффициентов упругой податливости в несимметричной фазе; в тензорных обозначениях имеем

$$\Delta s_{1111} = \frac{(2r_1 + r_2)^2}{2\beta_1 + \beta_2} - \frac{2r_2^2}{\beta_2}, \quad (5.47a)$$

$$\Delta s_{1111} = \Delta s_{2222}, \quad (5.47б)$$

$$\Delta s_{1122} = \frac{(2r_1 + r_2)^2}{2\beta_1 + \beta_2} + \frac{2r_2^2}{\beta_2}. \quad (5.47в)$$

Из (5.47) еще нельзя сделать вывод о неизменности числа независимых упругих податливостей при переходе в несимметричную фазу, так как

рассмотрены не все компоненты тензора напряжений. Так, если учесть компоненту σ_{12} , то в квадратных скобках уравнения (5.40а) добавится член $-r_3\eta_2\sigma_{12}$, а к (5.40б)—член $-r_3\eta_1\sigma_{12}$. В фазе, отвечающей решению (5.39а), равновесные значения компонент параметра порядка, отвечающие случаю $\sigma_{11} = \sigma_{22} = 0$, $\sigma_{12} \neq 0$, могут быть определены из уравнений (5.40а) и (5.40б) с учетом следующих соображений. Поскольку нас интересуют только линейные упругие податливости, η_{01} можно считать равным его значению в отсутствие внешнего механического напряжения; $\eta_{02} = 0$ при $\sigma_{12} = 0$ и зависимость η_{02} от σ_{12} можно определить тогда из (5.40б) с указанным выше добавлением. Имеем

$$\eta_{02} [\alpha (T - T_K) + \beta_1 (\eta_{01}^2 + \eta_{02}^2) + \beta_2 \eta_{01}^2] - r_3 \eta_{01} \sigma_{12} = 0$$

или с учетом того, что $\eta_{01}^2 \gg \eta_{02}^2$,

$$\eta_{02} = \frac{r_3 \sigma_{12} \eta_{01}}{\alpha (T - T_K) + \eta_{01}^2 (\beta_1 + \beta_2)} = \frac{r_3}{\eta_{01} \beta_2} \sigma_{12}. \quad (5.48)$$

Далее имеем (см. (5.38в))

$$u_{12} = r_3 \eta_{01} \eta_{02} + s_2 \sigma_{12} = \left(\frac{r_3^2}{\beta_2} + s_2 \right) \sigma_{12}. \quad (5.49)$$

Таким образом, в этом случае

$$\Delta s_{1212} = \frac{r_3^2}{\beta_2}. \quad (5.50)$$

Обратимся теперь к решению (5.39б). Для конкретности будем считать, что в отсутствие механических напряжений $\eta_{01} = \eta_{02}$. Из (5.38в) теперь имеем

$$\begin{aligned} \Delta u_{12} = u_{12} - u_{12}^0 &= r_3 \eta_{01} \Delta \eta_{02} + r_3 \eta_{02} \Delta \eta_{01} + s_2 \sigma_{12} = \\ &= r_3 \eta_{01} \Delta (\eta_{01} + \eta_{02}) + s_2 \sigma_{12}, \end{aligned} \quad (5.51)$$

где $\Delta \eta_{01}$, $\Delta \eta_{02}$ — приращения компонент параметра порядка при приложении напряжений. Эти приращения могут возникать при приложении как напряжений σ_{12} , так и напряжений σ_{11} , σ_{22} . Из формулы (5.45) видно, что это действительно имеет место. В самом деле, из этой формулы следует

$$2\eta_{01} \Delta \eta_{01} + 2\eta_{02} \Delta \eta_{02} = 2\eta_{01} \Delta (\eta_{01} + \eta_{02}) = \frac{(2r_1 + r_2)(\sigma_{11} + \sigma_{22})}{\beta_1 + \frac{1}{2}\beta_2}. \quad (5.52)$$

Используя (5.51) и (5.52), находим, что в несимметричной фазе, отвечающей решению (5.39б), возникают упругие податливости

$$s_{1112} = s_{2212} = \frac{r_3 (2r_1 + r_2)}{2\beta_1 + \beta_2}. \quad (5.53)$$

Напомним, что, как показано в гл. 2, рассматриваемая фаза обладает группой точечной симметрии $mm2$. Нетрудно убедиться, что в обычно

приводимых наборах упругих податливостей этой группы коэффициенты типа (5.53) отсутствуют. Дело в том, что компоненты матрицы упругих податливостей приводятся нами в системе координат, связанной с симметричной фазой. Для решения (5.39а) такой выбор отвечает обычному выбору кристаллофизической системы координат, а для решения (5.39б) это не имеет места. Для перехода к обычной системе здесь нужно совершить поворот в плоскости xu на 45° (см. гл. 3). В новой системе координат x', y' компоненты $s_{1'1'1'1'}$ и $s_{2'2'1'1'}$ обращаются в нуль, но $s_{1'1'1'1'} \neq s_{2'2'2'2'}$, что, конечно, совершенно естественно, так как (см. гл. 2) решениям (5.39а), (5.39б) отвечает одна и та же точечная группа, элементы которой имеют, однако, разную ориентацию (относительно элементов симметрии симметричной фазы) для разных решений.

Учтем теперь изменение η_{01} и η_{02} под действием напряжения σ_{12} . Полагая в (5.40а), (5.40б) $\sigma_{11} = \sigma_{22} = 0$, но добавляя члены, линейные по σ_{12} , и принимая во внимание, что выражения в квадратных скобках в (5.40) равны нулю при равновесных значениях η_{01} и η_{02} , отвечающих решению (5.39б), имеем

$$2\beta_1 \eta_{01} (\Delta\eta_{01} + \Delta\eta_{02}) + \beta_2 \eta_{01} \Delta\eta_{02} = \tau_3 \sigma_{12}, \quad (5.54a)$$

$$2\beta_1 \eta_{01} (\Delta\eta_{01} + \Delta\eta_{02}) + \beta_2 \eta_{01} \Delta\eta_{01} = \tau_3 \sigma_{12}. \quad (5.54b)$$

Складывая уравнения (5.54), имеем

$$\Delta(\eta_{01} + \eta_{02}) = \frac{2\tau_3 \sigma_{12}}{(2\beta_1 + \beta_2)\eta_{01}}. \quad (5.55)$$

Подставляя (5.55) в (5.51), находим

$$\Delta s_{1212} = \frac{2\tau_3^2}{2\beta_1 + \beta_2}. \quad (5.56)$$

5.6. Пьезоэффект и электрострикция в случае однокомпонентного параметра порядка и центросимметричной параэлектрической фазы

Рассмотрим теперь электромеханические свойства сегнетоэлектрических кристаллов и особенности температурных зависимостей соответствующих пьезоэлектрических и электрострикционных коэффициентов в области фазовых превращений. Под действием электрического поля происходит деформирование кристалла:

$$u_{ij} = d_{kij} E_k + q_{ijk} E_k E_l. \quad (5.57)$$

Здесь первый член справа описывает обратный пьезоэлектрический эффект, второй — электрострикцию. Тензор третьего ранга d_{kij} имеет отличные от нуля компоненты только в кристаллах, не имеющих центра

симметрии, в центросимметричных кристаллах квадратичная по электрическому полю деформация — единственный электромеханический эффект. Обратному пьезоэлектрическому эффекту сопутствует прямой, описывающий возникновение поверхностных зарядов на кристалле под действием механических напряжений:

$$P_k = d_{kij} \sigma_{ij}. \quad (5.58)$$

Естественно, что в несимметричной полярной фазе сегнетоэлектрический кристалл принадлежит к одной из полярных (и, следовательно, нецентросимметричных) групп симметрии и обязательно обладает пьезоэлектрическим эффектом.

Если выше точки фазового перехода в число элементов симметрии кристалла входит центр инверсии, пьезоэффекта быть не может; таким образом все пьезоэлектрические модули, которые появляются в этом случае ниже точки фазового перехода, следует отнести к морфическим.

Для количественного анализа поведения электромеханических параметров кристалла будем исходить из неполного термодинамического потенциала, зависящего от параметра порядка и компонент тензора механических напряжений σ_{ij} и вектора электрического поля E_i . Детальное исследование проведем на примере кристалла ТГС (изменение симметрии $2/m \rightarrow 2$). На рис. 5.9 показана ориентация кристаллофизических осей координат и величин σ_{ij} , E_k относительно кристаллического образца. Трансформационные свойства параметра порядка и величин σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} , E_1 , E_2 отражены в табл. 5.3.

Ниже точки фазового перехода симметрия кристалла понижается до группы 2, и появляется пьезоэффект; схематически трансформацию матрицы пьезомодулей при таком переходе можно проиллюстрировать следующим образом:

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \rightarrow \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{123} & 0 & d_{112} \\ d_{211} & d_{222} & d_{233} & 0 & d_{231} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{323} & 0 & d_{312} \end{vmatrix}.$$

Отметим, что все морфические пьезомодули можно разделить на две группы - d_{2jk} (связанные с поляризацией вдоль полярной оси y) и $d_{i \neq 2, jk}$ (связанные с поляризацией вдоль осей x и z). Для конкретного анализа выберем по одному пьезомодулю из каждой группы.

Запишем термодинамический потенциал кристалла как функцию η , σ_{11} , σ_{12} , E_2 с учетом трансформационных свойств всех параметров:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \alpha (T - T_K) \eta^2 + \frac{1}{4} \beta \eta^4 - g_1 \sigma_{11} - a \eta E_2 - r \eta^2 \sigma_{11} - c \eta E_1 \sigma_{12}. \quad (5.59)$$

Отметим, что в соответствии с табл. 5.2 произведения $\sigma_{11} E_2$, $\sigma_{11} E_1$ не являются инвариантами симметричной фазы в данном случае; это как раз соответствует отсутствию пьезоэффекта в симметричной фазе (ср.

с (5.27)). Кроме того, мы не учитываем инвариант типа $E_2^2 \sigma_{11}$, так как

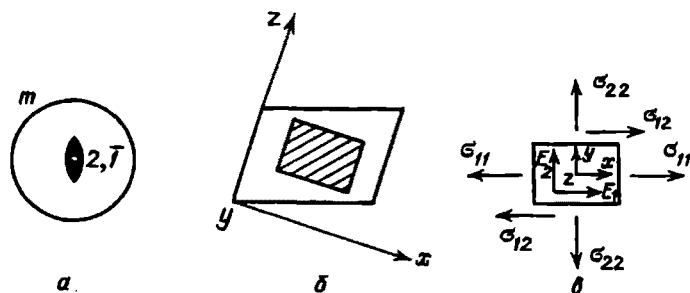


Рис. 5.9. Ориентация компонент тензора механических напряжений и вектора электрического поля относительно элементов симметрии кристалла, принадлежащего к группе $2/m$: а – элементы симметрии; б – кристаллофизические оси координат и ориентация образца (заштрихованная область); в – ориентация компонент тензора σ_{ij} и вектора E

Таблица 5.3

$2/m$	1	m	2	$\bar{1}$
η	η	$-\eta$	η	$-\eta$
E_1	E_1	E_1	$-E_1$	$-E_1$
E_2	E_2	$-E_2$	E_2	$-E_2$
σ_{11}	σ_{11}	σ_{11}	σ_{11}	σ_{11}
σ_{22}	σ_{22}	σ_{22}	σ_{22}	σ_{22}
σ_{12}	σ_{12}	$-\sigma_{12}$	$-\sigma_{12}$	σ_{12}

он имеет следующий порядок малости по сравнению с $\eta^2 \sigma_{11}$ (см. § 3.1), а также $E_1 E_2 \sigma_{12}$ – малый по сравнению с $E_1 \eta \sigma_{12}$.

Для механически свободного кристалла из (5.59) имеем

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} \right)_{\sigma=0} = \alpha(T - T_K) \eta_0 + \beta \eta_0^3 - a E_2 = 0, \quad (5.60)$$

$$u_{11} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \sigma_{11}} = g_1 + r \eta_0^2. \quad (5.61)$$

Очевидно, что при $T > T_K$ и малом E_2

$$\eta_0 = \frac{a}{\alpha(T - T_K)} E_2, \quad (5.62)$$

и, следовательно,

$$u_{11} = g_1 + \frac{a^2 r}{\alpha^2 (T - T_K)^2} E_2^2. \quad (5.63)$$

Видно, что деформация в паразлектрической фазе имеет электрострикционную природу и пропорциональна квадрату электрического поля. Соответствующая электрострикционная постоянная

$$q_{1122} = \frac{a^2 r}{\alpha^2 (T - T_K)^2} \quad (5.64)$$

расходится при $T \rightarrow T_K$. С другой стороны, если учесть, что поляризация вдоль оси y

$$P_2 = -\frac{\partial \Phi}{\partial E_2} = a \eta_0 = \frac{a^2}{\alpha (T - T_K)} E_2, \quad (5.65)$$

то зависимость деформации от поляризации будет иметь вид

$$u_{11} = g_1 + \frac{r}{a_2} P_2^2. \quad (5.66)$$

Оказывается, что связь деформации u_{11} с поляризацией P_2 определяется коэффициентом r/a^2 , который от температуры не зависит. Часто связь между компонентами тензора деформаций и вектора поляризации описывают уравнениями

$$u_{ij} = Q_{ijkl} P_k P_l; \quad (5.67)$$

в соответствии с полученным нами результатом

$$Q_{1122} = r/a^2 = \text{const.} \quad (5.68)$$

Эти электрострикционные постоянные называют "истинными" в том смысле, что они не зависят от температуры даже в окрестности точки фазового перехода и в полярной фазе.

При $T < T_K$ равновесное значение параметра порядка уже не равно нулю; теперь $\eta_0 = \eta_{00} + \Delta\eta$, где η_{00} — равновесное значение параметра порядка при $E_2, \sigma_{ij} = 0$, а $\Delta\eta$ — его изменение при изменении одного из внешних параметров. Из (5.60) имеем

$$\Delta\eta = \frac{a}{2\alpha(T_K - T)} E_2, \quad (5.69)$$

а из (5.61) соответствующая компонента тензора деформаций

$$u_{11} = r(\eta_{00} + \Delta\eta)^2 = u_{11}^0 + 2r\eta_{00}\Delta\eta \quad (5.70)$$

с точностью до членов второго порядка малости по $\Delta\eta$. Здесь $u_{11}^0 = r\eta_{00}^2$ — деформация кристалла, связанная с возникновением в кристалле параметра порядка — спонтанная деформация. Имеем

$$\Delta u_{11} = u_{11} - u_{11}^0 = \eta_{00} \frac{ar}{\alpha(T_K - T)} E_2. \quad (5.71)$$

Сравнивая (5.57) и (5.71), находим

$$d_{211} = \eta_{00} \frac{ar}{\alpha(T_K - T)} = \frac{ar}{(\alpha\beta)^{1/2}(T_K - T)^{1/2}}, \quad (5.72)$$

т.е. данный пьезоэлектрический модуль возникает в точке фазового перехода “из бесконечности” и затем спадает по мере удаления от T_K как $(T_K - T)^{-1/2}$. Заметим, что согласно (5.70) и (5.71), возникающий в полярной фазе линейный пьезоэффект тесно связан с электрострикцией: вызываемая внешним электрическим полем деформация является как бы линеаризованным продолжением спонтанной деформации (рис. 5.10). Обратим внимание на два обстоятельства.

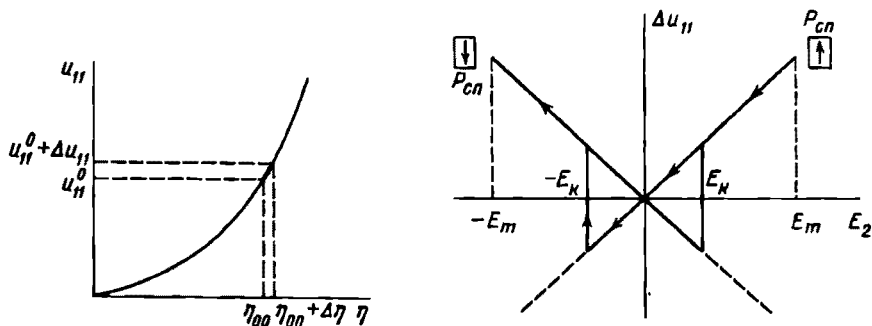


Рис. 5.10. Пьезоэффект в сегнетоэлектриках с центросимметричной параэлектрической фазой как “линеаризованная” электрострикция

Рис. 5.11. Пьезоэлектрическая деформация в полярной фазе сегнетоэлектрического кристалла при полном цикле изменения электрического поля

Во-первых, примечателен тот факт, что согласно (5.72) рассматриваемый пьезоэлектрический модуль имеет аномально большие значения в полярной фазе вблизи T_K , что может иметь определенное практическое значение; во-вторых, пьезоэлектрический модуль оказывается пропорциональным параметру порядка и, следовательно, знак модуля зависит от направления вектора спонтанной поляризации. Это означает, в частности, что для реализации значительного пьезоэффекта необходимо иметь монокристалл; поликристалл не будет обладать пьезоэлектрической активностью. Монокристаллизация кристалла может быть проведена внешним электрическим полем. Зависимость деформации от электрического поля с учетом возможности монокристаллизации и изменения направления (знака) спонтанной поляризации показана на рис. 5.11. Видно, что в рассматриваемом случае знак деформации не зависит от знака электрического поля, если последнее превышает коэрцитивное поле.

Рассмотрим теперь пьезомодуль из другой группы, не связанный с поляризацией вдоль полярной оси. Из (5.59) имеем

$$u_{12} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \sigma_{12}} = c\eta_0 E_1. \quad (5.73)$$

Учитывая (5.62), для $T > T_K$ находим типичную электрострикционную связь

$$u_{12} = c \frac{a}{\alpha(T - T_K)} E_1 E_2 \quad (5.74)$$

с зависящей от температуры электрострикционной постоянной

$$q_{1212} = \frac{ca}{\alpha(T - T_K)}. \quad (5.75)$$

В полярной фазе $\eta_0 \neq 0$, и из (5.73) следует, что температурная зависимость пьезоэлектрического модуля d_{112} совпадает с η_0 :

$$d_{112} = c\eta_0 = \frac{c\alpha^{1/2}(T_K - T)^{1/2}}{\beta^{1/2}}. \quad (5.76)$$

Обратим внимание на сходство температурных зависимостей пьезомодулей типа d_{2ij} (связанных с поляризацией вдоль полярной оси) и типа $d_{i \neq 2, jk}$ (не связанных с поляризацией вдоль полярной оси) с температурными зависимостями морфических упругих модулей двух типов (см. рис. 5.7).

5.7. Пьезоэффект в случае однокомпонентного параметра порядка и нецентросимметричной параэлектрической фазы

Обратимся к рассмотрению электромеханических свойств кристаллов, которые в параэлектрической фазе не имеют центра инверсии и, следовательно, обладают пьезоэлектрическими свойствами при $T > T_K$. К таким кристаллам относятся сегнетоэлектрики — сегнетоэластики, сегнетова соль и дигидрофосфат калия.

В качестве примера рассмотрим фазовый переход с изменением симметрии $222 \rightarrow 2$ (сегнетова соль). Располагая оси координат способом, указанным на рис. 5.6, и выбирая ось x вдоль полярной оси 2 в сегнетоэлектрической фазе, запишем матрицы пьезоэлектрических модулей для обеих фаз:

222

2

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{123} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{213} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{312} \end{vmatrix} \rightarrow \begin{vmatrix} d_{111} & d_{122} & d_{133} & d_{123} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{213} & d_{212} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{313} & d_{312} \end{vmatrix}.$$

Нас будут интересовать теперь не морфические (их анализ в данном случае полностью аналогичен изложенному выше рассмотрению для кристаллов с центросимметричной параэлектрической фазой), а “переходящие” пьезомодули d_{123} , d_{213} и d_{312} . Эти последние так же, как и морфические, можно разбить на 2 типа - связанные (d_{ijk}) и не связанные ($d_{i \neq 1, j, k}$) с поляризацией вдоль полярной оси.

Для того чтобы правильно выбрать смешанные инварианты, составим табл. 5.4, отражающую трансформационные свойства всех интересующих нас величин.

Таблица 5.4

222	1	2 _x	2 _y	2 _z
η	η	η	$-\eta$	$-\eta$
E_1	E_1	E_1	$-E_1$	$-E_1$
E_2	E_2	$-E_2$	E_2	$-E_2$
σ_{11}	σ_{11}	σ_{11}	σ_{11}	σ_{11}
σ_{13}	σ_{13}	$-\sigma_{13}$	σ_{13}	$-\sigma_{13}$
σ_{23}	σ_{23}	σ_{23}	$-\sigma_{23}$	$-\sigma_{23}$

Видно, что к инвариантам, линейным по η и E_2 , η и σ_{23} (см. (5.27)) добавляется еще $\sigma_{13}E_2$ и $\eta^2\sigma_{13}E_2$, так что термодинамический потенциал кристалла будет иметь вид

$$\Phi = \Phi_0(T) + \frac{1}{2}\alpha(T - T_K)\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 - a_1\eta E_1 - a_2\eta\sigma_{23} - b\eta^2\sigma_{13}E_2 - d\sigma_{13}E_2. \quad (5.77)$$

Отсюда имеем, полагая пока $\sigma_{13} = 0$,

$$u_{23} = -\frac{\partial\Phi}{\partial\sigma_{23}} = a_2\eta_0. \quad (5.78)$$

При наличии электрического поля E_1 и механического напряжения σ_{23} равновесное значение параметра порядка изменяется; в этом случае при $T > T_K$ $\eta_{00} = 0$ и

$$\Delta\eta = \frac{a_1E_1 + a_2\sigma_{23}}{\alpha(T - T_K)}, \quad (5.79)$$

поэтому в параэлектрической фазе

$$\Delta u_{23} = u_{23} - u_{23}^0 = a_2\Delta\eta = \frac{a_1a_2}{\alpha(T - T_K)}E_1 + \frac{a_2^2}{\alpha(T - T_K)}\sigma_{23}, \quad (5.80)$$

где $u_{23}^0 = a_2\eta_{00}$ — спонтанная деформация. Коэффициент пропорцио-

нальности между Δu_{23} и E_1 и есть пьезоэлектрический модуль

$$d_{123} = \frac{a_1 a_2}{\alpha(T - T_K)} \text{ при } T > T_K. \quad (5.81)$$

Из (5.80) следует, что таким же образом изменяется в зависимости от температуры и коэффициент упругой податливости s_{2323} .

В сегнетоэлектрической фазе $\eta_{00}^2 = -\alpha(T - T_K)/\beta$; определяя линейное по E_1 и σ_{23} приращение параметра порядка

$$\Delta\eta = \frac{a_1 E_1 + a_2 \sigma_{23}}{2\alpha(T_K - T)}, \quad (5.82)$$

находим

$$\Delta u_{23} = \frac{a_1 a_2}{2\alpha(T_K - T)} E_1 + \frac{a_2^2}{2\alpha(T_K - T)} \sigma_{23}. \quad (5.83)$$

Таким образом, и пьезоэлектрический модуль d_{123} , и коэффициент упругой податливости s_{2323} следуют в обеих фазах закону Кюри - Вейсса. Можно сказать, что эти аномалии являются следствием аномалии диэлектрической проницаемости. Действительно, "истинная" пьезоэлектрическая константа, связывающая деформацию u_{23} и поляризацию P_1 , равна a_2/a_1 , т.е. не зависит от температуры.

Обратимся, наконец, ко второму типу "переходящих" пьезомодулей; дифференцируя (5.77) по σ_{13} , имеем

$$u_{13} = -\frac{\partial\Phi}{\partial\sigma_{13}} = (b\eta_0^2 + d)E_2. \quad (5.84)$$

Видно, что деформация u_{13} появляется только при наличии внешнего электрического поля E_2 , т.е. спонтанная деформация типа u_{13}^0 в данном случае не возникает. При $T \rightarrow T_K$ и σ_{13} , $E_2 \rightarrow 0$ получаем

$$d_{213} = \begin{cases} d & \text{при } T > T_K, \\ d + \alpha b(T_K - T)/\beta & \text{при } T < T_K. \end{cases} \quad (5.85)$$

Это означает, что d_{213} претерпевает излом в точке фазового перехода.

Подводя итог проведенному анализу, мы можем констатировать, что пьезоэлектрические модули кристалла с фазовым переходом второго рода испытывают аномальное изменение в точке фазового перехода. Аналогичным образом можно рассмотреть электромеханические свойства кристаллов, фазовые переходы в которых описываются многокомпонентным параметром порядка; пример подобного анализа дан выше для выяснения характера аномалий коэффициентов упругой податливости. Мы полагаем, что читатель достаточно освоил методы нахождения аномалий различных термодинамических величин с помощью теории Ландау и сможет сделать это сам.

Пусть η преобразуется как компонента тензора третьего ранга. Это означает, что в выражении для термодинамического потенциала появляются дополнительные инварианты, из которых нас будет интересовать

лишь $\eta E_i \sigma_{kl}$ (очевидно, что $E_i \sigma_{kl}$ имеет трансформационные свойства компоненты тензора третьего ранга). Для компоненты u_{kl} имеем при $\sigma_{kl} = 0$

$$u_{kl} \sim \eta_0 E_i. \quad (5.86)$$

Таким образом, в несимметричной фазе появляется пьезоэффект, т. е. имеет место деформация, пропорциональная напряженности электрического поля. Это еще один пример морфического эффекта — появления при понижении симметрии новых, отличных от нуля компонент материальных тензоров. Значение пьезоконстанты пропорционально равновесному значению параметра порядка η_0 , т. е. разным доменам отвечают разные знаки пьезоконстанты. Казалось бы, пьезоконстанта играет для такого фазового перехода (рассматриваемая ситуация реализуется, например, для перехода из кубической фазы в NH_4Cl , для $\alpha - \beta$ - перехода в кварце) ту же роль, что и поляризация для сегнетоэлектрического перехода. Иногда говорят даже, что в обсуждаемом случае параметром порядка является пьезоконстанта. Такое утверждение представляется, однако, неверным. В отличие от поляризации пьезоконстанта является не полевым, а материальным тензором. Переменные же, от которых зависит неполный термодинамический потенциал и которые имеют смысл степеней свободы системы, являются полевыми величинами. Отметим, что пропорциональность между η_0 и значением пьезоконстанты, дает удобный метод измерения температурной зависимости η_0 . Что же касается других аномалий, то данный фазовый переход не обладает спецификой по сравнению со случаем нетензорного параметра порядка.

Пусть, далее, η преобразуется и как некая компонента тензора четвертого ранга. Такая ситуация реализуется, например, для $\alpha - \beta$ - перехода в кварце. Может показаться странным, что параметр порядка для кварца имеет одновременно трансформационные свойства компоненты тензора третьего и четвертого рангов. Казалось бы, то, чем отличаются тензоры разных рангов — это как раз и есть трансформационные свойства. Последнее справедливо, однако, для группы всех преобразований симметрии изотропного пространства, т. е. для всех поворотов системы координат и отражений во всех плоскостях. Вместе с тем, говоря о трансформационных свойствах η , мы имеем в виду группу симметрии симметричной фазы. Эта группа содержит лишь ограниченное число поворотов и отражений, при которых компоненты тензоров разных рангов могут преобразовываться одинаковым образом.

В обсуждаемом случае к перекрестным членам добавятся следующие:

$$\eta \sigma_{ik} \sigma_{lm}, \quad \eta E_i E_k \sigma_{lm}. \quad (5.87)$$

Поскольку $\sigma_{ik} \sigma_{lm}$ не является инвариантом (это произведение преобразуется, как параметр порядка), в термодинамическом потенциале отсутствует член, содержащий только $\sigma_{kl} \sigma_{lm}$, т. е. в симметричной фазе отсутствует соответствующая компонента тензора упругих податливостей, $s_{iklm} = 0$. В несимметричной фазе эта компонента появится, причем

$s_{iklm} \sim \eta_0$, т. е. вновь появляющаяся компонента тензора упругих податливостей имеет разные знаки в разных доменах. Это, конечно, не означает, что упругие свойства разных доменов различны. Тот факт, что сдвиговая податливость s_{iklm} имеет разные знаки в разных доменах, означает лишь различие в ориентации указательных поверхностей тензора упругих податливостей в разных доменах. В рассматриваемом случае измерение податливости s_{iklm} представляет собой удобный метод исследования температурной зависимости η_0 . Естественно, что если η совпадает по трансформационным свойствам с тензором шестого ранга, в несимметричной фазе возникает новая константа тензора нелинейных податливостей, пропорциональная η_0 и т. д.

6. Учет флуктуаций параметра порядка в феноменологической теории

6.1. Учет пространственно-неоднородных флуктуаций параметра порядка в неполном термодинамическом потенциале

Уточним допущения, которые делались при построении феноменологической теории фазовых переходов Ландау. Основным предположением теории является допущение о нормальных, “неособенных” температурных зависимостях коэффициентов разложения неполного термодинамического потенциала. Так, считалось, например, что зависимость $\Phi_0(p, T)$ в окрестности точки фазового перехода такая же, как и вдали от нее. По определению неполный термодинамический потенциал $\Phi_0(p, T)$ учитывает вклад в полный термодинамический потенциал всех степеней свободы, кроме η . Неявно предполагалось, что эти степени свободы “не чувствуют” фазового перехода. Представление о том, что фазовый переход не затрагивает других степеней свободы, кроме η , лежит также неявно в основе предположения о “неособенной” температурной зависимости коэффициентов разложения термодинамического потенциала.

Мы покажем ниже, что эти допущения не верны. Ранее рассматривался неполный термодинамический потенциал, зависящий от одной степени свободы кристалла — однородного по его объему параметра порядка η . Пространственно-неоднородные распределения параметра порядка отвечают другим степеням свободы кристалла, и их число сравнимо с полным числом частиц или с полным числом степеней свободы. Как оказывается, тепловое движение, отвечающее этим степеням свободы, затрагивается фазовым переходом; что проявляется в существенном возрастании флуктуаций, отвечающих этим степеням свободы. Учитывая это обстоятельство, можно надеяться на уточнение феноменологической теории.

Рассмотрим подробнее вопрос о *флуктуациях параметра порядка*. Уже из самого вида термодинамического потенциала (2.33) следует, что вблизи точки фазового перехода флуктуации η должны резко возрастать.

Это возрастание следует из того, что выше T_K кривая $\Phi(\eta)$ имеет при $\eta = 0$ минимум, а ниже — максимум. Следовательно, при малых η и $T = T_K$ зависимость $\Phi(\eta)$ становится весьма слабой, так что довольно значительные изменения параметра порядка не вызывают заметного изменения термодинамического потенциала; вероятность флуктуаций при этом возрастает.

Определим среднеквадратичное отклонение параметра порядка в симметричной фазе ($\eta_0 = 0$)

$$\langle \eta^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \eta^2 \exp \left(-\frac{\Phi(T, \eta)}{k_B T} \right) d\eta \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{\Phi(T, \eta)}{k_B T} \right) d\eta \right]^{-1} \quad (6.1a)$$

Ограничиваясь в (6.1a) в выражении для Φ членом, квадратичным по η (см. (2.33)), и подставляя значения табличных интегралов, получаем

$$\langle \eta^2 \rangle = k_B T / v \alpha (T - T_K), \quad (6.16)$$

где v — объем кристалла *).

Видно, что $\langle \eta^2 \rangle \rightarrow \infty$ при $T \rightarrow T_K$. Ясно, что вблизи точки фазового перехода увеличивается также и вероятность *пространственно-неоднородных* флуктуаций параметра порядка, связанных с состояниями, для которых $\eta = \eta(\mathbf{r})$, и параметр порядка достаточно медленно изменяется по объему кристалла. Поэтому, если представить локальное значение параметра порядка $\eta(\mathbf{r})$ в виде ряда

$$\eta(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \eta_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (6.2)$$

где $\eta_{\mathbf{k}}$ — его фурье-компонента с волновым вектором $\mathbf{k}$, то можно утверждать, что величины $\eta_{\mathbf{k}}$, соответствующие малым $\mathbf{k}$, являются сильно флуктуирующими.

Обсудим несколько подробнее смысл разложения (6.2). Оно предполагает фактически, что кристалл рассматривается не как дискретная структура, а как однородная сплошная среда. Такое представление, конечно, отвечает не слишком быстро меняющейся в пространстве функции $\eta(\mathbf{r})$: характерные длины, на которых эта функция претерпевает значительные изменения, должны быть, во всяком случае, на много больше постоянной решетки. Это означает, что суммирование по $\mathbf{k}$ в (6.2) должно быть ограничено векторами, модуль которых не превышает $k_{\max} \ll \pi/a$ (a — постоянная решетки). Разумно выбрать $k_{\max}$ таким образом, чтобы учесть в выражении (6.2) те степени свободы, которые “чувствуют” фазовый переход. Тем самым мы разбиваем все степени свободы на две группы, “чувствующие” и “не чувствующие” фазовый переход; переменными термодинамического потенциала будут степени свободы, отвечающие только первой группе.

Величина $\eta(\mathbf{r})$, конечно, действительная, и поэтому в разложении (6.2) фурье-компоненты η должны удовлетворять условию

$$\eta_{-\mathbf{k}} = \eta_{\mathbf{k}}^* \quad (6.3)$$

*) В этой главе, в отличие от предыдущих, мы не будем считать, что кристалл имеет единичный объем и, следовательно, $\Phi(p, T) = v\varphi(p, T)$.

(звездочка означает комплексно-сопряженное значение). В самом деле

$$\eta(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \eta_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \eta^*(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \eta_{\mathbf{k}}^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} ;$$

отсюда следует справедливость равенства (6.3). Величины $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, как обычно, полагаем удовлетворяющими периодическим граничным условиям; таким образом, если объем прямоугольного образца кристалла $v = L_1 L_2 L_3$, то допустимые значения компонент волнового вектора

$$k_x = \frac{2\pi}{L_1} n_1, \quad k_y = \frac{2\pi}{L_2} n_2, \quad k_z = \frac{2\pi}{L_3} n_3, \quad (6.4)$$

где $n_1, n_2, n_3 = 0, 1, 2, \dots$ — целые числа. При этом значения $\mathbf{k}$ распределены в пространстве k_x, k_y, k_z с постоянной плотностью, равной $v/(2\pi)^3$. Тогда общее число волновых векторов, фигурирующих в (6.2), будет равно $(4\pi/3)k_{\max}^3 v/(2\pi)^3$, т.е. пропорционально объему кристалла. Другими словами, относительная доля числа степеней свободы, отвечающая слабонеоднородным, т.е. длинноволновым флуктуациям η , остается конечной для сколь угодно больших систем. Отметим, что в (6.2) член $\eta_{\mathbf{k}=0}$ отвечает параметру порядка, однородному по всему объему кристалла.

Неполный термодинамический потенциал кристалла будет теперь представлен функционалом

$$\Phi = \int_v \varphi(\eta(\mathbf{r})) d\mathbf{v}, \quad (6.5)$$

где $\varphi(\eta(\mathbf{r}))$ — плотность термодинамического потенциала.

Построим выражение для плотности неполного термодинамического потенциала, исходя из следующих соображений. Представим себе, что кристалл разбит на ряд областей, настолько малых, что внутри каждой области можно считать $\eta(\mathbf{r}) = \text{const}$. Энергию кристалла можно представить как сумму объемных энергий этих областей и энергии взаимодействия между ними. Выражение для плотности термодинамического потенциала каждой такой области можно записать в виде, подобном тому, как это делается в теории Ландау; взаимодействие между областями можно учесть, полагая изменение параметра порядка в пограничной области достаточно плавным и захватывающим большое число элементарных ячеек. Тогда для соседних областей n и $n+1$ приближенное выражение для энергии взаимодействия, приходящейся на единицу объема, будет иметь вид

$$\frac{c}{2d^3} [\eta(x_n) - \eta(x_{n+1})]^2 \approx \frac{1}{2} \delta \left(\frac{d\eta}{dx} \right)^2,$$

где x — некоторое направление в кристалле, c и δ — константы, отличающиеся размерностью: $\delta = c/d^2$, d — величина с размерностью длины,

имеющая порядок размера области. Окончательно выражение для плотности неполного термодинамического потенциала имеет вид

$$\varphi(\eta) = \varphi_0 + \frac{1}{2}A\eta^2(\mathbf{r}) + \frac{1}{4}\beta\eta^4(\mathbf{r}) + \delta(\text{grad } \eta)^2, \quad (6.6)$$

здесь $A = \alpha(T - T_K)$.

Отметим, что выражение (6.6) можно получить также из соображений, связанных с возможностью разложения термодинамического потенциала в ряд по степеням не только η , но и производных η . Постоянная δ , как мы увидим далее, имеет непосредственное отношение к виду колебательного спектра кристалла (см. гл. 9) и определяется взаимодействием атомов смещающихся при фазовом переходе подрешеток: последний член в (6.6) делает энергетически невыгодными резкие (скачкообразные) изменения параметра порядка.

Итак, неполный термодинамический потенциал

$$\Phi = \varphi_0 v + \int_v \left\{ \frac{1}{2}A\eta^2(\mathbf{r}) + \frac{1}{4}\beta\eta^4(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}\delta(\text{grad } \eta)^2 \right\} d v. \quad (6.7)$$

Подставляя сюда (6.2) и учитывая, что

$$\int_v e^{i\mathbf{k}_1\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}_2\mathbf{r}} d v = \begin{cases} 0 & \text{при } \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 \neq 0, \\ v & \text{при } \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = 0, \end{cases}$$

$$\int_v e^{i\mathbf{k}_1\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}_2\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}_3\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}_4\mathbf{r}} d v = \begin{cases} 0 & \text{при } \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4 \neq 0, \\ v & \text{при } \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4 = 0, \end{cases}$$

а $\text{grad } \eta = \sum_{\mathbf{k}} i\mathbf{k}\eta_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, имеем, ограничиваясь членами четвертой степени по η ,

$$\Phi(p, T, \eta_{\mathbf{k}=0}, \dots, \eta_{\mathbf{k}_{\max}}) = \varphi_0 v + \frac{1}{2}v \sum_{\mathbf{k}} (A + \delta k^2) \eta_{\mathbf{k}} \eta_{-\mathbf{k}} + \frac{v}{4}\beta \sum_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4 = 0} \eta_{\mathbf{k}_1} \eta_{\mathbf{k}_2} \eta_{\mathbf{k}_3} \eta_{\mathbf{k}_4}. \quad (6.8)$$

Здесь суммирование проводится по всем значениям $k \leq k_{\max}$, определяющим число переменных в неполном термодинамическом потенциале. Обратим внимание на то, что коэффициенты φ_0 , A и β в уравнении (6.8) не совпадают с коэффициентами термодинамического потенциала теории Ландау, поскольку при получении (6.8) интегрирование проводилось по существенно меньшему числу переменных. Эти переменные "не чувствуют" фазовый переход, и теперь мы имеем все основания считать, что эти новые коэффициенты не имеют каких-либо особенностей в температурном поведении вблизи T_K . Переход от выражения (6.8) к потенциалу теории Ландау проще всего провести, если пренебречь последней суммой в правой части (6.8). Это означает, что полученные

результаты будут справедливы лишь в симметричной фазе и не слишком близко к точке фазового перехода.

Учитывая условие (6.3) и общую процедуру, описанную в гл. II, получаем равновесный термодинамический потенциал системы

$$\Phi(p, T) = \Phi_0 - k_B T \times \\ \times \ln \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ \frac{-1}{k_B T} \sum_{\mathbf{k}} \frac{v}{2} [\alpha(T - T_K) + \delta k^2] (a_{\mathbf{k}}^2 + b_{\mathbf{k}}^2) \right\} \prod_{\mathbf{k}} da_{\mathbf{k}} db_{\mathbf{k}}. \quad (6.9)$$

Здесь $a_{\mathbf{k}}$ и $b_{\mathbf{k}}$ - действительная и мнимая части комплексных величин $\eta_{\mathbf{k}}$ соответственно:

$$\eta_{\mathbf{k}} = a_{\mathbf{k}} + ib_{\mathbf{k}}, \quad \eta_{-\mathbf{k}} = a_{\mathbf{k}} - ib_{\mathbf{k}};$$

суммирование в (6.9) ведется по всем $\mathbf{k}$, удовлетворяющим условию $|k| < k_{\max}$.

Полагая, как обычно, $a_{\mathbf{k}}^2 + b_{\mathbf{k}}^2 = r_{\mathbf{k}}^2$, $da_{\mathbf{k}} db_{\mathbf{k}} = 2\pi r_{\mathbf{k}} dr_{\mathbf{k}}$, получаем

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ \frac{-1}{k_B T} \sum_{\mathbf{k}} \frac{v}{2} [\alpha(T - T_K) + \delta k^2] r_{\mathbf{k}}^2 \right\} 2\pi \prod_{\mathbf{k}} r_{\mathbf{k}} dr_{\mathbf{k}} = \\ = \prod_{\mathbf{k}} \left(\frac{\pi k_B T}{v/2 [\alpha(T - T_K) + \delta k^2]} \right), \quad (6.10)$$

и, следовательно, (6.9) переходит в

$$\Phi(p, T) = \Phi_0 + k_B T \sum_{\mathbf{k}} \ln [\alpha(T - T_K) + \delta k^2], \quad (6.11)$$

где Φ_0 теперь включает все монотонно зависящие от температуры слагаемые термодинамического потенциала.

Суммирование по $\mathbf{k}$ в (6.11) можно заменить интегрированием, поскольку, как уже упоминалось, допустимые значения $\mathbf{k}$ равномерно распределены в пространстве волновых векторов с плотностью $v/(2\pi)^3$:

$$\Phi(p, T) = \Phi_0 + k_B T \frac{v}{(2\pi)^3} \int_0^{k_{\max}} \ln [\alpha(T - T_K) + \delta k^2] d^3k = \\ = \Phi_0 + k_B T \frac{v}{(2\pi)^3} \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{k_{\max}} k^2 \ln [\alpha(T - T_K) + \delta k^2] dk = \\ = \Phi_0 + k_B T \frac{v}{2\pi^2} \int_0^{k_{\max}} k^2 \ln [\alpha(T - T_K) + \delta k^2] dk,$$

где мы представили элемент объема d^3k в пространстве k_x, k_y, k_z обычным образом в виде $d^3k = k^2 \sin \theta d\varphi dk d\theta$.

Вклад в удельную теплоемкость симметричной фазы, обусловленный флуктуациями,

$$\Delta C_p^{\text{фл}} = -\frac{T}{v} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} = \frac{k_B T^2 \alpha^2}{2\pi^2 \delta^2} \int_0^{k_{\max}} \frac{k^2 dk}{[\alpha(T - T_K)/\delta + k^2]^2}. \quad (6.12)$$

Табличный интеграл в правой части (6.12) обращается в нуль на нижнем пределе, поэтому имеем

$$\Delta C_p^{\text{фл}} = \frac{k_B T^2 \alpha^2}{2\pi^2 \delta^2} \left[-\frac{k_{\max}}{\alpha(T - T_K)/\delta + k_{\max}^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta}{\alpha(T - T_K)} \right)^{1/2} \operatorname{arctg} \left(\frac{\delta k_{\max}^2}{\alpha(T - T_K)} \right)^{1/2} \right]. \quad (6.13)$$

Это выражение можно упростить, если считать, что $\alpha(T - T_K) \ll \delta k_{\max}^2$, т.е. рассматривается область, достаточно близкая к точке фазового перехода. В этом случае $\operatorname{arctg} [\delta k_{\max}^2 / \alpha(T - T_K)]^{1/2}$ можно приближенно заменить на $\pi/2$, знаменатель в первом слагаемом — на $k_{\max}^2$ и, включая члены, монотонно зависящие от температуры в окрестности T_K , в нормальную часть теплоемкости, получаем

$$\Delta C_p^{\text{фл}} \approx \frac{k_B T^2 \alpha^{3/2}}{8\pi \delta^{3/2}} (T - T_K)^{-1/2}. \quad (6.14)$$

Существенно, что в окончательный результат не вошла величина $k_{\max}$. Это означает, что для изложенной теории приближенность деления степеней свободы на “чувствующие” и “не чувствующие” фазовый переход не является существенной.

6.2. Область применимости теории

Ландау для несегнетоэлектрических структурных фазовых переходов

Из соотношения (6.14) для части теплоемкости, обязанной флуктуациям параметра порядка, видно, что параметр δ , определяющий, по существу, взаимодействие флуктуационно возникающих областей с различными η , играет важную роль в определении аномалий термодинамических характеристик кристалла. В частности, предельные случаи $\delta \rightarrow \infty$ и $\delta \rightarrow 0$ отвечают нефизическим ситуациям, когда соответственно либо смещения атомов полностью скоррелированы по всему кристаллу и флуктуационные эффекты отсутствуют, либо когда возникновение простран-

твенно-неоднородных распределений параметра порядка не сопровождается заметным увеличением энергии кристалла, а смещения атомов не скоррелированы даже на расстояниях порядка дистанции между ближайшими соседями. Вообще же физическая оценка параметра δ по порядку величины может быть сделана из следующих соображений. Можно полагать, что вдали от точки фазового перехода ($T - T_K \sim T_K$) энергия взаимодействия флуктуаций имеет величину порядка объемной энергии $(1/2)\alpha T_K \eta_0^2$ при изменениях η от 0 до η_0 на некотором характерном для системы расстоянии ξ_0 :

$$\frac{1}{2}\alpha T_K \eta_0^2 \sim \frac{1}{2}\delta \frac{\eta_0^2}{\xi_0^2},$$

т. е.

$$\delta \sim \alpha \xi_0^2 T_K. \quad (6.15)$$

Саму величину $\xi_0 = \sqrt{\delta/\alpha T_K}$ можно рассматривать как радиус корреляции флуктуаций вдали от точки фазового перехода, имеющий порядок величины параметра элементарной ячейки.

Полученный результат (см. (6.14)) показывает, что следует ожидать аномального изменения теплоемкости при $T \rightarrow T_K$, помимо скачкообразного изменения, предсказываемого теорией Ландау (рис.6.1). Следует иметь в виду, что выражение (6.12) является приближенным. Оно получено в пренебрежении членами четвертой степени в выражении для термодинамического потенциала (6.8). В более точной теории оценивается, что учет этих членов существен в непосредственной

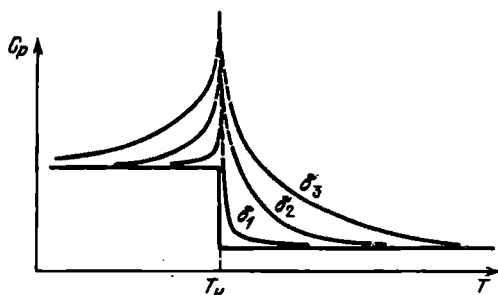


Рис. 6.1. Температурная зависимость теплоемкости в окрестности точки фазового перехода второго рода для различных значений δ : $\delta_1 > \delta_2 > \delta_3$. Степенька соответствует теории Ландау

окрестности точки фазового перехода. Согласно этой теории флуктуационный вклад в теплоемкость имеет более слабую температурную зависимость, чем в выражении (6.14), но тем не менее расходимость остается. Мы показали, что результаты, следующие из теории Ландау (см. гл. 2), будут неприменимы в какой-то окрестности точки фазового перехода. Эту окрестность можно оценить, например, при помощи неравенства

$$\Delta C_p^{\text{фл}} \geq \Delta C_p^{\text{Л}} = \alpha^2 T_K / 2\beta, \quad (6.16)$$

где $\Delta C_p^{\text{Л}}$ — скачок теплоемкости в теории Ландау. Имеем отсюда

$$\frac{k_B T_K^{3/2} \alpha^{3/2}}{8\pi\delta^{3/2}} \frac{T_K^{1/2}}{(T - T_K)^{1/2}} \geq \Delta C_p^{\text{Л}},$$

или

$$\frac{T - T_K}{T_K} \leq \frac{k_B^2}{64\pi^2 \xi_0^6 \Delta C_p^{\text{Л}^2}}. \quad (6.17)$$

В области температур, где выполняется неравенство (6.17), существенны флуктуационные эффекты, и теория Ландау не описывает температурные зависимости термодинамических параметров.

Существенно, что в области неприменимости теории Ландау особую температурную зависимость имеет не только Φ_0 , но и другие коэффициенты разложения термодинамического потенциала по степеням параметра порядка, так что само разложение оказывается неправомерным при $T \rightarrow T_K$.

Это можно пояснить следующим образом. Преобразуем (6.8) так, чтобы выделить в явном виде параметр порядка — единственную степень свободы, фигурирующую в теории Ландау — $\eta_{\mathbf{k}=0}$, после чего попытаемся проинтегрировать полученное выражение по всем переменным, кроме $\eta_{\mathbf{k}=0}$. Имеем

$$\begin{aligned} \frac{1}{v} \Phi(p, T, \eta_{\mathbf{k}=0}, \dots, \eta_{\mathbf{k}}, \dots) = & \varphi_0 + A \eta_{\mathbf{k}=0}^2 + \frac{\beta}{4} \eta_{\mathbf{k}=0}^4 + \\ & + \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{k}} (A + \delta k^2) \eta_{\mathbf{k}} \eta_{-\mathbf{k}} + \frac{\beta}{4} \sum'_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4 = 0} \eta_{\mathbf{k}_1} \eta_{\mathbf{k}_2} \eta_{\mathbf{k}_3} \eta_{\mathbf{k}_4} + \\ & + \frac{3\beta}{2} \eta_{\mathbf{k}=0}^2 \sum'_{\mathbf{k}} \eta_{\mathbf{k}} \eta_{-\mathbf{k}} + \beta \eta_{\mathbf{k}=0} \sum'_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 = 0} \eta_{\mathbf{k}_1} \eta_{\mathbf{k}_2} \eta_{\mathbf{k}_3}. \end{aligned} \quad (6.18)$$

Здесь в штрихованные суммы не входят слагаемые, включающие в качестве сомножителей величину $\eta_{\mathbf{k}=0}$; две последние суммы включают произведения фурье-компонент параметра порядка, в которых $\eta_{\mathbf{k}=0}$ встречается соответственно два раза и один раз (отметим, что слагаемых, в которых $\eta_{\mathbf{k}=0}$ встречается три раза, быть не может в силу условия $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4 = 0$). Будем далее для простоты обозначать $\eta_{\mathbf{k}=0} = \eta$. Тогда искомая величина

$$\Phi(p, T, \eta) = -k_B T \ln \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{\Phi(p, T, \eta, \dots, \eta_{\mathbf{k}}, \dots)}{k_B T} \right] \prod'_{\mathbf{k}} d\eta_{\mathbf{k}}, \quad (6.19)$$

где интегрирование производится по всем $\eta_{\mathbf{k}}$, кроме $\eta_{\mathbf{k}=0}$. При вычислении интеграла в (6.19) попробуем упростить задачу, считая, что общие тенденции можно уловить, не принимая во внимание суммы, в которые

$\eta_{\mathbf{k}}$ входит в степени более высокой, чем вторая. Тогда

$$\Phi(p, T, \eta) = \Phi_0 + A\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 - k_B T \ln \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ \frac{-1}{k_B T} \sum_{\mathbf{k}} \frac{v}{2} (A + 3\beta\eta^2 + \delta k^2) \eta_{\mathbf{k}} \eta_{-\mathbf{k}} \right\} \prod_{\mathbf{k}} d\eta_{\mathbf{k}}. \quad (6.20)$$

Сравнивая полученное выражение с (6.9) и производя интегрирование по действительным переменным, получаем

$$\Phi(p, T, \eta) = \Phi_0 + A\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 + \frac{k_B T}{2\pi^2} \int_0^{k_{\max}} k^2 \ln (A + 3\beta\eta^2 + \delta k^2) dk. \quad (6.21)$$

Видно, что учет, даже частичный, флуктуаций параметра порядка приводит к перенормировке коэффициентов разложения термодинамического потенциала по четным степеням параметра порядка. Последнее слагаемое в (6.21) может быть разложено в ряд по η ; тогда мы получим, учитывая два первых члена разложения, новые, перенормированные коэффициенты:

$$\tilde{A} = A + 3\beta \frac{k_B T}{2\pi^2} \int_0^{k_{\max}} \frac{k^2 dk}{A + \delta k^2}, \quad (6.22a)$$

$$\tilde{\beta} = \beta - \frac{9\beta^2 k_B T}{2\pi^2} \int_0^{k_{\max}} \frac{k^2 dk}{(A + \delta k^2)^2}. \quad (6.22b)$$

В рассматриваемом приближении температура фазового перехода T_K^* оказывается смещенной относительно температуры, входящей в неполный термодинамический потенциал:

$$\begin{aligned} \tilde{A} &= \frac{1}{2}\alpha(T - T_K) + \frac{3\beta k_B T}{2\pi^2 \delta} k_{\max} - \frac{3\beta k_B T \alpha^{1/2} (T - T_K)^{1/2}}{2\pi^2 \delta^{3/2}} \operatorname{arctg} \frac{k_{\max}}{\sqrt{A/\delta}} \approx \\ &\approx \frac{1}{2}\alpha(T - T_K^*) - \frac{3\beta k_B T \alpha^{1/2}}{4\pi \delta^{3/2}} (T - T_K)^{1/2}, \end{aligned}$$

$$T_K^* = T_K - \frac{3\beta k_B T}{\pi^2 \alpha \delta} k_{\max}.$$

Коэффициент β становится зависящим от температуры, уменьшаясь при $T \rightarrow T_K$; интеграл в (6.22b) аналогичен уже рассмотренному выше (см. (6.12)), так что сразу получаем

$$\tilde{\beta} = \beta - d/\sqrt{T - T_K}, \quad d = \text{const.}$$

Подчеркнем, что коэффициент $\tilde{A}$, вычисленный с учетом флуктуаций, является уже нелинейной функцией температуры, что свидетельствует об отклонении от закона Кюри – Вейсса вблизи точки фазового перехода. Истинной температурой фазового перехода является, очевидно, T_K . Можно показать, что при более точном рассмотрении в формуле для $\tilde{A}$ температура T_K заменяется на T_K^* и во втором члене.

Конечно, в силу приближенности проведенных оценок речь может идти только о тенденциях в изменении коэффициентов. Тем не менее сам факт аномального (с позиций теории Ландау) изменения теплоемкости и коэффициентов разложения термодинамического потенциала свидетельствует о наличии особенности при $T = T_K$ и необходимости построения более точной теории.

6.3. Область применимости теории Ландау для сегнетоэлектрических фазовых переходов

Приложим теперь наш подход к случаю сегнетоэлектрических кристаллов, где пространственно–неоднородные распределения параметра порядка неизбежно связаны с возникновением макроскопического электрического поля, которое может оказывать воздействие на флуктуации.

Рассмотрим сначала случай одноосного сегнетоэлектрического кристалла, у которого спонтанная поляризация возникает только по одному кристаллографическому направлению, и параметр порядка пропорционален компоненте вектора поляризации вдоль этого направления; поляризацию по другим направлениям не будем учитывать вообще. Уравнению (6.2) будет теперь соответствовать

$$P_z(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} P_{z,\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (6.23)$$

где, как и ранее,

$$P_{z,\mathbf{k}} = a\eta_{\mathbf{k}}. \quad (6.24)$$

Из (6.24) следует, что пространственно–неоднородное распределение поляризации в объеме кристалла в точности соответствует распределению параметра порядка, однако сопутствующие параметру порядка электрические эффекты зависят от эффективных зарядов смещающихся подрешеток и характера самих смещений.

Рассматривая неполный термодинамический потенциал кристалла и его изменения, связанные с флуктуациями параметра порядка, обуславливающими флуктуации электрической поляризации, необходимо принимать во внимание специфику дальнедействующего диполь–дипольного взаимодействия между изменениями поляризации в разных точках кристалла. Электрические силы, действующие на элемент кристалла, расположенный в точке, определяемой радиус-вектором $\mathbf{r}$, и имеющий поляризацию $\mathbf{P}(\mathbf{r})$, со стороны других участков кристалла можно задать с

помощью макроскопического электрического поля $\mathbf{E}(\mathbf{r})$. Это поле определяется уравнениями электростатики:

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = 0, \quad (6.25a)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = 0. \quad (6.25b)$$

В частности, если распределение поляризации имеет вид (6.23), то с фурье-компонентой поляризации $\mathbf{P}_{\mathbf{k}}$ связано пространственно-неоднородное распределение электрического поля

$$\mathbf{E}_{\mathbf{k}} = -4\pi (\mathbf{P}_{\mathbf{k}} \mathbf{k} / k) \mathbf{k} / k, \quad (6.26)$$

и дальнедействующее диполь-дипольное взаимодействие может быть учтено в термодинамическом потенциале членом

$$-\int_v \frac{1}{2} \mathbf{P}(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) dv = -\frac{v}{2} \sum_{\mathbf{k}} P_{z,\mathbf{k}} E_{z,-\mathbf{k}} = 2\pi v \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{k_z}{k} \right)^2 P_{z,\mathbf{k}} P_{z,-\mathbf{k}}. \quad (6.27)$$

Здесь k_z — проекция волнового вектора $\mathbf{k}$ на направление оси z , вдоль которой направлен вектор $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ (рис. 6.2). Очевидно, $k_z/k = \cos \theta$, где θ — угол между направлениями полярной оси z и волнового вектора $\mathbf{k}$.

Покажем справедливость соотношения (6.26). Из (6.25a) получаем $[\mathbf{k} \mathbf{E}_{\mathbf{k}}] = 0$, т.е. вектор электрического поля в $\mathbf{k}$ -й поляризационной волне всегда направлен вдоль волнового вектора $\mathbf{k}$.

С другой стороны, из (6.25b) имеем

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = -4\pi \operatorname{div} \mathbf{P}, \quad \text{или} \quad (\mathbf{k} \mathbf{E}_{\mathbf{k}}) = -4\pi (\mathbf{P}_{\mathbf{k}} \mathbf{k}). \quad (6.28)$$

Поскольку $\mathbf{k} \parallel \mathbf{E}_{\mathbf{k}}$,

$$E_{\mathbf{k}} = -4\pi \left(\mathbf{P}_{\mathbf{k}} \frac{\mathbf{k}}{k} \right),$$

или, умножая обе части этого уравнения на единичный вектор $\mathbf{k}/k$, получаем (6.26). Из (6.26) следует, в частности, что для поперечной волны ($\mathbf{P}_{\mathbf{k}} \perp \mathbf{k}/k$) $\mathbf{E}_{\mathbf{k}} = 0$, тогда как для продольной волны $\mathbf{E}_{\mathbf{k}} = -4\pi \mathbf{P}_{\mathbf{k}}$. Из рис. 6.3 хорошо видно, с чем связано это различие: в случае продольных волн в объеме кристалла возникают заряженные области, создающие ма-

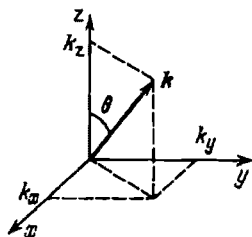


Рис. 6.2. Ориентация волнового вектора поляризационной волны относительно полярной оси z

макроскопическое электрическое поле, направленное противоположно направлению вектора поляризации в данной точке кристалла *).

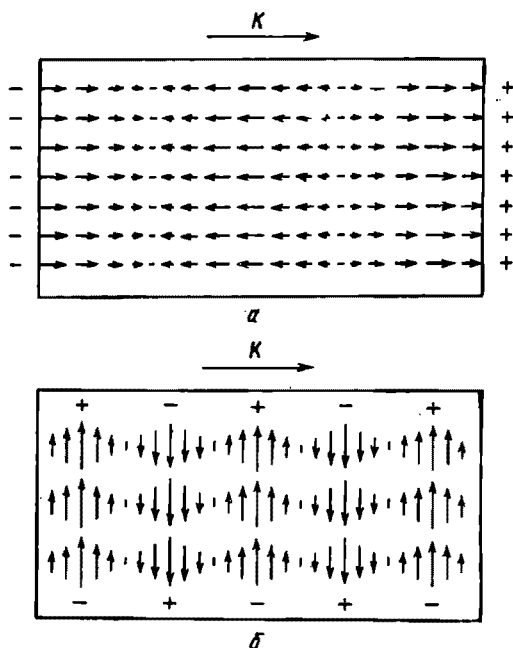


Рис. 6.3. Продольные (а) и поперечные (б) поляризационные волны в кристалле.

Запишем выражение для неполного термодинамического потенциала одноосного сегнетоэлектрического кристалла с учетом макроскопического электрического поля, обусловленного дальнедействующими кулоновскими силами.

Учитывая (6.8), (6.27) и (6.24), получаем

$$\Phi(p, T, \eta_0, \dots, \eta_{\mathbf{k}}) = \varphi_0 v + \frac{v}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left[A + \delta k^2 + 4\pi \left(\frac{k_z}{k} \right)^2 a^2 \right] \eta_{\mathbf{k}} \eta_{-\mathbf{k}} + \dots \quad (6.29)$$

Видно, что если смещения атомов вдоль оси z не связаны с возникновением поляризации ($a = 0$), получаем уже рассмотренный выше случай и аномалии теплоемкости типа (6.14). С другой стороны, в случае, если $a \neq 0$, можно ожидать относительного уменьшения вклада критических флуктуаций параметра порядка в термодинамический потенциал.

* Электрическое поле, обусловленное связанными зарядами на поверхности или в объеме кристалла, называют по этой причине *деполяризующим*.

Вместо (6.9) теперь имеем

$$\begin{aligned}
 \Phi(p, T) &\approx \Phi_0 - k_B T \ln \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \sum_{\mathbf{k}} \frac{v}{2} [\alpha(T - T_K) + \right. \\
 &\quad \left. + \delta k^2 + 4\pi \left(\frac{k_z}{k} \right)^2 a^2] \eta_{\mathbf{k}} \eta_{-\mathbf{k}} \right\} \prod_{\mathbf{k}} d\eta_{\mathbf{k}} d\eta_{-\mathbf{k}} = \\
 &= \Phi_0 + k_B T \sum_{\mathbf{k}} \ln [\alpha(T - T_K) + \delta k^2 + 4\pi a^2 \cos^2 \theta] = \\
 &= \Phi_0 + k_B T \frac{v}{(2\pi)^3} \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \times \\
 &\quad \times \int_0^{k_{\max}} k^2 \sin \theta \ln [\alpha(T - T_K) + \delta k^2 + 4\pi a^2 \cos^2 \theta] dk. \quad (6.30)
 \end{aligned}$$

Интегрируя по φ и дифференцируя (6.30) по T , имеем для энтропии симметричной фазы

$$\begin{aligned}
 S &= -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = S_0 - \frac{k_B T \alpha v}{(2\pi)^2} \int_0^{k_{\max}} k^2 dk \int_{-1}^{+1} \frac{d(\cos \theta)}{\alpha(T - T_K) + \delta k^2 + 4\pi a^2 \cos^2 \theta} \approx \\
 &\approx S_0 - \frac{k_B T \alpha v}{2(2\pi)^3 a^2} \int_0^{k_{\max}} k^2 dk \int_{-1}^{+1} \frac{d(\cos \theta)}{[\alpha(T - T_K) + \delta k^2]/(4\pi a^2) + \cos^2 \theta} = \\
 &= S_0 - \frac{k_B T \alpha v}{2(2\pi)^3 a^2} \int k^2 dk \sqrt{\frac{4\pi a^2}{\alpha(T - T_K) + \delta k^2}} \times \\
 &\quad \times \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{4\pi a^2}{\alpha(T - T_K) + \delta k^2}}.
 \end{aligned}$$

Во всей интересующей нас области температур аргумент тангенса достаточно велик, так что

$$\operatorname{arctg} \sqrt{\frac{4\pi a^2}{\alpha(T - T_K) + \delta k^2}} \approx \frac{\pi}{2}$$

и

$$S = S_0 - \frac{k_B T \alpha v}{\sqrt{2}(2\pi)^{3/2} a} \int_0^{k_{\max}} \frac{k^2 dk}{\sqrt{\alpha(T - T_K) + \delta k^2}}. \quad (6.31)$$

$$\Delta C_p = \frac{1}{v} T \frac{\partial S}{\partial T} = C_{p0} + \frac{k_B T^2 \alpha^2}{\sqrt{2} (2\pi)^{3/2} a} \int_0^{k_{\max}} \frac{k^2 dk}{[\alpha(T - T_K) + \delta k^2]^{3/2}} \approx$$

$$\approx C'_{p0} + \frac{k_B T^2 \alpha^2}{\sqrt{2} (2\pi)^{3/2} \delta^{3/2} a} \ln \left(\frac{T - T_K}{T_K} \right)^{-1} \quad (6.32)$$

в том же приближении, что и (6.14).

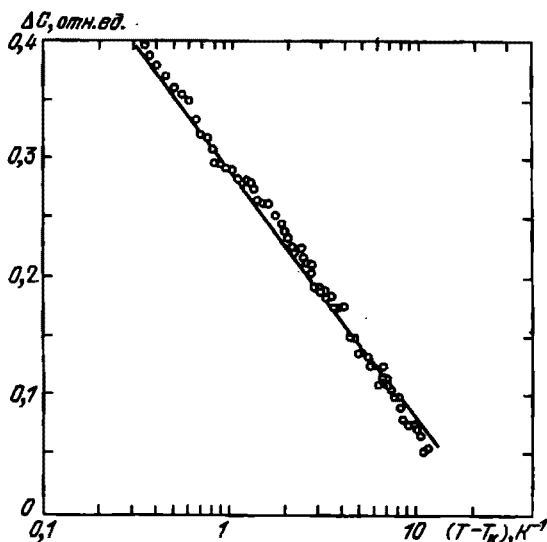


Рис. 6.4. Температурная зависимость избыточной теплоемкости при $T > T_K$ в кристалле ТГС в полулогарифмическом масштабе [11]

Мы приходим к выводу, что при наличии диполь-дипольного взаимодействия, характерного для одноосных сегнетоэлектриков, связанная с флуктуациями теплоемкость в симметричной фазе имеет не обратную корневую, а логарифмическую, более слабую температурную зависимость в некотором температурном интервале, не включающем ближайшую окрестность точки фазового перехода. Физической причиной этого различия является относительное подавление флуктуаций параметра порядка деполяризующим электрическим полем.

В результате, поскольку логарифмическая зависимость является весьма слабой, свойства одноосных сегнетоэлектрических кристаллов достаточно хорошо описываются теорией Ландау без учета флуктуационных эффектов; в большинстве интересных для экспериментов и практики случаев описание свойств кристаллов может проводиться с помощью феноменологической теории, представленной в предыдущих главах.

Флуктуационную аномалию теплоемкости в паразлектрической фазе в одноосных сегнетоэлектриках можно, видимо, обнаружить лишь с помощью прецизионных экспериментов. Имеющиеся данные подтверждают выводы теории. На рис. 6.4 представлена температурная зависимость теплоемкости триглицинсульфата в паразлектрической фазе в полулогарифмическом масштабе. Малая аномалия теплоемкости хорошо описывается логарифмической функцией.

6.4. Флуктуационные явления в сегнетоэлектриках—сегнетоэластиках и при фазовых переходах, описываемых многокомпонентным параметром порядка

Сделаем несколько замечаний о *флуктуационных явлениях* в двух других классах кристаллов — одноосных сегнетоэлектриках — сегнетоэластиках (обладающих пьезоэлектрическим эффектом при $T > T_K$) и многоосных сегнетоэлектриках, фазовый переход в которых описывается многокомпонентным параметром порядка.

В одноосных сегнетоэлектрических кристаллах флуктуации параметра порядка оказываются подавленными в связи с появлением дальнего действующего электрического поля; в результате вклад в аномалии дают лишь флуктуации с определенными направлениями волнового вектора, лежащими в плоскости, перпендикулярной полярной оси. Речь идет, таким образом, о сильном уменьшении фазового объема флуктуаций, аномально возрастающих при $T \rightarrow T_K$. Оказывается, что происходит дальнейшее уменьшение фазового объема интенсивных флуктуаций, если в симметричной фазе имеется линейная связь между параметром порядка и механическими напряжениями. В этом случае аномальное увеличение флуктуаций параметра порядка происходит только для волновых векторов, совпадающих с определенными кристаллографическими направлениями в кристалле. Вследствие этого при $T \rightarrow T_K$ теплоемкость в точке фазового перехода остается конечной; разложение термодинамического потенциала в ряд по степеням параметра порядка правомочно вплоть до ближайшей окрестности точки фазового перехода. Этот вывод верен и для сегнетоэластиков, не являющихся сегнетоэлектриками.

С другой стороны, в сегнетоэлектрических кристаллах типа BaTiO_3 описываемых многокомпонентным параметром порядка, ситуация существенно иная. В симметричной фазе флуктуации параметра порядка изотропны. Для любого направления вектора $\mathbf{k}$ вместо флуктуаций трех компонент вектора поляризации P_x, P_y, P_z можно рассматривать флуктуации трех других компонент — одной продольной и двух поперечных относительно $\mathbf{k}$. При этом деполяризующее электрическое поле не возникает для поперечных компонент (см. (6.26) и рис. 6.3). Поэтому вероятность возникновения продольных и поперечных флуктуационных

поляризационных волн в кубических кристаллах различна; среднеквадратичная флуктуация продольной компоненты оказывается равной

$$\langle P_{k\parallel}^2 \rangle = \frac{k_B T a^2}{v/2 [\alpha (T - T_K) + \delta k^2 + 4\pi a^2]}, \quad (6.33a)$$

тогда как для поперечных компонент

$$\langle P_{k\perp}^2 \rangle = \frac{k_B T a^2}{v/2 [\alpha (T - T_K) + \delta k^2]}. \quad (6.336)$$

Видно, что $\langle P_{k\perp}^2 \rangle \rightarrow \infty$ при $T \rightarrow T_K$ и $k \sim 0$, тогда как $\langle P_{k\parallel}^2 \rangle$ практически не изменяется вблизи T_K из-за большого слагаемого $4\pi a^2$, обусловленного наличием дальнедействующего кулоновского электрического поля. Ясно, что неполный термодинамический потенциал многоосного сегнетоэлектрического кристалла будет сходен с потенциалом не-сегнетоэлектрического кристалла (см. (6.8)); поперечные компоненты флуктуационных изменений поляризации будут давать вклад в термодинамический потенциал аналогичный вкладу флуктуаций параметра порядка, вообще не связанного с поляризацией.

Многоосные сегнетоэлектрики могли бы быть удобными объектами для исследования флуктуационных эффектов при фазовых переходах в кристаллах; однако во всех многоосных сегнетоэлектриках происходят фазовые переходы I рода. Показано, что скачкообразное изменение поляризации в точке фазового перехода может быть следствием возрастающих флуктуаций параметра порядка: при достижении определенного уровня флуктуаций параметра порядка происходит "срыв" системы в другую фазу посредством фазового перехода I рода. Другими словами, перенормировка коэффициентов разложения термодинамического потенциала за счет флуктуаций, о которой шла речь выше, может привести к изменению знака β и соответствующему изменению рода фазового перехода.

Отметим, что экспериментальное изучение флуктуационных явлений вблизи точек структурных фазовых переходов в настоящее время интенсивно развивается. Для той области температур вблизи T_K , где теория Ландау заведомо неприменима и где в принципе нельзя ограничиться первыми поправками к ней, применяется флуктуационная теория аномалий. Эта теория – теория критических явлений – достигла значительных успехов в последнее десятилетие и широко используется в системах, где температурная область неприменимости теории Ландау велика: в λ -точке жидкого гелия, критической точке жидкость – газ, магнетиках и др. Однако для структурных фазовых переходов пока не существует достаточно надежных экспериментальных данных, которые свидетельствовали бы о неприменимости для этих систем теории Ландау. Поэтому мы не касаемся этого круга вопросов.

7. Структурные фазовые переходы в одноионной модели кристалла

7.1. Проблемы микроскопической теории

До сих пор мы использовали подход, который обычно называется феноменологической теорией фазовых переходов. Напомним, что в рамках этой теории мы исходили из наличия фазового перехода и на первом этапе использовали лишь предположение о регулярной, не содержащей особенностей температурной зависимости коэффициентов, входящих в теорию (коэффициентов термодинамического потенциала Ландау). Далее мы выяснили, что это предположение несправедливо, не имеет под собой оснований, но сделали это опять-таки в рамках феноменологической теории. В этой теории для нас была фактически несущественна конкретная структура, химический состав кристалла, характер сил, действующих между частицами (примеры, приведенные в гл. 1, имели целью сделать изложение более наглядным, но не были обязательными для построения теории). Единственное, что существенно учитывалось,—это характер изменения симметрии кристалла в точке фазового перехода. Поэтому мы ничего не могли сказать о величинах входящих в теорию коэффициентов и не могли судить о природе взаимодействий, приводящих к фазовому переходу.

В этой главе мы впервые касаемся *микроскопической теории*.

Какие задачи ставит перед собой микроскопическая теория? Ее программа-максимум — определить, рассчитать структуру и свойства кристалла, зная его химический состав. Если бы мы умели это делать, можно было бы, заранее сказать, какие вещества следует синтезировать, чтобы получить кристаллы с нужными свойствами (в частности, сегнетоэлектрическими).

В действительности, однако, эту программу-максимум практически никогда не удастся реализовать. То, что называют микроскопической теорией, состоит зачастую в том, что задается гамильтониан кристалла, причем сама модель выбирается из структурных данных или кристаллохимических соображений. На этом этапе обычно относят фазовый переход к переходам типа смещения или порядок-беспорядок, хотя на самом деле между этими типами переходов резкой границы нет. Далее, для переходов типа смещения на параметры гамильтониана накладывают такие требования, чтобы фазовый переход действительно имел место в данном

кристалле. Что касается переходов типа порядок-беспорядок, то они происходят в известном смысле неизбежно—неупорядоченная решетка обязательно упорядочивается при понижении температуры, за исключением особых случаев, когда становятся существенными квантовомеханические эффекты (см. гл. 8). После выбора гамильтониана рассчитывают термодинамический потенциал кристалла, причем обычно используют одно из приближений, отвечающих применимости теории Ландау вблизи точки фазового перехода, т.е. пренебрегают флуктуационными эффектами.

Какую же информацию, выходящую за рамки феноменологической теории, можно получить на таком пути, который можно назвать полупеноменологическим или полумикроскопическим? В конечных теоретических формулах мы выражаем коэффициенты термодинамического потенциала через константы исходного гамильтониана, которые, строго говоря, неизвестны. Однако через несколько констант гамильтониана мы можем выразить коэффициенты термодинамического потенциала сколь угодно высокого порядка. Удастся также (если, конечно, исходная модель достаточно полна) найти температурную зависимость коэффициентов в более широкой температурной области, чем на это может претендовать теория Ландау. В последней коэффициенты термодинамического потенциала разлагаются в ряд по разности между текущей температурой и температурой перехода и учитывается только первый член ряда для каждого из коэффициентов. Достаточно далеко от точки перехода теория Ландау становится, конечно, неприменимой, так как становятся заметными члены более высокого порядка по $T - T_K$. Кроме того, могут стать существенными члены более высокого порядка по η и другим переменным.

Температура, при которой это наступает, зависит от характера взаимодействий в системе и может, в принципе, лежать в этой области, которая воспринимается экспериментатором как достаточно близкая окрестность точки перехода. В этом случае область применимости теории Ландау оказывается слишком узкой, чтобы описать экспериментальные данные, и интерпретация этих данных должна основываться на микроскопической теории.

Сказанное особенно существенно для веществ, испытывающих несколько фазовых переходов и имеющих сложную фазовую диаграмму. Для феноменологического описания такой ситуации пришлось бы ввести, вообще говоря, несколько параметров перехода, несколько температурно зависящих коэффициентов и т.п. В то же время при микроскопическом подходе иногда удается описать всю эту сложную совокупность фазовых переходов на основе единого гамильтониана, содержащего один-два параметра.

Небесполезной оказывается микроскопическая теория и для области применимости теории Ландау, где она дает значения коэффициентов, которыми мы оперировали выше. Здесь она бывает информативной, когда коэффициенты оказываются необычными, т.е. отличающимися от тех, которые можно получить на основании простых оценок, исходящих из соображений размерности.

Кроме такой прагматической ценности микроскопическая теория представляет большую методическую ценность, поскольку параметр порядка в ней не просто некая величина, обладающая определенными трансформационными свойствами, а вполне конкретная физическая величина, например, комбинация смещений определенных атомов. Коэффициенты термодинамического потенциала приобретают при этом определенный физический смысл. Зачастую эффективным оказывается уже минимальный шаг в сторону микроскопического рассмотрения, в чем мы убедимся в этой главе.

Можно, таким образом, говорить о трех уровнях, трех ступенях теоретического описания фазовых переходов. Первый, наиболее простой (если не говорить об учете флуктуационных эффектов)—это феноменологическая теория, учитывающая лишь симметрию кристалла. Второй—модельная микроскопическая теория, в которой частично уже учтены особенности структуры кристалла и характер важных для задачи о фазовом переходе взаимодействий. Третий уровень—это теория, позволяющая рассчитать константы модельных гамильтонианов и уточнить вид этих гамильтонианов.

7.2. Одноионная модель двухатомного кристалла

Мы рассмотрим сейчас простейшую модель, которую назовем *одноионной*. Предположим, что мы имеем двухатомный кристалл, состоящий из атомов сорта А и сорта В (рис. 7.1), и будем считать, что при фазовом переходе смещаются вдоль оси z атомы сорта А из своих положений в центре ячейки, а атомы В остаются неподвижными. Таким образом, мы будем рассматривать движение только одного атома в элементарной ячейке, полагая, что роль остальных атомов сводится к созданию потенциального поля. Такая модель называется одноионной. Какие силы должны действовать на атом А, чтобы в нашей системе происходил фазовый переход? Мы разделим эти силы на два типа: силы, которые действуют со стороны атомов В, причем, упрощая задачу, будем учитывать только ближайших соседей атомов А, и, далее, силы, действующие со стороны соседних атомов А. Сразу же заметим, что введение взаимо-

действия между разными атомами А необходимо, так как без его учета мы не получим в нашей модели фазового перехода. Действительно, без взаимодействия различные атомы А будут двигаться независимо друг от друга в потенциале, создаваемом неподвижными атомами В, т.е. статистическая сумма модели разобьется на произведение статистических сумм

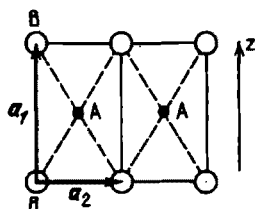


Рис. 7.1. Двумерный аналог модели, обсуждаемой в тексте

для отдельных атомов, и термодинамический потенциал системы будет суммой термодинамических потенциалов для отдельных атомов А. Что же касается термодинамического потенциала для одного атома, движущегося независимо от других частиц системы, то хорошо известно, что такой термодинамический потенциал, как функция температуры, не обладает никакими особенностями.

Таким образом, здесь невозможен фазовый переход, неважно, в рамках теории Ландау или вне ее, поскольку и согласно теории Ландау термодинамический потенциал обладает математической особенностью—скачком второй производной по температуре (скачок теплоемкости в точке фазового перехода). В то же время термодинамический потенциал системы, состоящей из одной частицы,—плавная функция температуры, скачки любых его производных отсутствуют. Это обстоятельство и означает, что фазовый переход—явление существенно кооперативное.

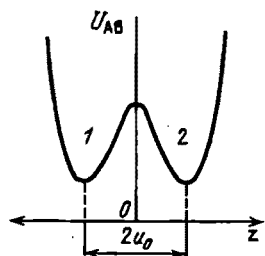


Рис. 7.2. Потенциальная энергия атома А в поле атома В

Это обстоятельство и означает, что фазовый переход—явление существенно кооперативное.

Рассмотрим теперь силы, действующие на атомы А со стороны атомов В, полагая для простоты, что атомы А могут двигаться только вдоль оси z . Из рис. 7.1 ясно, что потенциал, создаваемый этими силами, является симметричной относительно центра ячейки функцией z . С другой стороны, эти силы должны сдвигать атом А из центрального положения, ведь при $T = 0$, как мы условились, реализуется несимметричная фаза. Ясно, поэтому, что потенциал атома А в поле атомов В имеет вид двухъямного потенциала (рис. 7.2.)

Можно надеяться (ниже это будет видно непосредственно), что мы ввели достаточно взаимодействий, чтобы обеспечить фазовый переход в нашей системе: силы, действующие со стороны атомов В, сдвигают атомы А из центрального положения, а силы взаимодействия атомов А должны обеспечить согласованный (кооперативный) сдвиг этих атомов.

Одномерный аналог нашей системы можно наглядно представить как совокупность расположенных на одной прямой частиц, соединенных пружинами.

жинками, причем каждая частица находится в своем двухминимумном потенциале (рис. 7.3).

Запишем теперь выражение для гамильтониана (потенциальной энергии) в трехмерном случае, считая, что взаимодействие атомов А описывается потенциалом упругой пружины:

$$H = \sum_{\mathbf{R}} U_{AB}(u_{\mathbf{R}}) + \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} U_{AA}(u_{\mathbf{R}}, u_{\mathbf{R}'}) = \\ = \sum_{\mathbf{R}} \left(\frac{1}{2} a u_{\mathbf{R}}^2 + \frac{1}{4} b u_{\mathbf{R}}^4 \right) + \frac{1}{2} c \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} (u_{\mathbf{R}} - u_{\mathbf{R}'})^2. \quad (7.1)$$

Здесь $u_{\mathbf{R}}$ — смещение вдоль оси z атома А, находящегося в ячейке, центр которой имеет координату

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (7.2)$$

где $\mathbf{a}_i$ — векторы элементарных трансляций, $a < 0$, $b > 0$; c — коэффициент жесткости пружинок, соединяющих частицы (предполагается, что когда частицы находятся в центральном положении, пружинки не растянуты).

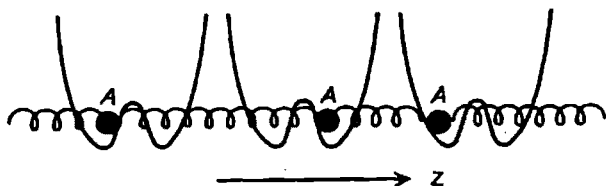


Рис. 7.3. К описанию действующих сил для модели, изображенной на рис. 7.1

Из (7.1) видно, что минимуму потенциальной энергии H отвечает такая конфигурация системы, когда все частицы расположены в одинаковых (например, левых) минимумах. Действительно, при этом минимальны и энергия пружинок (которые не растянуты!), и энергия частиц. Итак, при $T = 0$ частицы расположены несимметрично относительно центра элементарной ячейки — мы имеем несимметричную фазу.

При $T \neq 0$ реализуется расположение частиц, отвечающее минимуму уже не энергии, а свободной энергии (или термодинамического потенциала; в нашей модели, где объем системы фиксирован, это безразлично). Естественно, что речь идет о среднем или наиболее вероятном расположении — частицы участвуют в тепловом движении. Если провести преобразование $u_{\mathbf{R}} \rightarrow \eta(\mathbf{r})$ *) и сравнить формулы (7.1) и (6.7) (отвлекаясь пока от температурных зависимостей коэффициентов), сразу же

*) В трехмерном случае смещение атома $u_{\mathbf{R}}$ есть, конечно, вектор, так что точное положение каждой частицы задается радиус-вектором $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{u}_{\mathbf{R}}$. Для простоты

обнаруживается, что первая есть дискретный аналог второй, т.е. в (7.1) явно учтена дискретность структуры кристалла, а в (6.7) кристалл рассматривается как сплошная среда—континуум.

Для дальнейшего сравнения континуального и дискретного случаев удобно перейти от переменных $u_{\mathbf{R}}$ к переменным $u_{\mathbf{k}}$ в соответствии с формулой

$$u_{\mathbf{R}} = \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}, \quad (7.3)$$

являющейся дискретным аналогом формулы (6.2). Поскольку $e^{2\pi i} = 1$, из формулы (7.3) следует, что члены суммы, отвечающие волновым векторам $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{b}$ описывают одно и то же распределение смещений, если $(\mathbf{R}\mathbf{b})$ равно целому числу. Обладающий таким свойством вектор $\mathbf{b}$ называется вектором обратной решетки, элементарные векторы обратной решетки $\mathbf{b}_j$ вводятся соотношениями

$$\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = \delta_{ij} \quad (7.4)$$

Легко проверить, что векторы

$$\mathbf{b} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 \quad (7.5)$$

действительно являются векторами обратной решетки (здесь m_i —целые числа). Если векторы $\mathbf{k}$ отличаются друг от друга на $2\pi\mathbf{b}$, то таким векторам соответствует одно и то же распределение смещений.

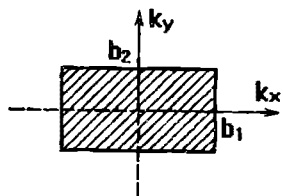


Рис. 7.4. Элементарные векторы обратной решетки и первая зона Бриллюэна (заштрихована) для модели, представленной на рис. 7.1

Поэтому достаточно ограничиться теми векторами $\mathbf{k}$, которые различаются меньше, чем на любой вектор обратной решетки. Область таких векторов $\mathbf{k}$, включающая в себя точку $\mathbf{k} = 0$, называется первой зоной Бриллюэна (рис. 7.4). Таким образом, суммирование в (7.3) ограничивается векторами $\mathbf{k}$, лежащими в первой зоне Бриллюэна. Однако и внутри этой зоны не каждая точка соответствует допустимому вектору $\mathbf{k}$. Если, как и в гл. 6, принять для распределения $u_{\mathbf{R}}$ периодические граничные условия, значения разрешенных волновых векторов $\mathbf{k}$ будут такими, как это дается соотношениями (6.4).

Таким образом, в отношении векторов $\mathbf{k}$, фигурирующих в задаче, дискретность среды проявляется только в естественном ограничении области

всюду в этой главе мы полагаем, что смещения атомов происходят вдоль одного направления (например, z), и учитываем, по существу, только компоненту смещения $u_{\mathbf{R}}^z = u_{\mathbf{R}}$.

допустимых значений этих векторов первой зоны Бриллюэна; в континуальном случае мы искусственно ограничивали эту область, вводя $k_{\max}$ (см. гл. 6).

Прежде чем подставить (7.3) в (7.1) запишем последний член в (7.1) в виде однократной суммы, т.е. перейдем от суммирования по пружинкам к суммированию по атомам A . Это можно сделать, так как к каждому атому подходят шесть пружин. Рассмотрим некоторый атом A и два его ближайших соседа, расположенных на оси x . Другими словами нас интересуют атомы A , находящиеся в точках $R, R - a_1, R + a_1$. Сумма энергий пружин, подходящих к атому A вдоль оси x , равна

$$\frac{1}{2} c (u_{R-a_1} - u_R)^2 + \frac{1}{2} c (u_{R+a_1} - u_R)^2. \quad (7.6)$$

Аналогичные выражения можно записать для энергий пружин, соединяющих атом A с его ближайшими соседями вдоль осей y и z . Если проделать такую процедуру для каждого атома A , то энергия данной пружинки будет фигурировать дважды, поэтому последний член в (7.1) записывается в виде

$$\begin{aligned} & \frac{c}{4} \sum_R \sum_{i=1,2,3} \left((u_{R-a_i} - u_R)^2 + (u_{R+a_i} - u_R)^2 \right) = \\ & = \frac{c}{4} \sum_R \sum_{i=1,2,3} (u_{R-a_i}^2 + u_{R+a_i}^2 + 2 u_R^2 - 2 u_{R-a_i} u_R - 2 u_{R+a_i} u_R). \end{aligned} \quad (7.7)$$

Подставим теперь (7.3) в (7.7). Рассмотрим, например, во что превратится сумма $\sum_R u_R^2$. Имеем

$$\sum_R u_R^2 = \sum_R \sum_{k, k'} u_k u_{k'} e^{i(k+k')R} = \sum_{k, k'} u_k u_{k'} \sum_R e^{i(k+k')R}. \quad (7.8)$$

Последняя сумма в (7.8) равна числу N атомов A в системе, если $k+k' = 0$ или $k+k' = 2\pi b$, и равна нулю, если $k+k' \neq 0$, $k+k' \neq 2\pi b$. Этот вывод является следствием принятых нами периодических граничных условий. Поскольку, как уже отмечалось, рассматриваемые значения лежат внутри первой зоны Бриллюэна, т.е. $k+k' < 2\pi b$, будем учитывать только условие $k+k' = 0$.

Итак,

$$\sum_R u_R^2 = N \sum_k u_k u_{-k}. \quad (7.9)$$

Аналогичные формулы верны для $\sum_R u_{R-a_i}^2$ и $\sum_R u_{R+a_i}^2$. Два последних члена в (7.7) дают сумму

$$\sum_R u_R (u_{R-a_i} + u_{R+a_i}). \quad (7.10)$$

Подставляя сюда (7.3), имеем

$$\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} \left(e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}_i} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}_i} \right) \sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{R}} = \\ = N \sum_{\mathbf{k}} [2\cos(\mathbf{k}\mathbf{a}_i)] u_{\mathbf{k}} u_{-\mathbf{k}}. \quad (7.11)$$

Итак, выражение (7.7) преобразуется к виду

$$\frac{Nc}{4} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i=1,2,3} [4 - 4\cos(\mathbf{k}\mathbf{a}_i)] u_{\mathbf{k}} u_{-\mathbf{k}} = \\ = 2Nc \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i=1,2,3} \sin^2\left(\frac{\mathbf{k}\mathbf{a}_i}{2}\right) u_{\mathbf{k}} u_{-\mathbf{k}}. \quad (7.12)$$

Используя соображения, аналогичные вышеприведенным, убеждаемся, что

$$H = \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left(a + 4c \sin^2 \frac{\mathbf{k}\mathbf{a}_1}{2} + 4c \sin^2 \frac{\mathbf{k}\mathbf{a}_2}{2} + 4c \sin^2 \frac{\mathbf{k}\mathbf{a}_3}{2} \right) u_{\mathbf{k}} u_{-\mathbf{k}} + \\ + \frac{Nb}{4} \sum_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2+\mathbf{k}_3+\mathbf{k}_4=0; 2\pi\mathbf{b}} u_{\mathbf{k}_1} u_{\mathbf{k}_2} u_{\mathbf{k}_3} u_{\mathbf{k}_4}. \quad (7.13)$$

При записи последней суммы учтено, что сумма более чем двух векторов $\mathbf{k}$, лежащих внутри зоны Бриллюэна, может равняться ненулевому вектору обратной решетки, умноженному на 2π . Рассмотрим теперь ту часть слагаемых в суммах формулы (7.1), которая отвечает малым значениям $\mathbf{k}$. При этом можно заменить синусы в (7.13) их аргументами и учесть также, что сумма четырех достаточно малых векторов $\mathbf{k}$ всегда меньше $2\pi\mathbf{b}$, где $\mathbf{b}$ — ненулевой вектор обратной решетки. Для длинноволновой части гамильтониана (7.13) имеем

$$H_{\text{дв}} = \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{k}} (a + c a_1^2 k_x^2 + c a_2^2 k_y^2 + c a_3^2 k_z^2) u_{\mathbf{k}} u_{-\mathbf{k}} + \\ + \frac{Nb}{4} \sum_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2+\mathbf{k}_3+\mathbf{k}_4=0} u_{\mathbf{k}_1} u_{\mathbf{k}_2} u_{\mathbf{k}_3} u_{\mathbf{k}_4}. \quad (7.14)$$

Сравнивая эту формулу с (6.8), убеждаемся, что они совпадают, если не считать множителя перед суммами и анизотропии зависимости от $\mathbf{k}$ члена в скобках в первой сумме. Эту анизотропию, кстати говоря, можно было учесть и в (6.8), но там мы пренебрегали ею. Мы пренебрежем ею

и здесь, полагая $a_1 = a_2 = a_3 = d^*$) Множители перед суммами (6.8) и (7.14) мы можем сделать одинаковыми, умножив и разделив (7.14) на объем элементарной ячейки $v_{яч} = d^3$. Окончательно устанавливаем соответствие соотношений (6.8) и (7.14):

$$a/v_{яч} \rightarrow A, \quad cd^2/v_{яч} \rightarrow \delta, \quad b/v_{яч} \rightarrow \beta. \quad (7.15)$$

Итак, длинноволновая часть гамильтониана (7.13) совпадает с (6.8). Естественно, что коэффициент a в (7.14), в отличие от A , не зависит от температуры; кроме того, $a < 0$, как это следует из формы потенциала U_{AB} (см. рис. 7.2).

Поскольку выражение (6.8) проще, чем (7.13), было бы удобнее работать с выражением такого типа для гамильтониана. Попробуем сначала так и поступать, т. е. считая, что выражение (7.14), эквивалентное (6.8), верно не только для малых, но и для всех $\mathbf{k}$, считая, что суммирование по $\mathbf{k}$ в (7.14) проводится по всей зоне Бриллюэна. Конечно, при этом будет не точно описана область больших $\mathbf{k}$, но, как будет пояснено ниже, эта неточность не существенна для нас.

Итак, мы будем использовать гамильтониан

$$H = \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{k}} (a + cd^2k^2) u_{\mathbf{k}} u_{-\mathbf{k}} + \frac{N}{4} b \sum_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4 = 0} u_{\mathbf{k}_1} u_{\mathbf{k}_2} u_{\mathbf{k}_3} u_{\mathbf{k}_4}. \quad (7.16)$$

Вычислим, исходя из гамильтониана (7.16), коэффициенты термодинамического потенциала в теории Ландау $\Phi(\eta) = \Phi(\eta_{\mathbf{k}=0})$, где $\eta_{\mathbf{k}=0} \equiv u_{\mathbf{k}=0}$. Выделяя из гамильтониана члены, содержащие $\eta_{\mathbf{k}=0}$, так же как это было сделано в формуле (6.18), находим

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \Phi(\eta_{\mathbf{k}=0}) &= \frac{a}{2} \eta_{\mathbf{k}=0}^2 + \frac{b}{4} \eta_{\mathbf{k}=0}^4 - \frac{k_B T}{N} \ln \int \exp \left\{ - \left(\frac{N}{k_B T} \right) \times \right. \\ &\times \left[\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}}' (a + cd^2k^2) u_{\mathbf{k}} u_{-\mathbf{k}} + \frac{b}{4} \sum_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4 = 0}' u_{\mathbf{k}_1} u_{\mathbf{k}_2} u_{\mathbf{k}_3} u_{\mathbf{k}_4} + \right. \\ &\left. \left. + \frac{3b}{2} \eta_{\mathbf{k}=0}^2 \sum_{\mathbf{k} \neq 0}' u_{\mathbf{k}} u_{-\mathbf{k}} + \frac{3b}{2} \eta_{\mathbf{k}=0} \sum_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 = 0}' u_{\mathbf{k}_1} u_{\mathbf{k}_2} u_{\mathbf{k}_3} \right] \right\} \prod_{\mathbf{k}}' du_{\mathbf{k}}. \quad (7.17) \end{aligned}$$

*) Мы и раньше в этой главе не были аккуратны в учете анизотропии. Уже при записи гамильтониана (7.1) следовало бы считать, что пружинки, расположенные вдоль разных осей, имеют разные коэффициенты жесткости, т. е. ввести несколько величин c .

Запишем некоторые члены коэффициента при $\eta_{\mathbf{k}=0}^2$:

$$\frac{1}{N} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_{\mathbf{k}=0}^2} \right)_{\eta_{\mathbf{k}=0}=0} = a + \frac{3b}{N} \sum_{\mathbf{k}}' \langle u_{\mathbf{k}} u_{-\mathbf{k}} \rangle - \frac{b^2}{N k_B T} \left\langle \sum_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 = 0} u_{\mathbf{k}_1} u_{\mathbf{k}_2} u_{\mathbf{k}_3} \sum_{\mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2 + \mathbf{k}'_3 = 0} u_{\mathbf{k}'_1} u_{\mathbf{k}'_2} u_{\mathbf{k}'_3} \right\rangle, \quad (7.18)$$

где знак $\langle \dots \rangle$ означает усреднение с гамильтонианом (7.17), в котором положено $\eta_{\mathbf{k}=0} = 0$. Например:

$$\begin{aligned} \langle u_{\mathbf{k}} u_{-\mathbf{k}} \rangle = & \int_{-\infty}^{\infty} u_{\mathbf{k}} u_{-\mathbf{k}} \exp \left\{ \left[-\frac{1}{k_B T} \left[\frac{N}{2} \sum_{\mathbf{k}}' (a + c d^2 k^2) u_{\mathbf{k}} u_{-\mathbf{k}} + \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. + \frac{Nb}{4} \sum_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4 = 0} u_{\mathbf{k}_1} u_{\mathbf{k}_2} u_{\mathbf{k}_3} u_{\mathbf{k}_4} \right] \right\} \prod_{\mathbf{k}}' d u_{\mathbf{k}} \times \\ & \times \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \left[\frac{N}{2} \sum_{\mathbf{k}}' (a + c d^2 k^2) u_{\mathbf{k}} u_{-\mathbf{k}} + \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. + \frac{Nb}{4} \sum_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4 = 0} u_{\mathbf{k}_1} u_{\mathbf{k}_2} u_{\mathbf{k}_3} u_{\mathbf{k}_4} \right] \right\} \prod_{\mathbf{k}}' d u_{\mathbf{k}} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (7.19)$$

Как уже отмечалось в гл. 6, взять такие интегралы не удастся. Попробуем использовать то же приближение, что и там, т.е. отбросить члены четвертой степени. Тогда интегралы в (7.19) разбиваются на произведения однократных интегралов. Однако сразу же становится очевидным, что при этом возникают трудности. Именно интегралы, отвечающие $u_{\mathbf{k}}$ с малым k расходятся, поскольку $a < 0$ и, стало быть $a + c d^2 k^2 < 0$ при малых k . Тем не менее это не очень существенно, если объем k — пространства, в котором $a + c d^2 k^2 < 0$, невелик, т.е. $|a| \ll c$. Мы ограничимся пока этим случаем. При этом температура перехода, как можно ожидать, будет низкой, поэтому мы пренебрежем третьим членом в формуле (7.18), который, как можно показать, пропорционален T^2 , и в качестве разумного приближения при вычислении второго члена в (7.18) положим $a = 0$. Тогда результат интегрирования с точностью до переобозначения величин совпадает с (6.33), т.е. второе слагаемое в (7.18) дает член, пропорциональный температуре. В результате получим для коэффициента при $\eta_{\mathbf{k}=0}^2$

$$a + \frac{3b k_B T}{8\pi c} = \frac{3b k_B}{8\pi c} (T - T_K), \quad (7.20)$$

т.е. этот коэффициент имеет ту же температурную зависимость, что и коэффициент A в теории Ландау, причем, как видно из (7.20), температура перехода в нашем приближении равна

$$T_K = -\frac{8 \pi a c}{3 b k_B}. \quad (7.21)$$

Из формулы (7.21) ясно видна справедливость замечаний, сделанных в начале главы: при $c = 0$ температура перехода обращается в нуль. Видно, кроме того, что отрицательность a и положительность b также необходимы для существования фазового перехода.

В использованном нами приближении коэффициент при $\eta_{k=0}^4$ в потенциале Ландау дается соотношением (7.15), т.е.

$$\beta = b/v_{яч}. \quad (7.22)$$

Итак, мы выразили коэффициенты термодинамического потенциала Ландау через параметры нашей модели: a, b, c, d . Что же дала нам модельная теория, кроме прояснения физического смысла коэффициентов термодинамического потенциала? Нельзя же считать достижением само по себе выражение одних коэффициентов через другие, как иногда шутят "неизвестное через непонятное". За модельной теорией можно признать реальное достижение, если она дает нечто сверх того, что имеется в термодинамической теории, какое-то новое соотношение между экспериментальными величинами, о котором мы и не подозревали бы, не будь модельной теории.

Покажем, что именно так и обстоит дело. Если сопоставлять нашу модель с каким-нибудь реальным кристаллом, то атомы A и B нужно считать заряженными (только чисто ковалентные кристаллы состоят из атомов одного сорта). Итак, мы фактически рассматривали сегнетоэлектрический фазовый переход. Выразим через параметры гамильтониана поляризацию при $T = 0$. Для этой температуры имеем

$$\eta_0^2 = \frac{|\alpha'|}{b}, \quad P_0^2 = \frac{a^2 |\alpha'|}{b}, \quad (7.23)$$

где a —коэффициент в формуле (2.35). Зависимость поляризации от напряженности электрического поля E выражается соотношением:

$$\tilde{A} P + \tilde{B} P^3 = E, \quad (7.24)$$

где

$$\tilde{A} = \frac{3 b k_B}{8 \pi c a^2} (T - T_K), \quad \tilde{B} = \frac{b}{d^3 a^4}.$$

Используя формулы (3.7), находим для константы Кюри—Вейсса при

$$T > T_K:$$

$$C_{K-B} = \frac{4\pi T_K}{\bar{B}P_0^2}. \quad (7.25)$$

Формулу такого типа нельзя получить в термодинамической теории в принципе, так как мы не имеем там никаких данных о температуре перехода. Наивно, конечно, надеяться, что формула (7.25) хорошо согласуется с экспериментальными данными. Модель, с помощью которой она получена, слишком проста, в реальных сегнетоэлектриках смещается во все не один ион и т.п. Более реалистические модели будут приводить, конечно, к другим формулам, которые останутся, тем не менее, родственными простой формуле (7.25).

7.3. Фазовый переход типа смещения и порядок-беспорядок в одноионной модели.

В рассматриваемом случае, т.е. когда $|a| \ll c$, говорят, что имеет место фазовый переход типа смещения. Поясним, что это значит.

Зададимся вопросом, каков средний потенциал, в котором движется атом А при $T > T_K$. Ясно, что средние положения других атомов А находятся в центрах ячеек, т.е. в формуле (7.1) можно положить $u_R = 0$ для $R \neq R_0$, где R_0 —координата центра рассматриваемой ячейки. В результате получаем

$$U = \frac{1}{2}(a + 6c)u_{R_0}^2 + \frac{1}{4}b u_{R_0}^4. \quad (7.26)$$

(Множитель 6 перед c отражает то обстоятельство, что данный атом А соединен с остальными шестью пружинками). Таким образом, в нашем случае, коэффициент при первом члене в (7.26) положителен. Иными словами, индивидуальный атом движется в эффективном потенциале с одним минимумом (рис. 7.5), т.е. имеет одно положение равновесия. Фазовый переход состоит в коллективном сдвиге, смещении подрешетки атомов А из положения равновесия в центре ячейки. Такой переход называют переходом типа смещения, как мы уже говорили в гл. 1.

В случае, противоположном рассматриваемому, т.е. если $|a| \gg c$, индивидуальный атом, как следует из (7.26), движется в симметричной фазе в потенциале такого же типа, как и изображенный на рис. 7.2.

Расчет, который привел к формуле (7.20) в этом случае уже не годится, так как величина $a + cd^2k^2$ отрицательна теперь для всех k . Тогда в формуле (7.26) мы можем пренебречь членом $6c$ по сравнению с a в коэффициенте первого члена. Несколько упрощая картину теплового

движения атомов А, можно сказать, что каждый такой атом занимает поочередно одно из двух положений равновесия, соответствующих минимумам потенциальной энергии на рис. 7.2:

$$u_{1,2} = \pm \sqrt{|a|/b} = \pm u_0, \quad (7.27)$$

что характерно для фазовых переходов типа порядок - беспорядок.

Что происходит при фазовом переходе в этом случае? Выше точки перехода каждый атом А находится с равной вероятностью в одном из двух положений равновесия. При $T = 0$ атомы А расположены строго упорядочено, т.е. находятся в каждой ячейке в минимумах одного типа (например, в левых на рис. 7.2). Очевидно, что такое состояние отвечает минимуму энергии кристалла:

минимальна энергия U_{AB} , а энергия U_{AA} , которая не может быть отрицательной, равна нулю: пружинки не растянуты. При $T \neq 0$ равновесная конфигурация системы определяется минимально-стью не энергии, а свободной энергии F (в нашей модели объем кристалла фиксирован и термодинамический потенциал совпадает со свободной энергией). Известно, что

$$F = U - TS, \quad (7.28)$$

где S —энтропия. Энтропия возрастает с увеличением беспорядка в системе, поэтому как видно из (7.28), при конечных температурах становятся выгодными частично неупорядоченные конфигурации. В конфигурации, когда атом А занимает два своих возможных положения равновесия с одинаковой вероятностью, одной и той же энергии отвечают два положения атома. Энтропия, приходящаяся на один атом, при этом равна

$$S = k_B \ln 2. \quad (7.29)$$

Появление беспорядка, естественно, повышает энергию системы; при полностью хаотическом положении атомов А половина пружинок оказывается деформированными, так что энергия, приходящаяся на один атом, увеличивается по сравнению с энергией при $T = 0$ на величину

$$\frac{3}{4} c (2u_0)^2 = 3 c u_0^2. \quad (7.30)$$

Здесь учтено, что в среднем на один атом приходится три пружинки. Температуру фазового перехода, естественно оценить из условия, чтобы это увеличение энергии скомпенсировалось в (7.28) увеличением энтро-

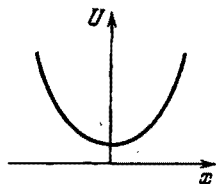


Рис. 7.5 Средний потенциал для одного атома А в случае системы с фазовым переходом типа смещения

пии. Имеем поэтому

$$3cu_0^2 = -3ca/b = k_B T_K \ln 2, \quad (7.31)$$

т.е.

$$k_B T_K = -\frac{3ca}{b \ln 2}. \quad (7.32)$$

Обратим внимание на то, что мы получили для T_K формулу, отличающуюся лишь не слишком большим численным множителем от (7.21). Более тщательный анализ, включающий в себя вычисление коэффициентов термодинамического потенциала, будет проведен в гл. 8.

Сейчас же мы заметим лишь, что смещение атома А из центра ячейки является при нашем рассмотрении величиной, которая принимает лишь два значения, различающиеся знаком. Мы можем записать поэтому

$$u_R = u_0 \sigma_R, \quad (7.33)$$

где σ_R —величина, принимающая значения +1 или -1. Набор величин σ_R описывает теперь картину смещений атомов А. Подставив (7.33) в (7.1) и учитывая, что $\sigma_R^2 = 1$, находим

$$H = \frac{1}{2} \sum_{R, R'} J \sigma_R \sigma_{R'}, \quad (7.34)$$

где $J = 2cu_0^2$ и опущены члены, не содержащие σ_R . Гамильтониан (7.34) носит название гамильтониана Изинга и обычно используется для описания переходов типа порядок – беспорядок (см. гл. 8).

7.4. О применимости теории Ландау к фазовым переходам типа смещения и порядок–беспорядок

Сопоставим теперь на основе рассмотрения нашей модели свойства систем с переходами типа смещения и типа порядок – беспорядок. Можно надеяться, что, несмотря на упрощенный характер модели, мы получим правильные представления о соотношении порядков величин макроскопических констант для реальных кристаллов, имеющих такие фазовые переходы.

Поясним сначала, как производятся оценки коэффициентов, входящих в гамильтониан кристалла. Пусть кристалл является “обычным”, т.е. не имеет фазового перехода и происходит сильное локальное нарушение структуры кристалла—сдвиг атома на расстояние порядка постоянной

решетки. Ясно, что такое нарушение вызовет значительное — максимально возможное — увеличение потенциальной энергии, по порядку величины равное энергии связи атомов в кристалле, приходящейся на один атом. Характерная величина этой энергии, которую называют атомной энергией, имеет порядок нескольких электрон-вольт или $10^4 \div 10^5$ К. Атомная энергия — естественный масштаб измерения энергии взаимодействия атомов в кристалле. Соответствующая атомная температура $T_{ат}$ является характеристической для определения температурных зависимостей материальных констант кристалла. Как пример, можно привести оценку для коэффициента линейного расширения, которая дает $K \approx 1/T_{ат} \approx 10^{-5}$, что близко к наблюдаемым на эксперименте значениям для обычных диэлектриков.

Обратимся теперь к переходам типа смещения в одноионной модели. Из уравнений (7.20) и (7.21) видно, что и температура фазового перехода, и постоянная Кюри-Вейсса определяются константами гамильтониана a, b, c , причем для переходов типа смещения необходимо, чтобы выполнялось условие $|a| \ll c$. Поскольку для “обычных” кристаллов, константы, характеризующие взаимодействие атомов, имеют один масштаб — атомную энергию, для существования фазового перехода необходимо, чтобы, по крайней мере, одна из этих констант имела необычную, аномальную величину. Имеются достаточно веские физические основания считать, что именно константа a имеет аномально малое значение. В рассмотренной модели она отрицательна, и именно поэтому происходит фазовый переход. Однако, в той же модели, но без фазового перехода, $a > 0$. Это означает, что константа может быть, в частности, и близкой к нулю. Что же касается константы c , то ее аномально большая величина представляется маловероятной: это означало бы, что энергия взаимодействия двух атомов в соседних элементарных ячейках необычайно велика и гораздо больше атомной. Исходя из этих соображений, можно оценить, например, величину постоянной Кюри-Вейсса для фазовых переходов типа смещения. Как видно из формулы (7.20) в температурно-зависящую часть коэффициента A входят лишь константы, имеющие нормальный (атомный) порядок величины (нет необходимости считать константу b аномальной). Поэтому характерным температурным масштабом изменения коэффициента A является $T_{ат}$. Другими словами, мы ожидаем, что постоянная Кюри-Вейсса ($C_{К-В}$) будет иметь порядок $T_{ат} \approx 10^4 \div 10^5$ К. Как следует из гл. 1, это действительно имеет место, например, для сегнетоэлектриков группы перовскита.

Вместе с тем, в силу малости константы a , $T_K < T_{ат}$; это видно из формулы (7.21), где b и c имеют нормальный (атомный) порядок величины, а константа a аномально мала. Именно это и позволяет осуще-

ствиться структурному фазовому переходу до того, как кристалл расплавится.

Как будет показано в гл. 9, константа Кюри-Вейсса для переходов типа порядок-беспорядок по порядку величины близка T_K ; мы приходим к выводу, что константы Кюри-Вейсса для переходов типа смещения значительно больше, чем для переходов типа порядок-беспорядок.

В случае переходов типа порядок-беспорядок малость T_K по сравнению с $T_{ат}$ связана с малостью коэффициента c , т.е. упорядочивающиеся ионы должны относительно слабо взаимодействовать друг с другом.

Итак, уже из весьма упрощенной модели и приближенных оценок можно составить некоторое представление о различных макроскопических свойствах систем с переходами типа смещения и типа порядок — беспорядок. Естественно при этом речь идет лишь о предельных случаях $|a| \gg c$, $|a| \ll c$. Возможны, конечно, и все промежуточные случаи, когда $|a|$ и c имеют один порядок величины.

Рассмотрим в заключение вопрос о применимости теории Ландау к переходам типа смещения и типа порядок-беспорядок. Для первых мы выразили коэффициенты термодинамического потенциала через константы гамильтониана. Выразим теперь через эти константы условие применимости теории Ландау (см. (6.17)). Используя (7.20) — (7.22), находим

$$(T - T_K)/T_K \gg \frac{a}{c}. \quad (7.35)$$

Так как для переходов типа смещения $a/c \ll 1$, неравенство (7.35) не противоречит условию

$$(T - T_K)/T_K \ll 1,$$

которое, как отмечалось в гл. 2, также является условием применимости теории Ландау.

Из (7.35) видно, что, когда константы гамильтониана изменяются так, что переход типа смещения приближается к переходу типа порядок-беспорядок, условия применимости теории Ландау ухудшаются. Можно ожидать, таким образом, что для переходов типа порядок-беспорядок она вообще неприменима.

Подчеркнем, однако, что наши рассуждения носили сугубо ориентировочный характер. Более детальное рассмотрение показывает, что для переходов порядок-беспорядок область применимости теории Ландау появляется, если оказывается существенным взаимодействие атомов A не только с ближайшими, но и со следующими соседями.

Естественно, кроме того, что подавление флуктуаций параметра порядка дальнедействующими полями (электрическими или упругими) еще

более расширяет область применимости теории Ландау. Повторяя те же рассуждения, что и в гл. 6, приходим к выводу, что для собственных одноосных сегнетоэлектриков и собственных ферроэластиков можно рассчитывать на применение теории Ландау и к фазовым переходам типа порядок–беспорядок.

Сказанным в этой главе фактически исчерпываются качественные результаты, которые можно получить в рамках простейшей микроскопической теории термодинамических свойств кристаллов с переходом типа смещения. Поэтому следующая глава целиком посвящена переходам типа порядок–беспорядок.

8. Статистическая теория сегнетоэлектрических фазовых переходов типа порядок—беспорядок

8.1. Гамильтониан одноосного сегнетоэлектрика с фазовым переходом типа порядок—беспорядок

Как уже отмечалось выше, с точки зрения микроскопического механизма фазового перехода целесообразно рассматривать отдельно группу сегнетоэлектрических кристаллов с фазовым переходом типа порядок—беспорядок. В соответствии с гл. 1 мы будем далее называть сегнетоэлектриками типа порядок—беспорядок такие кристаллы, у которых хотя бы одна подрешетка состоит из частиц, имеющих два или более положений равновесия. Можно сказать, что прочие (упорядоченные) подрешетки формируют как бы “костяк” кристалла, и атомы, принадлежащие к этим подрешеткам, совершают малые колебания относительно фиксированных положений равновесия. Именно их конфигурация и создает двух- и более минимумные потенциалы для атомов подрешеток (см. рис. 7.2).

Рассматривая потенциальный рельеф, изображенный на рис. 7.2, мы можем отметить, что движение атомов неупорядоченной подрешетки должно характеризоваться следующими особенностями. Частицы совершают малые колебания относительно каждого из положений равновесия, а также переходят из одного положения равновесия в другое. При этом частица перемещается сразу на расстояние $2u_0$, намного превышающее среднее смещение частицы вблизи каждого из положений равновесия. Частицу, имеющую заряд e и осуществляющую под действием термических случайных сил перескоки $1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 1$, можно рассматривать как реверсируемый диполь. Действительно, для электрически нейтральной элементарной ячейки дипольный момент

$$p = \pm e u_0, \quad (8.1)$$

если считать, что центральное положение частицы (точка 0) отвечает отсутствию дипольного момента. Таким образом, неупорядоченный кристалл представляет собой систему диполей, случайным образом ориенти-

рованных в пространстве вдоль одного или нескольких кристаллографических направлений (рис. 8.1). Фазовый переход типа порядок – беспорядок заключается в том, что в точке перехода нарушается равновероятность распределения частиц по положениям равновесия. Это означает, что выше точки фазового перехода каждая неупорядоченная частица проводит ровно половину достаточно длительного промежутка времени в положении 1 и ровно половину – в положении 2 (см. рис. 1.7). Чуть ниже температуры фазового перехода характер движения частиц практически не изменяется, однако каждая из частиц начинает проводить в одном из положений несколько большее время, чем в другом.

Это эквивалентно появлению среднего дипольного момента в каждой элементарной ячейке и спонтанной поляризации у всего кристалла в целом. Ясно, что такое нарушение равновесия в точке Кюри возникает благодаря взаимодействию упорядочивающихся частиц: если энергия конфигураций частиц, при которых они находятся одновременно в положении 1 либо в положении 2, меньше, чем при “антипараллельном” расположении, в системе будет существовать тенденция к возникновению “параллельного” расположения и спонтанной поляризации.

Аналогичная ситуация возникает в модели Изинга, применяемой для анализа фазовых переходов в сильно анизотропных ферромагнетиках. Модель эта интересна тем, что в двумерном варианте она допускает точное аналитическое определение термодинамических функций; кроме того, она отражает многие характерные черты фазовых переходов в различных упорядочивающихся системах, в том числе и в сегнетоэлектриках типа порядок – беспорядок.

В трехмерной модели Изинга каждому узлу простой кубической решетки сопоставлена переменная величина σ_R , которая может принимать два значения: $+1$ либо -1 (рис. 8.2). Для магнитного вещества этой переменной можно приписать определенный физический смысл — магнитного момента атома, находящегося в узле решетки, тогда $\sigma_R = +1$, если момент направлен вверх, и $\sigma_R = -1$, если он направлен вниз. Если в системе отсутствуют другие степени свободы, ее потенциальная энер-



Рис. 8.1. Система неупорядоченных реверсируемых диполей в сегнетоэлектрическом кристалле типа порядок–беспорядок

гия для определенной конфигурации переменных (всего возможны 2^N конфигураций, где N —полное число узлов решетки) имеет вид

$$U(\{\sigma\}) = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \sigma_{\mathbf{R}} \sigma_{\mathbf{R}'}. \quad (8.2)$$

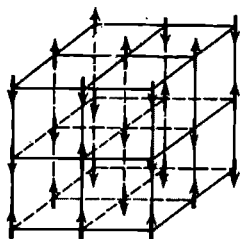


Рис. 8.2. Модель Изинга.

Константы $J(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ определяют взаимодействие пары частиц—*псевдоспинов*, расположенных в точках $\mathbf{R}$ и $\mathbf{R}'$. Аналогичное выражение было получено нами ранее в одноионном приближении и для взаимодействия только ближайших соседей (см. (7.34)).

Определение термодинамических функций модели Изинга с гамильтонианом (8.2) — известная и до сих пор не решенная полностью проблема теоретической физики: необходимо вычислить статистическую сумму по всем возможным конфигурациям переменных σ

$$Z = \sum_{\sigma_{\mathbf{R}_1} = \pm 1} \dots \sum_{\sigma_{\mathbf{R}_N} = \pm 1} \exp \left[-\frac{U(\sigma_{\mathbf{R}_1} \dots \sigma_{\mathbf{R}_N})}{k_B T} \right] \quad (8.3)$$

и далее свободную энергию

$$F = -k_B T \ln Z. \quad (8.4)$$

Результаты расчета (8.2)–(8.4) имеют принципиальное значение; в частности, сегнетоэлектрический фазовый переход типа порядок–беспорядок также имеет много общего с описанной системой, только переменной $\sigma_{\mathbf{R}}$ следует приписать определенный физический смысл.

Будем считать, что “правому” положению неупорядоченной частицы на рис. 8.1 отвечает значение $\sigma = +1$, а “левому” положению — значение $\sigma = -1$, и энергия кристалла определяется только способом распределения частиц по положениям равновесия *). Тогда формально наш кристалл представляет собой электрический аналог магнитной модели Изинга, и в узлах решетки располагаются теперь не магнитные моменты, а электрические диполи.

Спиновая переменная может быть определена так же, как

$$\sigma_{\mathbf{R}} = p_{\mathbf{R}} / |p_{\mathbf{R}}|; \quad (8.5)$$

*) Здесь и далее полагаем для простоты, что в каждой элементарной ячейке кристалла имеется только одна неупорядоченная частица, причем беспорядок характерен для движения вдоль единственного направления (см. рис. 8.1).

эта величина, очевидно, будет принимать значения $+1$ или -1 в зависимости от того, в каком положении находится частица на $\mathbf{R}$ -й связи (см. рис. 8.1). Потенциальная энергия кристалла принимает вид

$$U(\{\sigma\}) = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} p_{\mathbf{R}} p_{\mathbf{R}'} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J'_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \sigma_{\mathbf{R}} \sigma_{\mathbf{R}'}, \quad (8.6)$$

где константа $J_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'}$ определяет взаимодействие диполей, расположенных в точках с радиус-векторами $\mathbf{R}$ и $\mathbf{R}'$. Взаимодействие псевдоспинов, конечно, уменьшается с увеличением расстояния между ними. Важной характеристикой взаимодействия упорядочивающихся частиц является эффективный радиус взаимодействия, характеризующий общее число частиц, на положение которых еще влияет ориентация частицы, расположенной в точке $\mathbf{R}$. Его можно определить, например, следующим образом:

$$R_0^2 = \sum_{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|} |\mathbf{R}-\mathbf{R}'|^2 J(\mathbf{R}-\mathbf{R}') \left[\sum_{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|} J(\mathbf{R}-\mathbf{R}') \right]^{-1} \quad (8.7)$$

Величину R_0 целесообразно определять в безразмерных единицах, относя ее к a - параметру элементарной ячейки (среднему расстоянию между ближайшими упорядочивающимися частицами):

$$r_0 = R_0/a.$$

Если система находится в однородном электрическом поле, ее гамильтониан может быть представлен в следующем виде:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \sigma_{\mathbf{R}} \sigma_{\mathbf{R}'} - E_z p_z \sum_{\mathbf{R}} \sigma_{\mathbf{R}}. \quad (8.8)$$

Последний член здесь учитывает взаимодействие диполей с однородным макроскопическим электрическим полем.

8.2. Свободная энергия кристалла типа порядок-беспорядок в приближении самосогласованного молекулярного поля

Для того чтобы обсудить термодинамические свойства системы, описываемой гамильтонианом (8.8), рассмотрим некоторые приближенные методы вычисления термодинамических функций. Отметим прежде всего, что в разупорядоченной системе фазовый переход типа порядок – беспорядок означает появление при некоторой температуре дальнего порядка, т.е. частичного упорядочения. Степень дальнего порядка можно харак-

теризовать средним значением величины

$$\frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2} = \frac{N_1 - N_2}{N}, \quad (8.9)$$

где N_1, N_2 — число ионов, находящихся в левой и правой яме (см. рис. 8.1), N — общее число ионов. В случае, если $N_1 = N_2$, в системе реализуется состояние, соответствующее полному беспорядку и отсутствию спонтанной поляризации. Дальний порядок возникает, когда $N_1 \neq N_2$, т.е. в каждом узле решетки как бы появляется постоянный средний диполь; считая его направленным вдоль оси z , имеем

$$\langle p_z \rangle = \frac{N_1 - N_2}{N} p_z = p_z \langle \sigma \rangle, \quad (8.10).$$

спонтанная поляризация всего кристалла

$$P_{\text{сп}} = \frac{p_z}{v_{\text{яч}}} \langle \sigma \rangle. \quad (8.11).$$

Здесь $\langle \sigma \rangle = (N_1 - N_2)/N$ — среднее значение псевдоспина — мера дальнего порядка в системе, $v_{\text{яч}}$ — объем элементарной ячейки. Итак,

$$\text{при } T > T_K \quad \langle p_z \rangle = 0, \quad (8.12a)$$

$$\text{при } T < T_K \quad \langle p_z \rangle \neq 0. \quad (8.12b)$$

Существует несколько методов приближенного расчета термодинамических функций систем, испытывающих фазовый переход типа порядок-беспорядок. Наиболее широко используется приближение *среднего молекулярного поля* (СМП), позволяющее получить качественное (а в некоторых случаях и количественное) описание явления, выразить параметры феноменологической теории через макроскопические характеристики системы.

В этом приближении реальное взаимодействие частиц описывается действующим на каждую частицу средним полем, не зависящим от положения частицы и ее ближайшего окружения. По идее метода это среднее поле зависит только от крупномасштабных свойств системы, например, от степени дальнего порядка. Приближение СМП оказывается тем точнее, чем больше эффективный радиус взаимодействия упорядочивающихся частиц: при $r_0 \gg 1$ силы, действующие на каждый ион со стороны остальных, будут примерно одинаковы, представляя усредненные вклады от большого числа ионов, находящихся в сфере взаимодействия. Таким образом, суть приближения СМП состоит в пренебрежении флуктуациями результирующей силы, действующей на каждую частицу.

Проведем следующее тождественное преобразование гамильтониана (8.10). Запишем

$$\sigma_{\mathbf{R}} = s + (\sigma_{\mathbf{R}} - s),$$

где $s = \langle \sigma_{\mathbf{R}} \rangle$ — статистическое среднее значение спиновой переменной; тогда

$$\begin{aligned} H = & -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \left[s^2 + s(\sigma_{\mathbf{R}} - s) + s(\sigma_{\mathbf{R}'} - s) + (\sigma_{\mathbf{R}} - s)(\sigma_{\mathbf{R}'} - s) \right] - \\ & - E_z p_z \sum_{\mathbf{R}} \sigma_{\mathbf{R}} = J_0 \frac{N s^2}{2} - \frac{1}{2} s \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} (\sigma_{\mathbf{R}} + \sigma_{\mathbf{R}'}) - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} (\sigma_{\mathbf{R}} - s)(\sigma_{\mathbf{R}'} - s) - E_z p_z \sum_{\mathbf{R}} \sigma_{\mathbf{R}}, \quad (8.13) \end{aligned}$$

где мы обозначили через $J_0 = \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'}$ постоянную, характеризующую взаимодействие частицы, находящейся в произвольном положении $\mathbf{R}$, со всеми прочими частицами в пределах радиуса взаимодействия r_0 . Выражение (8.13) отличается от исходного гамильтониана только тождественным преобразованием и является точным; приближение СМП состоит в пренебрежении членом $\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} (\sigma_{\mathbf{R}} - s)(\sigma_{\mathbf{R}'} - s)$. Структура этого члена показывает, что он описывает энергию взаимодействия флуктуаций спиновой переменной, связанную с отклонением ее величины от среднего значения s в различных точках $\mathbf{R}$ и $\mathbf{R}'$. Из сказанного выше следует, что влияние этого члена в термодинамике должно быть тем меньше, чем больше эффективный радиус взаимодействия упорядочивающихся частиц r_0 .

Итак, в приближении СМП имеем

$$\begin{aligned} H = & J_0 \frac{N s^2}{2} - s \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \sigma_{\mathbf{R}} - E_z p_z \sum_{\mathbf{R}} \sigma_{\mathbf{R}} = \\ = & J_0 \frac{N s^2}{2} - (s J_0 + E_z p_z) \sum_{\mathbf{R}} \sigma_{\mathbf{R}}. \quad (8.14) \end{aligned}$$

Тогда для статистической суммы получаем

$$\begin{aligned} Z = & \sum_{\sigma_{\mathbf{R}_1}} \dots \sum_{\sigma_{\mathbf{R}_N}} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{J_0 N s^2}{2} - (s J_0 + E_z p_z) \sum_{\mathbf{R}} \sigma_{\mathbf{R}} \right) \right] = \\ = & \exp \left(-\frac{J_0 N s^2}{2 k_B T} \right) \left[\exp \frac{s J_0 + E_z p_z}{k_B T} + \exp \left(-\frac{s J_0 + E_z p_z}{k_B T} \right) \right]^N = \\ = & \left(2 \operatorname{ch} \frac{s J_0 + E_z p_z}{k_B T} \right)^N \exp \left(-\frac{J_0 N s^2}{2 k_B T} \right), \quad (8.15) \end{aligned}$$

а свободная энергия системы

$$F = -k_B T \ln Z = \frac{J_0 N s^2}{2} - N k_B T \ln \left(2 \operatorname{ch} \frac{J_0 s + E_z p_z}{k_B T} \right). \quad (8.16)$$

Последнее выражение содержит среднее значение спиновой переменной s в качестве параметра. В условиях термодинамического равновесия реализуется состояние со значением s , отвечающем минимуму F :

$$\frac{\partial F}{\partial s} = J_0 N s - J_0 N \left(2 \operatorname{ch} \frac{J_0 s + E_z p_z}{k_B T} \right) \left(2 \operatorname{sh} \frac{J_0 s + E_z p_z}{k_B T} \right)^{-1} = 0,$$

или

$$s = \operatorname{th} \frac{s J_0 + E_z p_z}{k_B T}. \quad (8.17)$$

Уравнения (8.16) и (8.17) решают задачу анализа термодинамических свойств упорядочивающейся системы в приближении СМП. Подчеркнем еще раз, что это приближение эквивалентно предположению, что поле, действующее на каждую частицу, в точности равно среднему полю, отражающему наиболее вероятный результат взаимодействия частиц при том их распределении, которое этим же полем создается. Поэтому уравнение (8.17) может быть получено и как условие этого самосогласованно устанавливающегося распределения:

$$s = \frac{\sum_{\sigma_{\mathbf{R}}} \sigma_{\mathbf{R}} \exp \left[-H / (k_B T) \right]}{\sum_{\sigma_{\mathbf{R}}} \exp \left[-H / (k_B T) \right]}, \quad (8.18)$$

где гамильтониан H зависит от s .

Действительно,

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sigma_{\mathbf{R}} E_{\mathbf{R}} - E_z p_z \sum_{\mathbf{R}} \sigma_{\mathbf{R}}, \quad (8.18a)$$

где $E_{\mathbf{R}} = \sum_{\mathbf{R}'} J_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} \sigma_{\mathbf{R}'}$ — эффективное поле, действующее на частицу; его среднее, наиболее вероятное, значение можно определить как

$$\langle E_{\mathbf{R}} \rangle = \sum_{\mathbf{R}'} J_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} \langle \sigma_{\mathbf{R}'} \rangle = J_0 s. \quad (8.18b)$$

Условие (8.18) принимает вид

$$s = \frac{\sum_{\sigma_{\mathbf{R}}} \sigma_{\mathbf{R}} \exp \left[\left(1/k_B T \right) \left(s J_0 + E_z p_z \right) \sigma_{\mathbf{R}} \right]}{\sum_{\sigma_{\mathbf{R}}} \exp \left[\left(1/k_B T \right) \left(s J_0 + E_z p_z \right) \sigma_{\mathbf{R}} \right]} =$$

$$= \frac{\exp \left[\left(1/k_B T \right) \left(s J_0 + E_z p_z \right) \right] - \exp \left[\left(-1/k_B T \right) \left(s J_0 + E_z p_z \right) \right]}{\exp \left[\left(1/k_B T \right) \left(s J_0 + E_z p_z \right) \right] + \exp \left[\left(1 - k_B T \right) \left(s J_0 + E_z p_z \right) \right]} =$$

$$= \operatorname{th} \frac{s J_0 + E_z p_z}{k_B T}, \quad (8.19)$$

в точности совпадающий с (8.17). Наличие фазового перехода в системе следует из того, что (8.19) имеет при $E_z = 0$ нетривиальное решение $s \neq 0$ в определенном температурном интервале $T < J_0/k_B$. Действительно при достаточно малых s

$$\operatorname{th} \frac{s J_0}{k_B T} = \frac{s J_0}{k_B T} - \frac{1}{3} \left(\frac{s J_0}{k_B T} \right)^3 + \dots,$$

и уравнение (8.19) имеет следующее решение:

$$s^2 = \frac{k_B^3 T^3}{J_0^3} \left(\frac{J_0}{k_B T} - 1 \right),$$

т.е.

$$s^2 = 3 (T_K - T) / T_K, \quad (8.20)$$

где $T_K = J_0/k_B$ и мы учли, что вблизи T_K можно положить $T = T_K$.

При температуре T_K в системе возникает дальний порядок. Характерной особенностью фазовых переходов типа порядок-беспорядок является то, что каким бы слабым ни было взаимодействие упорядочивающихся частиц (т.е. как бы мала ни была постоянная J_0), фазовый переход будет иметь место. При сегнетоэлектрическом фазовом переходе типа порядок-беспорядок в соответствии с (8.10):

$$P_{\text{сп}}^2 = - \frac{3 p_z^2}{v_{\text{яч}}^2 T_K} (T - T_K). \quad (8.21)$$

Мы видим, что температурная зависимость спонтанной поляризации при сегнетоэлектрическом фазовом переходе типа порядок-беспорядок в приближении СМП совпадает с зависимостью, следующей из феноменологической теории для фазовых переходов II рода, как, конечно, и должно быть. Выражение (8.16) может быть приведено к виду, обычному в феноменологической теории путем разложения функции свободной энергии в ряд по $J_0 s$. Таким образом, коэффициенты разложения в теории Ландау могут быть получены как функции T, N, p_z, J_0 .

Рассмотрим диэлектрическую проницаемость ϵ модели вдоль направления спонтанной поляризации. Очевидно,

$$\frac{\epsilon - 1}{4\pi} = \frac{\partial P_z}{\partial E_z} = \frac{p_z}{v_{\text{яч}}} \frac{\partial s}{\partial E_z}, \quad \epsilon = 1 + 4\pi \frac{p_z}{v_{\text{яч}}} \frac{\partial s}{\partial E_z}. \quad (8.22)$$

Из (8.17) имеем

$$\frac{\partial s}{\partial E_z} = \frac{p_z}{k_B T \operatorname{ch}^2 \left[(s J_0 + E_z p_z) / (k_B T) \right] - J_0}, \quad (8.23)$$

откуда

$$\varepsilon = 1 + \frac{4 \pi p_z^2}{v_{яч}} \left(k_B T \operatorname{ch}^2 \left[(s J_0 + E_z p_z) / (k_B T) \right] - J_0 \right)^{-1}. \quad (8.24)$$

Видно, что в параэлектрической фазе вблизи точки фазового перехода $T_K = J_0/k_B$ при $E_z \rightarrow 0$ функция $\operatorname{ch}[\dots] \rightarrow 1$ и

$$\varepsilon = 1 + \frac{4 \pi p_z^2}{J_0 v_{яч}} \frac{T_K}{T - T_K}, \quad (8.25)$$

т.е. выполняется закон Кюри-Вейсса с $C_{К-В} = 4 \pi p_z^2 T_K / J_0 v_{яч}$. Для количественной оценки необходимо знать значение J_0 и, следовательно, характер основных сил взаимодействия в системе упорядочивающихся частиц. Среднее электрическое поле, действующее на каждую частицу, может быть представлено в виде

$$E = E_z + s \frac{J_0}{p_z} = E_z + \frac{J_0 v_{яч}}{p_z^2} P_{сн}, \quad (8.26)$$

где E_z —среднее макроскопическое поле.

По своему смыслу выражение (8.26) есть локальное поле; для чисто электростатического взаимодействия разность между локальным полем и средним макроскопическим есть поле Лорентца, а $J_0 v_{яч} / p_z^2 = \beta$ — величина, называемая в электростатике диэлектриков фактором Лорентца. В теории диэлектриков показывается, что для кубических кристаллов типа NaCl и для диполя, расположенного в центре элементарной ячейки, $\beta = 4\pi/3$. Легко видеть, что в этом случае

$$C_{К-В} / T_K = 4\pi/\beta = 3. \quad (8.27)$$

Этот результат является, конечно, весьма приближенным, поскольку диполь-дипольное взаимодействие отнюдь не исчерпывает полное эффективное взаимодействие упорядочивающихся частиц. Для кристаллов, которые обычно относят к типу порядок-беспорядок, соотношение (8.27) выполняется лишь по порядку величины:

	T_K, K	$C_{К-В}, K$
TiCl	322	3200
NaNO ₂	433	5000
KH ₂ PO ₄	123	3600

В кристаллах типа смещения указанное соотношение, как отмечалось выше, не выполняется даже приближенно; например, в кристаллах BaTiO_3 $T_K = 400 \text{ K}$, но $C_{K-B} = 170000 \text{ K}$.

Еще один характерный признак сегнетоэлектриков типа порядок-беспорядок — полное изменение энтропии кристалла в интервале температур от 0 K (полный порядок) до T_K (полный беспорядок). Дифференцируя (8.16) по температуре при $E_z = 0$ (короткозамкнутый кристалл), получаем для энтропии кристалла, связанной с фазовым переходом:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk_B T \ln \left[2 \text{ch} \frac{J_0 s}{k_B T} \right] - \frac{J_0 N s}{T} \text{th} \frac{J_0 s}{k_B T}. \quad (8.28)$$

Полагая здесь $s = 0$, т.е. определяя полную энтропию перехода как ее значение при $T = T_K$, получаем $\Delta S = Nk_B \ln 2 = R \ln 2$ на моль вещества (R —универсальная газовая постоянная); естественно, что этот результат совпадает с полученным в гл. 7 (см. (7.29)).

Экспериментально энтропия фазового перехода определяется по данным измерения температурной зависимости теплоемкости в достаточно широком интервале температур, включающем точку фазового перехода. В этом случае удастся разделить регулярную часть теплоемкости $C_0(T)$ и аномальный вклад $C(T) - C_0(T)$, связанный с упорядочением (см. рис. 1.2), тогда

$$\Delta S = \int_0^{T_K} \frac{C(T) - C_0(T)}{T} dT. \quad (8.29)$$

Здесь $C(T)$ —полная измеряемая теплоемкость кристалла.

Итак, если на элементарную ячейку кристалла приходится одна упорядочивающаяся частица, ожидается, что изменение энтропии равно $5,7 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$. Учитывая, что речь идет о порядках величин, можно утверждать, что изменение энтропии $\Delta S/R \sim 1$ свидетельствует о наличии в кристалле упорядочивающейся подсистемы, каждая упорядочивающаяся частица в которой имеет два возможных положения равновесия.

Сегнетоэлектрические кристаллы, которые обычно относят к классу порядок-беспорядок, имеют следующие экспериментально наблюдаемые значения $\Delta S/R$, неплохо согласующиеся с изложенной теорией:

$$\begin{array}{ll} \text{TГС} & \frac{\Delta S}{R} = 1,1, \\ \text{NaNO}_2 & \frac{\Delta S}{R} = 0,7, \\ \text{KD}_2\text{PO}_4 & \frac{\Delta S}{R} = 0,7. \end{array}$$

8.3. Эффекты туннелирования в водородсодержащих сегнетоэлектриках

Температура фазового перехода порядок–беспорядок определяется условием $k_B T = J_0$, т.е. $T_K \neq 0$, если только между упорядоченными частицами существует какое-либо взаимодействие ($J_0 \neq 0$).

Ситуация может, однако, измениться, если форма потенциального рельефа и масса упорядочивающихся частиц таковы, что становится заметным квантовомеханический эффект *туннелирования* частиц через потенциальный барьер (см. рис. 8.1), конкурирующий с процессами случайных перебросов, связанных с тепловыми флуктуациями энергии.

Эффекты туннелирования могут быть существенны для водородсодержащих сегнетоэлектриков, когда легкие протоны разупорядочены на водородных связях. Для каждой отдельно взятой частицы наличие туннелирования означает перекрытие волновых функций правого и левого состояний и периодическое изменение вероятности нахождения частицы в положениях 1 и 2 (см. рис. 7.2). Состояние каждой частицы будет описываться волновой функцией

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2, \quad c_1^2 + c_2^2 = 1, \quad (8.30)$$

где Ψ_1, Ψ_2 —волновые функции, описывающие состояния, при которых частица пребывает соответственно слева и справа.

Условимся далее не рассматривать волновые функции возбужденных состояний, практически не заселенных при достаточно низких температурах.

Если потенциальный барьер непроницаем, движение частицы в каждой яме соответствует минимальной энергии E_0 —энергии основного состояния. При наличии туннелирования происходит расщепление этого уровня на два—с энергиями $E_1 = E_0 - Q$ и $E_2 = E_0 + Q$ с волновыми функциями Ψ_I и Ψ_{II} , являющимися симметричной и антисимметричной комбинациями Ψ_1 и Ψ_2 :

$$\Psi_I = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_1 + \Psi_2), \quad (8.31a)$$

$$\Psi_{II} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_1 - \Psi_2). \quad (8.31b)$$

Соответственно полная волновая функция, описывающая состояние системы:

$$\Psi = c'_1 \Psi_I + c'_2 \Psi_{II}, \quad (8.32)$$

где

$$c_1' = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_1 - c_2), \quad c_2' = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_1 + c_2). \quad (8.33)$$

Мы имеем дело с задачей о системе с двумя базисными состояниями, сходной с известными задачами, например, о силах обменного взаимодействия в молекулярном ионе водорода или о молекуле аммиака в связи с задачей об инверсионном расщеплении уровней.

Расщепление энергетических уровней при наличии туннелирования $\Delta E = 2Q$ определяет характерную частоту туннельного эффекта $\Omega = 2Q/\hbar$. С такой частотой изменяется вероятность нахождения частицы справа и слева от потенциального барьера; в классическом пределе $\Omega \rightarrow 0$, $Q \rightarrow 0$.

Существенно, что в представлении функций Ψ_I и Ψ_{II} матрица гамильтониана частицы диагональна

$$\hat{H}_R^0 = \begin{vmatrix} E_0 + Q & 0 \\ 0 & E_0 - Q \end{vmatrix}. \quad (8.34)$$

Сместив начало отсчета энергии на E_0 , получим

$$\hat{H}_R^0 = \begin{vmatrix} Q & 0 \\ 0 & -Q \end{vmatrix} = Q\sigma_R^z, \quad (8.35)$$

где оператор

$$\sigma_R^z = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}. \quad (8.36)$$

Рассмотрим, как в представлении волновых функций Ψ_I и Ψ_{II} выглядит оператор взаимодействия частиц $\hat{V} = \hat{V}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$; ясно, что потенциальная энергия системы

$$U = \frac{1}{2} \sum V(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (8.37)$$

где $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{u}_R$.

Разложим функцию V в ряд по степеням смещений $\mathbf{u}_R$, учитывая, что среднее расстояние между частицами много больше максимально возможного смещения отдельной частицы:

$$V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = V(\tilde{\varrho})(\mathbf{u}_R - \mathbf{u}_{R'}) V'(\tilde{\varrho}) + \frac{1}{2}(\mathbf{u}_R - \mathbf{u}_{R'})^2 V''(\tilde{\varrho}) + \dots \quad (8.38)$$

Здесь $\tilde{\varrho} = \mathbf{R} - \mathbf{R}'$.

Поскольку каждая частица имеет два базисных состояния, матрица

оператора смещения частицы имеет вид

$$u_R = \begin{vmatrix} u_{11} & u_{12} \\ u_{21} & u_{22} \end{vmatrix}, \quad (8.39)$$

где

$$u_{11} = \int \Psi_I u_R \Psi_I^* dv, \quad u_{12} = \int \Psi_I u_R \Psi_{II}^* dv, \\ u_{21} = \int \Psi_{II} u_R \Psi_I^* dv, \quad u_{22} = \int \Psi_{II} u_R \Psi_{II}^* dv.$$

Очевидно, что u_R — нечетная функция координат; кроме того, из функций Ψ_I и Ψ_{II} одна четная, а другая нечетная. Дело в том, что в рассматриваемом случае потенциальная функция для каждой частицы есть четная функция координат. Поэтому при изменении знака координаты уравнение Шредингера не изменяется. Это значит, что если $\Psi(x)$ есть решение этого уравнения, то и $\Psi(-x)$ тоже является решением, и с точностью до постоянного множителя

$$\Psi(-x) = C \Psi(x).$$

Изменяя знак еще раз, получаем

$$\Psi(x) = C^2 \Psi(-x),$$

т.е. $C = \pm 1$: волновые функции стационарных состояний могут быть либо четными ($\Psi(-x) = \Psi(x)$), либо нечетными ($\Psi(-x) = -\Psi(x)$). В действительности четной является функция Ψ_I , соответствующая стационарному состоянию $E_0 - Q$, а нечетной Ψ_{II} , соответствующая стационарному состоянию с энергией $E_0 + Q$. Поэтому $u_{11} = u_{22} = 0$ и

$$u_R = \begin{vmatrix} 0 & u_{12} \\ u_{21} & 0 \end{vmatrix} = u_{12} \sigma_R^x \quad (8.40)$$

($u_{12} = u_{21}$ из симметрии задачи), где оператор

$$\sigma_R^x = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad (8.41)$$

соответственно второй член в (8.38) имеет вид

$$V'(\bar{\varrho}) u_{12} (\sigma_R^x - \sigma_{R'}^x). \quad (8.42)$$

Аналогичным образом можно показать, что оператор, соответствующий

щий третьему члену в (8.38), имеет вид

$$\frac{1}{2}V''(\vec{\varrho})(u_{11}^2 + u_{22}^2) + \frac{1}{2}V''(\vec{\varrho})\frac{u_{11}^2 - u_{22}^2}{2}(\sigma_{\mathbf{R}}^2 + \sigma_{\mathbf{R}'}^2) - V''(\vec{\varrho})u_{12}^2\sigma_{\mathbf{R}}^x\sigma_{\mathbf{R}'}^x, \quad (8.43)$$

где $\sigma_{\mathbf{R}}^x$ эквивалентен введенному нами ранее оператору (8.36). При этом необходимо учитывать, что матричные элементы $u_{12}^2 = u_{21}^2 = 0$ ($u_{\mathbf{R}}^2$ — четная функция координат), а

$$u_{\mathbf{R}}^2 = \frac{1 + \sigma_{\mathbf{R}}^z}{2}u_{11}^2 + \frac{1 - \sigma_{\mathbf{R}}^z}{2}u_{22}^2, \quad (8.44)$$

$$u_{\mathbf{R}'}^2 = \frac{1 + \sigma_{\mathbf{R}'}^z}{2}u_{11}^2 + \frac{1 - \sigma_{\mathbf{R}'}^z}{2}u_{22}^2. \quad (8.45)$$

Действительно, матрица, например, величины $u_{\mathbf{R}}^2$

$$\left(\frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} + \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \right) u_{11}^2 + \left(\frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} - \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \right) u_{22}^2 =$$

$$= \begin{vmatrix} u_{11}^2 & 0 \\ 0 & u_{22}^2 \end{vmatrix}.$$

В (8.43) последний член соответствует оператору $-2u_{\mathbf{R}}u_{\mathbf{R}'}V''(\varrho)$, так как $(u_{\mathbf{R}}u_{\mathbf{R}'}^x)_{11} = (u_{\mathbf{R}}u_{\mathbf{R}'}^x)_{22} = 0$, поскольку волновые функции разных частиц не перекрываются. В то же время

$$\begin{aligned} -2(u_{\mathbf{R}}u_{\mathbf{R}'}^x)_{12} &= - \int \Psi_{\mathbf{I}}(\mathbf{R})\Psi_{\mathbf{I}}(\mathbf{R}')u_{\mathbf{R}}u_{\mathbf{R}'}^x\Psi_{\mathbf{II}}^*(\mathbf{R})\Psi_{\mathbf{II}}^*(\mathbf{R}')dvdv' = \\ &= \int \Psi_{\mathbf{I}}(\mathbf{R})u_{\mathbf{R}}\Psi_{\mathbf{II}}^*(\mathbf{R})dv \int \Psi_{\mathbf{I}}(\mathbf{R}')u_{\mathbf{R}'}^x\Psi_{\mathbf{II}}^*(\mathbf{R}')dv' = \\ &= u_{12}(\mathbf{R})u_{12}(\mathbf{R}') = u_{12}^2\sigma_{\mathbf{R}}^x\sigma_{\mathbf{R}'}^x. \end{aligned} \quad (8.46)$$

Окончательно получаем оператор взаимодействия в виде

$$\begin{aligned} \hat{V}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= V(\vec{\varrho}) + u_{12}V'(\vec{\varrho})(\sigma_{\mathbf{R}}^x - \sigma_{\mathbf{R}'}^x) + \frac{1}{2}V''(\vec{\varrho})(u_{11}^2 + u_{22}^2) + \\ &+ \frac{1}{2}V''(\vec{\varrho})\frac{u_{11}^2 - u_{22}^2}{2}(\sigma_{\mathbf{R}}^2 + \sigma_{\mathbf{R}'}^2) - V''(\vec{\varrho})u_{12}^2\sigma_{\mathbf{R}}^x\sigma_{\mathbf{R}'}^x. \end{aligned} \quad (8.47)$$

Гамильтониан системы может быть получен суммированием одночастичных гамильтонианов (8.35) и парных взаимодействий. Тогда он будет

равен:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_{\mathbf{R}} \hat{H}_{\mathbf{R}}^0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \hat{V}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \\ &= \hat{V}_0 + Q' \sum_{\mathbf{R}} \sigma_{\mathbf{R}}^z - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \sigma_{\mathbf{R}}^x \sigma_{\mathbf{R}'}^x.\end{aligned}\quad (8.48)$$

Здесь

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\mathbf{R}}^0 &= Q \sigma_{\mathbf{R}}^z, \quad \hat{V}_0 = \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} V(\mathbf{R} - \mathbf{R}'), \\ Q' &= Q + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}'} V''(\vec{\varrho}) (u_{11}^2 - u_{22}^2), \\ J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') &= 2V''(\vec{\varrho}) u_{12}^2.\end{aligned}\quad (8.49)$$

Опустим в (8.48) несущественное постоянное слагаемое $\hat{V}_0$; кроме того, осуществим переход к старому базису Ψ_1, Ψ_2 , соответствующему положению частицы справа или слева в потенциальном рельефе (см. рис. 7.2). Заметим, что матрица перехода W от функций Ψ_I, Ψ_{II} к Ψ_1, Ψ_2 ,

$$\Psi_{1,2} = W \Psi_{I,II}$$

имеет вид

$$W = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{vmatrix},$$

и в представлении функций Ψ_1, Ψ_2 любой оператор A имеет вид

$$B = W^{*-1} A W.$$

При этом $\sigma^z \rightarrow -\sigma^x$, а $\sigma^x \rightarrow \sigma^z$. Поэтому гамильтониан преобразуется к следующему виду:

$$\hat{H} = -Q \sum_{\mathbf{R}} \sigma_{\mathbf{R}}^x - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \sigma_{\mathbf{R}}^z \sigma_{\mathbf{R}'}^z.\quad (8.50)$$

Из сопоставления (8.50) с (8.6) следует, что учет туннелирования эквивалентен появлению дополнительного члена в гамильтониане.

Для представления этого члена использована новая “компонента” спиновой переменной σ^x ; следует только иметь в виду, что значки x, z не имеют здесь отношения к реальным координатам, а обозначают матрицы, через которые удобно выразить гамильтониан системы при наличии туннелирования.

Рассмотрим, как влияет учет туннелирования на термодинамику системы, используя снова приближение самосогласованного молекулярного поля. В этом приближении для одной частицы гамильтониан принимает следующий вид:

$$\hat{H}_R = -Q\sigma_R^x - J_0\langle\sigma^z\rangle\sigma_R^z \quad (8.51)$$

или в матричном виде

$$\hat{H}_R = -Q \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} - J_0\langle\sigma^z\rangle \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -J_0\langle\sigma^z\rangle & -Q \\ -Q & J_0\langle\sigma^z\rangle \end{vmatrix}. \quad (8.52)$$

Матрица $\hat{H}_R$ легко диагонализируется; ее собственные значения определяются уравнением

$$\lambda^2 - J_0^2\langle\sigma^z\rangle^2 - Q^2 = 0, \quad (8.53)$$

$$\lambda_{1,2} = \pm \sqrt{Q^2 + J_0^2\langle\sigma^z\rangle^2}, \quad (8.54)$$

а свободная энергия на один псевдоспин системы с туннелированием в приближении СМП

$$\begin{aligned} F &= \frac{1}{2}J_0\langle\sigma^z\rangle^2 - k_B T \ln [\exp(-\lambda_1/k_B T) + \exp(-\lambda_2/k_B T)] = \\ &= \frac{1}{2}J_0\langle\sigma^z\rangle^2 - k_B T \ln \left(2 \operatorname{ch} \frac{\sqrt{Q^2 + J_0^2\langle\sigma^z\rangle^2}}{k_B T} \right). \end{aligned} \quad (8.55)$$

Минимизируя свободную энергию относительно $\langle\sigma^z\rangle$, находим уравнение, определяющее значение среднего спина:

$$\frac{\sqrt{Q^2 + J_0^2\langle\sigma^z\rangle^2}}{J_0} = \operatorname{th} \frac{\sqrt{Q^2 + J_0^2\langle\sigma^z\rangle^2}}{k_B T};$$

для точки фазового перехода, где $\langle\sigma^z\rangle = 0$, имеем

$$Q/J_0 = \operatorname{th} Q/k_B T. \quad (8.56)$$

При $Q \rightarrow 0$ получаем, как и ранее, $T_K = J_0/k_B$, так как $\operatorname{th} Q/k_B T \approx Q/k_B T$. В общем же случае с учетом туннелирования

$$T_K = \frac{J_0}{k_B} \frac{Q/J_0}{\operatorname{arcth}(Q/J_0)}. \quad (8.57)$$

Поскольку

$$\operatorname{arcth}(Q/J_0) = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + Q/J_0}{1 - Q/J_0}, \quad (8.58)$$

$$T_K = \frac{2J_0}{k_B} \frac{Q/J_0}{\ln \frac{1+Q/J_0}{1-Q/J_0}}. \quad (8.59)$$

Из этого уравнения следует, что при увеличении туннелирования (увеличении значения Q —расщепления энергетических уровней частиц) T_K уменьшается и при $Q \rightarrow J_0$, температура перехода $T_K \rightarrow 0$. Другими словами, качественно туннелирование в системе эквивалентно увеличению степени беспорядка и аналогично в этом смысле повышению температуры. Можно показать, что при $Q \neq 0$ происходит также уменьшение спонтанной поляризации при каждой температуре по сравнению с классическим случаем, уменьшается также спонтанная поляризация насыщения: полагая $T \rightarrow 0$, находим максимально возможное значение поляризации

$$P_{\text{нас}}^* = \frac{p_z}{v_{\text{яч}}} \sqrt{1 - \frac{Q^2}{J_0^2}}. \quad (8.60)$$

В классическом случае, очевидно, система полностью упорядочена при $T = 0$ и $P_{\text{нас}} = p_z/v_{\text{яч}}$, так что $P_{\text{нас}} > P_{\text{нас}}^*$; спонтанная поляризация уменьшается за счет туннелирования. Уменьшается также и связанное с переходом полное изменение энтропии. Наличие туннелирования естественным образом объясняет наблюдающийся экспериментально эффект увеличения T_K и $P_{\text{нас}}$ водородсодержащих сегнетоэлектриков при замещении водорода на дейтерий, масса которого больше, а туннелирование, естественно, меньше.

8.4. Приближение кластеров: кристаллы группы KN_2PO_4

Выше было отмечено, что приближение СМП адекватно отражает свойства системы, когда средний радиус взаимодействия упорядочивающихся частиц достаточно велик. Следует, однако, иметь в виду, что вовсе не всегда можно описать среднее поле, действующее на каждую частицу, с помощью единственной константы J_0 . Реальное строение кристаллической решетки может быть, например, таким, что основной вклад в потенциал псевдоспина дают ближайшие соседи, изменение положения которых может радикальным образом изменить этот потенциал. Возможна, например, ситуация, когда соседним частицам оказывается энергетически выгодно сместиться в точке фазового перехода в противоположных направлениях. Ясно, что в таких случаях предположение о

том, что взаимное влияние соседних частиц сводится к действию только усредненного молекулярного поля, является уже непригодным.

Существует более реалистический вариант СМП, более полно, чем рассмотренный, учитывающий специфику взаимного расположения упорядочивающихся частиц. В этом варианте, называемом *приближением кластеров*, взаимодействие внутри некоторой совокупности частиц (кластера) описывается точно, в соответствии с исходным гамильтонианом. Взаимодействие же с прочим окружением—псевдоспинами, примыкающими к кластеру, описывается, как и в приближении СМП, с помощью среднего поля, которое является параметром, определяемым из условия самосогласования. Говорят, что в приближении кластеров точно учитываются корреляции в положении ближайших (соседних) частиц и приближенно—как и в методе СМП—взаимодействие с прочими частицами^{*)}.

Приближение кластеров в теории сегнетоэлектричества развивалось в основном в связи с микроскопической теорией фазовых переходов в кристаллах группы KN_2PO_4 . В последних, как уже отмечалось в гл. 1, упорядочение протонов на водородных связях является основным механизмом, приводящим к спонтанной поляризации кристалла. Структура кристаллов KDP такова (см. рис. 1.24), что кажется естественным следующее предположение: вероятность определенного положения данного протона на водородной связи в сильной степени зависит от того, какие положения занимают атомы водорода на связях, примыкающих к этой PO_4 -группе. Это обстоятельство далее будет учтено. В приближении СМП такая возможность вообще не рассматривается, поскольку предполагается, что среднее поле, действующее на данную частицу, зависит только от среднего псевдоспина s и определяется, таким образом, только крупномасштабными свойствами системы. Рассмотрим более подробно элемент структуры кристалла KDP—тетраэдр PO_4 и четыре примыкающих к нему водородных связи (см. рис. 1.24а). Условимся считать, что нахождению атома водорода вблизи верхних атомов кислорода PO_4 -тетраэдра соответствуют положительные, а вблизи нижних—отрицательные значения спиновой переменной, так что, например, на рис. 1.24 а $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_4 = -1$. Видно, что каждый протон находится в окружении шести ближайших соседей—протонов двух PO_4 -групп, между которыми данный атом водорода находится.

Выберем в качестве кластера четыре частицы—атомы водорода, находящиеся около одной PO_4 -группы. Из соображений симметрии следует, что взаимодействие частиц, находящихся на разных уровнях PO_4 -

^{*)} Поэтому длинноволновые флуктуации параметра порядка в приближении кластеров также оказываются неучтенными.

тетраэдра (1 и 2, 2 и 3, 3 и 4, 4 и 1 на рис. 1.24а) отличается от взаимодействия на одном уровне (1 и 3, 2 и 4), так что

$$J_{12} = J_{23} = J_{34} = J_{41} = V, \quad (8.61a)$$

$$J_{13} = J_{24} = U, \quad U \neq V. \quad (8.61b)$$

Очевидно, что имеется $2^4 = 16$ различных размещений протонов на водородных связях одного кластера. Определим значения энергии кластера—его энергетические уровни, соответствующие различным конфигурациям. С учетом только парных взаимодействий внутри кластера

$$\begin{aligned} H_4^1 &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1; i \neq j}^4 J_{ij} \sigma_i \sigma_j = \\ &= -V(\sigma_1 \sigma_2 + \sigma_2 \sigma_3 + \sigma_3 \sigma_4 + \sigma_4 \sigma_1) - U(\sigma_1 \sigma_3 + \sigma_2 \sigma_4). \end{aligned} \quad (8.62)$$

В табл. 8.1 представлены все возможные конфигурации протонов, соответствующие значениям спиновых переменных σ_i и энергии этих

Таблица 8.1

№	Конфигурация	σ_1 σ_2 σ_3 σ_4	Энергия	Дипольный момент	Уровень энергии
1		1 -1 1 -1	$4V-2U$	0	$\omega_1 = 8V$
2		-1 1 -1 1	$4V-2U$	0	
3		1 -1 1 1	0	$2\mu_z$	$\omega = 4V+2U$
4		-1 -1 1 -1	0	$-2\mu_z$	
5		1 1 1 -1	0	$2\mu_z$	
6		1 -1 -1 -1	0	$2\mu_z$	
7		-1 1 -1 -1	0	$-2\mu_z$	
8		1 1 -1 1	0	$2\mu_z$	
9		-1 -1 -1 1	0	$-2\mu_z$	
10		-1 1 1 1	0	$2\mu_z$	
11		1 -1 -1 1	$2U$	0	$E_0 = 4V+4U$
12		-1 -1 1 1	$2U$	0	
13		-1 1 1 -1	$2U$	0	
14		1 1 -1 -1	$2U$	0	
15		1 1 1 1	$-4V-2U$	$4\mu_z$	0
16		-1 -1 -1 -1	$-4V-2U$	$-4\mu_z$	

конфигураций в соответствии с (8.62). Видно, что электрически нейтральные состояния элемента структуры — “молекулы” KN_2PO_4 , при которых $\sigma_i = 1$ или $\sigma_i = -1$ (конфигурации 15,16) отвечают минимальному значению энергии кластера $H_4^1 = -4V - 2U$ и являются, таким образом, дважды вырожденными.

Однозарядные конфигурации (KHP_4 , KN_3PO_4 — 3–10) имеют $H_4^1 = 0$ и восьмикратное вырождение, а двухзарядные (KPO_4 , KN_4PO_4) — $H_4^1 = 4V - 2U$ и двукратное вырождение. Отсчитывая энергию кластера от наименьшего значения $-4V - 2U$, получаем для разностей уровней энергии, соответствующих конфигурациям № 15–16 и № 11–14: $4V + 4U = \varepsilon_0$; № 15–16 и № 3–10: $4V + 2U = w$; 15–16 и 1–2 $8V = w_1$. Разумно предположить, что энергия конфигурации существенно увеличивается с увеличением ее заряда, т.е.

$$\varepsilon_0 \ll w \ll w_1. \quad (8.63)$$

Запишем теперь полный гамильтониан кластера, имея в виду, что каждая частица взаимодействует также и с внешними соседями, не принадлежащими к данному кластеру. Это взаимодействие учтем приближенно, вводя среднее поле φ . Естественно, что вклад со стороны частиц кластера в значение среднего поля учитывать не нужно, так как это взаимодействие уже учтено точно. Следовательно, если каждый атом водорода имеет n ближайших соседей (в рассматриваемом случае $n = 6$), то φ будет уменьшено в $(n - k)/n$ раз, где $k = 3$ — число соседей, входящих в кластер. Имеем

$$H_4 = H_4^1 - \frac{1}{2}\varphi(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4) - p_z E_z(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4). \quad (8.64)$$

Здесь к гамильтониану изолированного кластера H_4^1 добавлено взаимодействие каждой частицы со средним полем φ ($(n - k)/n = 1/2$) и с внешним электрическим полем E , направленным вдоль оси z перпендикулярно плоскости, в которой лежат водородные связи. В соответствии с (8.64) в зависимости от расположения частиц в кластере дипольный момент вдоль этой же оси может иметь значения $0, \pm 2p_z, \pm 4p_z$ (см. табл. 8.1).

Таким образом в (8.64) неявно предполагается, что дипольный момент структурного элемента KPO_4 , связанный со смещениями атомов К, Р, О вдоль оси z , непрерывно реагирует на конфигурацию протонов, мгновенно принимая соответствующее значение; средний дипольный момент, определяющий спонтанную поляризацию кристалла, пропорционален среднему псевдоспину:

$$P_{\text{сп}} = \frac{p_z}{v_H} s, \quad (8.65)$$

где v_H — часть объема ячейки, приходящаяся на одну водородную связь. В рассматриваемом варианте приближения СМП величина φ является параметром, определяемым из условия самосогласования; в данном случае это условие эквивалентно требованию, чтобы среднее значение псевдоспина кластера с гамильтонианом (8.64) совпадало со средним значением любого псевдоспина системы, находящегося в поле φ . Гамильто-

ниан одной частицы в поле φ и макрополе E_z

$$H_1 = -\varphi\sigma_1 - p_z E_z \sigma_1, \quad (8.66)$$

и, следовательно, условие самосогласования принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4} \sigma_1 \exp\left(-\frac{H_4}{k_B T}\right) \left[\sum_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4} \exp\left(-\frac{H_4}{k_B T}\right) \right]^{-1} = \\ = \sum_{\sigma_1} \sigma_1 \exp\left(-\frac{H_1}{k_B T}\right) \left[\sum_{\sigma_1} \exp\left(-\frac{H_1}{k_B T}\right) \right]^{-1} \end{aligned} \quad (8.67)$$

Положим внешнее поле $E_z = 0$. Используя уравнение (8.67), определим величину φ и затем — равновесное значение s , и тем самым — спонтанную поляризацию.

В табл. 8.2 представлены все слагаемые числителя и знаменателя первой дроби в (8.67), где последняя дробь равна

$$\frac{\text{sh}[\varphi/(k_B T)]}{\text{ch}[\varphi/(k_B T)]} = \text{th} \frac{\varphi}{k_B T} = s; \quad (8.68)$$

получаем после простых преобразований, учитывая, что $4V - 2U = 3w - 2\varepsilon_0$, $2U = \varepsilon_0 - w$, $4V + 2U = w$, $w_1 = 4w - 2\varepsilon_0$, вместо (8.68):

$$\begin{aligned} s = \left\{ 2\exp(-w/k_B T) \text{sh}(\varphi/k_B T) + \text{sh}(2\varphi/k_B T) \right\} \left\{ \exp(-w_1/k_B T) + \right. \\ \left. 4\exp(-w/k_B T) \text{ch}(\varphi/k_B T) + 2\exp(-\varepsilon_0/k_B T) + \text{ch}(2\varphi/k_B T) \right\}^{-1} = \\ = \text{th} \frac{\varphi}{k_B T}. \end{aligned} \quad (8.69)$$

Для того чтобы последующий анализ был более наглядным, введем обозначения:

$$\begin{aligned} \frac{\varphi}{k_B T} = \alpha, \quad \exp\left(-\frac{w}{k_B T}\right) = L, \\ 2\exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{w_1}{k_B T}\right) = K, \end{aligned}$$

и тогда (8.69) принимает вид

$$s = \frac{\text{sh}(2\alpha) + 2L \text{sh} \alpha}{\text{ch}(2\alpha) + 4L \text{ch} \alpha + K} = \frac{\text{sh} \alpha}{\text{ch} \alpha}, \quad (8.70)$$

удобный для определения φ .

Поскольку $\text{sh}(2\alpha) = 2\text{sh} \alpha \text{ch} \alpha$, $\text{ch}(2\alpha) = 2\text{ch}^2 \alpha - 1$, из уравнения (8.70) имеем

$$\text{ch} \frac{\varphi}{k_B T} = \frac{1 - K}{2L} = \frac{1 - 2\exp[-\varepsilon_0/(k_B T)] - \exp[-w_1/(k_B T)]}{2\exp[-w/(k_B T)]}. \quad (8.71)$$

В этом соотношении среднее поле φ выражено через константы гамильтониана; вместе с (8.67) уравнение (8.71) определяет температурную за-

Таблица 8.2

Номер конфи- гурации	$\sigma_1 \exp(-H_4/k_B T)$	$\exp(-H_4/k_B T)$
1	$\exp(-(4V - 2U)/k_B T)$	$\exp(-(4V - 2U)/k_B T)$
2	$-\exp(-(4V - 2U)/k_B T)$	$\exp(-(4V - 2U)/k_B T)$
3	$\exp(-\varphi/k_B T)$	$\exp(-\varphi/k_B T)$
4	$-\exp(\varphi/k_B T)$	$\exp(\varphi/k_B T)$
5	$\exp(-\varphi/k_B T)$	$\exp(-\varphi/k_B T)$
6	$\exp(\varphi/k_B T)$	$\exp(\varphi/k_B T)$
7	$-\exp(\varphi/k_B T)$	$\exp(\varphi/k_B T)$
8	$\exp(-\varphi/k_B T)$	$\exp(-\varphi/k_B T)$
9	$-\exp(\varphi/k_B T)$	$\exp(\varphi/k_B T)$
10	$-\exp(-\varphi/k_B T)$	$\exp(-\varphi/k_B T)$
11	$\exp(2U/k_B T)$	$\exp(-2U/k_B T)$
12	$-\exp(-2U/k_B T)$	$\exp(-2U/k_B T)$
13	$-\exp(-2U/k_B T)$	$\exp(-2U/k_B T)$
14	$\exp(-2U/k_B T)$	$\exp(-2U/k_B T)$
15	$\exp((-4V - 2U)/k_B T) \times$ $\times \exp(-2\varphi/k_B T)$	$\exp(-(-4V - 2U)/k_B T) \times$ $\times \exp(-2\varphi/k_B T)$
16	$-\exp(-(-4V - 2U)/k_B T) \times$ $\times \exp(2\varphi/k_B T)$	$\exp(-(-4V - 2U)/k_B T) \times$ $\times \exp(2\varphi/k_B T)$

висимость параметра порядка—значения среднего псевдоспина s и спонтанной поляризации:

$$P_{\text{сп}} = \frac{p_z \operatorname{sh}[\varphi/(k_B T)]}{v_H \operatorname{ch}[\varphi/(k_B T)]} = \frac{p_z [(1 - K - 2L)(1 - K + 2L)]^{1/2}}{v_H (1 - K)}. \quad (8.72)$$

В (8.72) учтено, что $\operatorname{ch}^2 \alpha - \operatorname{sh}^2 \alpha = 1$.

Спонтанная поляризация обращается в нуль при температуре, соот-

ветствующей обращению в нуль числителя (8.72), т. е. условию $1 - K = 2L$:

$$1 - 2\exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}\right) - 2\exp\left(-\frac{w}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{w_1}{k_B T}\right) = 0. \quad (8.73)$$

Легко показать, что фазовый переход, температура которого определяется уравнением (8.73), является переходом II рода. Допустим, для простоты, что двухзарядные конфигурации не реализуются (см. условие (8.63)), т. е. член $\exp(-w_1/k_B T)$ во всех уравнениях можно опустить; тогда вместо (8.72) имеем

$$P_{\text{сп}}^2 = \frac{p_z^2}{v_H^2} \left\{ 1 - \left[\frac{2\exp(-w/k_B T)}{(1 - 2\exp(-\varepsilon_0/k_B T) - 2\exp(-w/k_B T)) + 2\exp(-w/k_B T)} \right]^2 \right\}. \quad (8.74)$$

Сравним знаменатель в правой части этого уравнения с (8.73). Видно, что при $T \rightarrow T_K$ выражение в фигурных скобках стремится к нулю, при этом $P_{\text{сп}}^2 \rightarrow 0$ также, и это указывает на то, что спонтанная поляризация не испытывает скачка при $T = T_K$, и полученный фазовый переход — переход II рода.

Существенно, что если запретить и однозарядные конфигурации ($w \rightarrow \infty$), точка фазового перехода будет определяться условием

$$1 - 2\exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}\right) = 0, \quad T_K = \frac{\varepsilon_0}{k_B \ln 2}. \quad (8.75)$$

При этом спонтанная поляризация

$$P_{\text{сп}} = p_z/v_H \quad \text{при} \quad T < T_K, \quad (8.76a)$$

$$P_{\text{сп}} = 0 \quad \text{при} \quad T > T_K, \quad (8.76b)$$

т. е. изменяется в точке фазового перехода скачком, а сам фазовый переход становится переходом I рода.

Учитывая условие (8.63), можно полагать, что температуры T_K , определяемые уравнениями (8.73) и (8.75), примерно одинаковы, поэтому (8.74) можно переписать в виде

$$P_{\text{сп}}^2 \approx \frac{p_z^2}{v_H^2} \left\{ 1 - \left[\frac{1 - 2\exp(-\varepsilon_0/k_B T)}{2\exp(-w/k_B T)} + 1 \right]^2 \right\}. \quad (8.77)$$

Разлагая числитель в ряд по $T - T_K$ и ограничиваясь первым существенным членом, имеем

$$\frac{1 - 2\exp[-\varepsilon_0/(k_B T)]}{2\exp[-w/(k_B T)]} \approx -\frac{2\varepsilon_0}{k_B T_K} \frac{\exp[-\varepsilon_0/(k_B T)]}{\exp[-w/(k_B T)]} \frac{T - T_K}{T_K}$$

и, следовательно,

$$P_{\text{сп}}^2 \approx - \frac{4p_z^2 \varepsilon_0}{v_H^2 k_B T_K} \frac{\exp[-\varepsilon_0/(k_B T)]}{\exp[-w/(k_B T)]} \frac{T - T_K}{T_K}. \quad (8.78)$$

Мы снова получили температурную зависимость параметра порядка, следующую из феноменологической теории! Это и не удивительно, так как использованное приближение, как уже отмечалось, не учитывает флуктуационных эффектов вблизи T_K —так же, как и приближение СМП. Ясно, однако, что (8.78) имеет область применимости тем меньшую, чем больше величина w (рис. 8.3): коэффициент при $(T - T_K)/T_K$ неограниченно возрастает, и в пределе получается скачок $P_{\text{сп}}$ при $T = T_K$ —фазовый переход I рода.

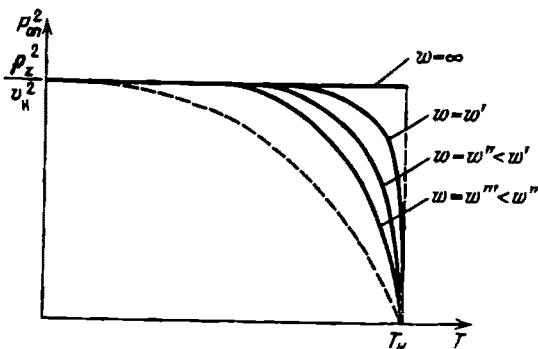


Рис. 8.3. Температурная зависимость квадрата спонтанной поляризации кристалла типа KDP в приближении кластеров для различных значений w (штриховая линия — приближение СМП).

Интересно отметить что фазовый переход I рода, получающийся при $w, w_1 \rightarrow \infty$ является весьма специфическим. Легко показать, используя рассуждения, аналогичные проведенным при выводе (8.22)—(8.25), что, несмотря на скачкообразное изменение поляризации при $T = T_K$, диэлектрическая проницаемость кристалла, подчиняясь закону Кюри–Вейсса, достигает бесконечно больших значений при той же температуре T_K .

Как следует из (8.75), значение температуры фазового перехода определяет величину ε_0 —важнейшего энергетического параметра кластера; другие параметры (w, w_1) могут быть подобраны из сопоставления с теорией температурной зависимости спонтанной поляризации кристалла. Теория кластеров позволила описать свойства кристаллов группы KDP, их вариации при изоморфных замещениях $K \rightarrow Pb, Cs; P \rightarrow As; H \rightarrow D$. Рабочим вариантом является, однако, более сложный, чем изложенный выше, вариант теории, учитывающий эффекты туннелирования протонов, а также их взаимодействие с ближайшими соседями. Удастся также объяснить хорошо установленный экспериментальный факт, заключающийся в том, что фазовые переходы в кристаллах типа KDP, как правило, являются переходами I рода: значение скачка поляризации при $T = T_K$ изменяется от $0,3 P_{\text{нас}}$ до $0,8 P_{\text{нас}}$ в зависимости от

состава*). Кажется весьма вероятным, что разнообразие типов фазовых переходов в кристаллах группы KDP связано с обсуждавшейся выше спецификой корреляций в положениях ближайших упорядочивающихся частиц. Незначительное изменение параметров гамильтониана приводит к существенному изменению термодинамической картины фазового перехода, что и подтверждается экспериментально. Имеются, таким образом, микроскопические указания на то, что фазовые переходы в кристаллах этой группы должны быть близки к трикритической точке. Трикритическая точка обнаружена в кристалле KN_2PO_4 (см. рис. 3.14).

Экспериментальные исследования последних лет показали также, что температурная зависимость спонтанной поляризации в кристаллах группы KDP в достаточно широком интервале температур описывается в рамках феноменологической теории Ландау для переходов I рода, близких к переходам II рода со всеми присущими этому типу фазовых превращений особенностями (см. гл. 3).

Изложенная микротеория, как видно, позволяет получить результаты, выходящие за рамки теории Ландау, давая возможность описания специфических фазовых переходов, область аномального изменения параметров в которых экспоненциально мала. К числу проблем, которые может решить микротеория такого типа, относится выяснение закономерностей изменения констант термодинамического потенциала при изменении состава кристалла.

*) Только в кристаллах RbN_2PO_4 происходит фазовый переход II рода. CsN_2PO_4 не изоморфен KN_2PO_4 , хотя тоже имеет сегнетоэлектрический фазовый переход.

9. Динамика фазовых переходов типа смещения и порядок—беспорядок

9.1. Уравнение движения параметра порядка

В предыдущих главах рассматривались термодинамические характеристики кристаллов, т. е. изучались различные уравнения состояния, связывающие равновесные значения обобщенных термодинамических сил и координат. Примером такого уравнения является, например, (3.3) или вытекающее из него соотношение

$$A\eta = aE \quad (9.1)$$

($A = \frac{1}{2}\alpha(T - T_K)$), характеризующее изменение параметра порядка для собственного сегнетоэлектрика под действием малого электрического поля при $T > T_K$. Величину aE здесь можно рассматривать как “силу”, сопряженную параметру порядка, а коэффициент A имеет смысл “жесткости” (отвечающей η) или обратной восприимчивости. Видно, что при $T \rightarrow T_K$ величина A также стремится к нулю, т. е. при приближении к T_K жесткость системы падает.

Если фазовый переход не является собственным сегнетоэлектрическим (или собственным сегнетоэластическим), в распоряжении экспериментатора нет поля, которым можно создать отличное от нуля значение параметра порядка в симметричной фазе; можно, однако, рассматривать коэффициент A как “жесткость” по отношению к некоторому (возможному только в принципе) полю, сопряженному параметру порядка.

В настоящей главе будут обсуждаться свойства динамической восприимчивости, отвечающей параметру порядка, т. е. реакция системы на переменное во времени внешнее воздействие. Проблема, следовательно, состоит в обобщении уравнения (9.1) на случай переменного поля E , другими словами—в получении уравнения движения для параметра порядка.

Ясно, что среднее по объему кристалла значение параметра порядка, фигурирующее в уравнении (9.1) (поле E считается пространственно однородным), представляет собой некоторую линейную комбинацию координат частиц системы (см. гл. 2), т. е. является одной из механических степеней свободы кристалла. В любой реальной системе движение, отвечающее одной степени свободы, связано с движениями, отвечающими всем остальным степеням свободы; поэтому мы не ожидаем, что в общем случае уравнение движения параметра порядка будет простым—чем-то вроде уравнения движения одной частицы. Напротив, естественно предположить, что это уравнение будет достаточно сложным. Если ограни-

читься малыми отклонениями параметра порядка от его равновесного значения, можно записать уравнение движения, как линейное, но содержащее временные производные сколь угодно высокого порядка:

$$\dots + a_3 \ddot{\eta} + a_2 \dot{\eta} + a_1 \eta + A\eta = aE, \quad (9.2)$$

где многоточием обозначена бесконечная последовательность членов с производными высших порядков.

Рассуждая в духе теории Ландау, мы можем считать, что нет оснований для предположений об особой температурной зависимости коэффициентов a_i в (9.2) вблизи T_K : для того чтобы произошел фазовый переход, достаточно, чтобы изменился знак коэффициента A .

Положим $E = E_\omega \exp(i\omega t)$, тогда $\eta = \eta_\omega \exp(i\omega t)$ и вместо (9.2) получим

$$(\dots - ia_3\omega^3 - a_2\omega^2 + ia_1\omega + A)\eta_\omega = aE_\omega. \quad (9.3)$$

При достаточно низких частотах можно оставить в скобках только два первых, считая справа, члена, т.е. выражение для динамической восприимчивости принимает вид

$$\chi^{-1}(\omega) = A + ia_1\omega. \quad (9.4)$$

Второй член справа в уравнении (9.4) описывает частотную дисперсию восприимчивости, которая, очевидно, становится заметной при $\omega \sim A/a_1$. Поскольку $A \rightarrow 0$ при $T \rightarrow T_K$, дисперсия вблизи T_K становится заметной при весьма низких частотах.

Если удержать в (9.2) члены, соответствующие (9.4) и, кроме того, положить $E = 0$, получим уравнение, описывающее процесс приближения η к своему равновесному значению:

$$a_1 \dot{\eta} + A\eta = 0. \quad (9.5)$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$\eta(t) = C \exp(-t/\tau), \quad (9.6)$$

где $\tau = a_1/A$ —*время релаксации* параметра порядка, C —произвольная постоянная. Видно, что $\tau \rightarrow \infty$ при $T \rightarrow T_K$. Естественно, что (9.5) справедливо для низких частот и времен, достаточно удаленных от начала процесса.

Для того чтобы выяснить поведение динамической восприимчивости в области больших частот, необходимо в принципе учесть и другие члены в (9.1) и (9.2). Оказывается, однако, что уже простейшее релаксационное уравнение типа (9.5) дает достаточно хорошее описание динамики фазовых переходов типа порядок—беспорядок, а уравнение движения для осциллятора с трением—динамики переходов типа смещения. Мы обоснуем эти уравнения несколько позже, после рассмотрения свойств динамических восприимчивостей, которые из них следуют.

9.2. Динамическая диэлектрическая проницаемость: фазовый переход типа порядок—беспорядок

Запишем релаксационное уравнение (9.5) в более общем виде, несколько изменив обозначения:

$$L\dot{\eta} = -\partial\Phi/\partial\eta. \quad (9.7)$$

Это уравнение показывает, что скорость приближения параметра порядка к равновесному значению тем больше, чем дальше система от равновесия ($\partial\Phi/\partial\eta = 0$ при $\eta = \eta_0$, L —кинетический коэффициент). Линеаризуя уравнение (9.7), для симметричной фазы приходим к (9.5), а для несимметричной фазы получаем

$$L\delta\dot{\eta} - 2\alpha(T - T_K)\delta\eta = 0, \quad (9.8)$$

где $\delta\eta = (\eta - \eta_0) \ll \eta_0$. Таким образом, в несимметричной фазе

$$\tau = -\frac{L}{2\alpha(T - T_K)}, \quad (9.9a)$$

а в симметричной

$$\tau = \frac{L}{\alpha(T - T_K)}, \quad (9.9b)$$

Зависимость времени релаксации от температуры приведена на рис. 9.1.

Выясним теперь частотную зависимость диэлектрической проницаемости при $T > T_K$. Учитывая, что $P_\omega = a\eta_\omega$, имеем

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi \frac{P_\omega}{E_\omega} = 1 + \frac{4\pi a^2}{A + iL\omega},$$

или

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) = \frac{\epsilon_0}{1 + \omega^2\tau^2} - i\frac{\epsilon_0\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (9.10)$$

Здесь $\epsilon_0 = 4\pi a^2/A$ —статическая диэлектрическая проницаемость при $T > T_K$ (см. (3.7)) и учтено, что $4\pi a^2/A \gg 1$ вблизи T_K . Заметим, что уравнение (9.10) справедливо и для $T < T_K$, нужно только учесть, что τ будет определяться формулой (9.9a).

Видно, что динамическая диэлектрическая проницаемость является комплексной величиной, т. е. характеризуется двумя значениями—действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частями, зависящими от частоты. Абсолютное значение $|\epsilon(\omega)| = \sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}$ определяет амплитуду колебаний вектора электрической индукции $D = \epsilon(\omega)E$, а отношение $\epsilon''/\epsilon' = \tan\delta$ —разность фаз δ между D и E . Величину δ называют также углом диэлектрических потерь, поскольку наличие разности фаз между колебаниями D и E приводит к поглощению системой энергии электрического поля. На рис. 9.2 представлены частотные зависимости ϵ' и ϵ'' . Видно, что при заданной температуре вблизи частоты ω_p , определяемой условием $\omega_p\tau = 1$, дисперсия ϵ' , а также ϵ'' (и, следовательно, $\tan\delta$) максимальны.

Ясно, что по мере приближения к температуре перехода T_K растет, а ω_p — частотная релаксация — уменьшается. Диэлектрическая проницаемость

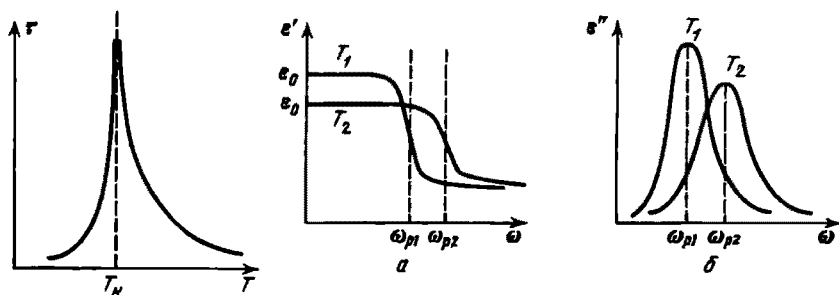


Рис. 9.1. Температурная зависимость времени релаксации параметра порядка в сегнетоэлектрике для случая, когда движение к равновесию имеет релаксационный характер

Рис. 9.2. Частотная зависимость действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрического кристалла для двух температур T_1 и T_2 ($T_2 > T_1 > T_K$) в параэлектрической фазе вблизи T_K (ϵ_0 — статистическая диэлектрическая проницаемость)

ϵ' на фиксированной частоте ω по мере приближения к T_K и возрастания τ будет проходить через максимумы при $T \neq T_K$ в сегнетоэлектрической

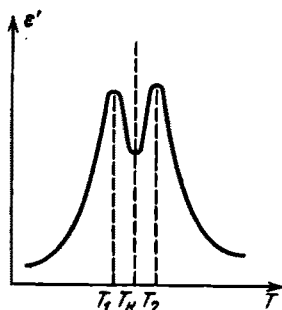


Рис. 9.3. Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости на частоте ω_0 ; T_1 и T_2 — температуры, для которых выполняется условие $\omega\tau = 1$

и параэлектрической фазах — там, где $\omega\tau = 1$. В самой же точке фазового перехода $\tau \rightarrow \infty$ и $\omega\tau \gg 1$, т. е. ϵ' будет иметь меньшее значение (рис. 9.3). Расстояние между максимумами зависит от частоты ω , оно тем больше, чем выше эта частота. Экспериментально зависимости типа изображенной на рис. 9.3 наблюдаются в некоторых сегнетоэлектрических кристаллах в диапазоне $10^9 - 10^{10}$ Гц, т. е. в области сверхвысоких частот (рис. 9.4). Как уже отмечалось, дисперсия такого типа (ее называют *релаксационной* или *дебаевской*) характерна для сегнетоэлектриков типа

порядок – беспорядок; ее упрощенная микроскопическая теория будет дана ниже.

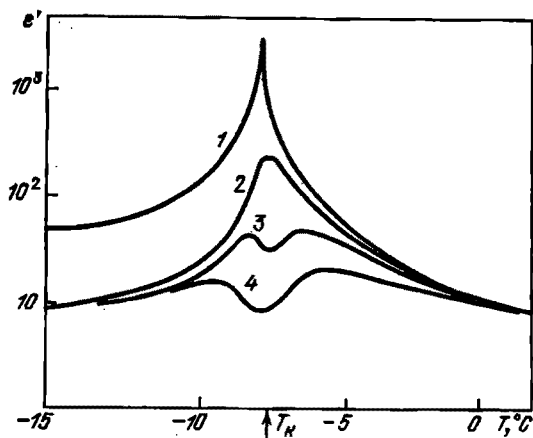


Рис. 9.4. Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости в области сегнетоэлектрического фазового перехода в кристалле RbHSO_4 на различных частотах: 1–10 кГц, 2–455 мГц, 3–3,25 ГГц, 4–9,50 ГГц [12]

9.3. Динамическая диэлектрическая проницаемость при фазовых переходах типа смещения

Для переходов типа смещения в уравнении (9.2) удерживается член со второй производной, а коэффициенту при $\ddot{\eta}$ придается смысл эффективной массы; уравнение движения приобретает вид, характерный для осциллятора с затуханием. Определенным основанием для такого приближения служит то, что η есть сдвиг некоторой подрешетки, которая, как можно ожидать, способна совершать, как целое, колебания около положения равновесия.

Запишем уравнение движения параметра порядка в виде

$$\tilde{m}\ddot{\eta} + L\dot{\eta} = -\frac{\partial\Phi}{\partial\eta}, \quad (9.11)$$

или

$$\ddot{\eta} + g\dot{\eta} + \omega_0^2\eta = 0, \quad (9.12)$$

где $g = L/\tilde{m}$,

$$\omega_0^2 = A/\tilde{m} = \alpha(T - T_K)/\tilde{m} \quad \text{при } T > T_K, \quad (9.13a)$$

$$\omega_0^2 = -2\alpha(T - T_K)/\tilde{m} \quad \text{при } T < T_K. \quad (9.13b)$$

Видно, что собственная частота осциллятора, отвечающего параметру порядка (ниже будет показано, что это колебание отвечает одному из так называемых нормальных колебаний или мод кристалла), обращается в нуль в точке фазового перехода. Об этой частоте говорят как о частоте *мягкой моды*.

Действуя, как и при выводе уравнения (9.10), находим комплексную диэлектрическую проницаемость в этом случае

$$\epsilon(\omega) = \frac{4\pi a^2 \tilde{m}^{-1}}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega g}, \quad (9.14)$$

или

$$\epsilon'(\omega) = \frac{4\pi a^2 (\omega_0^2 - \omega^2) \tilde{m}^{-1}}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + g^2 \omega^2}, \quad (9.15a)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{4\pi a^2 \omega g \tilde{m}^{-1}}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + g^2 \omega^2}. \quad (9.15b)$$

Этот вид диэлектрической дисперсии называют *резонансным*. Видно, что на собственной частоте $\omega = \omega_0$ величина ϵ' обращается в нуль, а ϵ''

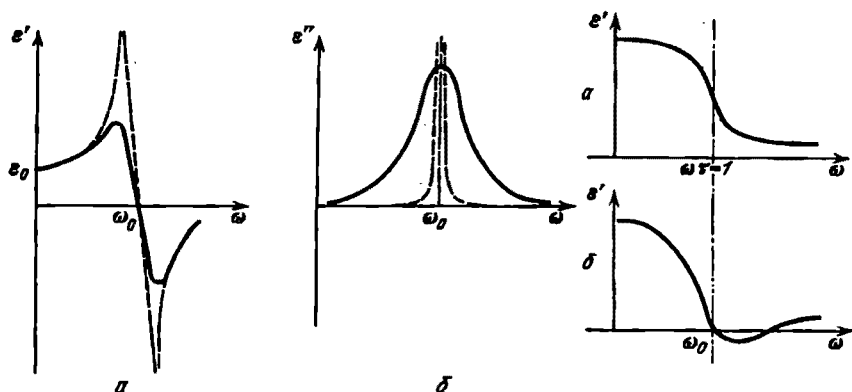


Рис. 9.5. Частотная зависимость действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости в соответствии с формулой (9.15)

Рис. 9.6. Частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости для случая релаксационной (а) и резонансной с большим затуханием (б) дисперсии

имеет максимальное значение (рис. 9.5). Когда частота электрического поля много меньше или много больше ω_0 , мнимый член в знаменателе (9.14) можно опустить, и тогда ϵ' и ϵ'' будут изменяться так, как это показано на рис. 9.5 штриховой линией ($g \sim 0$).

Как правило, в сегнетоэлектриках типа смещения константа затухания g велика ($g \sim \omega_0$), и различие между двумя типами дисперсии—дебаевской (релаксационной) и резонансной—стирается (рис. 9.6).

9.4. Микроскопическая теория динамических процессов при фазовых переходах типа смещения

Обратимся теперь к микроскопической теории описанных выше динамических процессов. Начнем с элементарного введения в теорию колебаний решетки. Как и ранее в этой книге, предельно упростим модель кристалла, сохранив в ней лишь основные—необходимые для нашего рассмотрения—черты. Будем использовать снова (см. гл. 7) одноионную модель, не требуя пока, чтобы в ней происходил фазовый переход (см. рис. 7.1). Потенциальную энергию запишем в виде

$$U = \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{2} a u_{\mathbf{R}}^2 + \frac{1}{2} c \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} (u_{\mathbf{R}} - u_{\mathbf{R}'})^2, \quad (9.16)$$

где теперь $a > 0$, а $u_{\mathbf{R}}$ обозначает, как и в гл. 7, сдвиг центрального подвижного иона относительно центра элементарной ячейки. Считаем, таким образом, что потенциальный рельеф, создаваемый неподвижными ионами, имеет один минимум и характеризуется квадратичной зависимостью от координаты подвижного иона (см. рис. 7.5). Такую зависимость от координат имеет потенциальная энергия гармонического осциллятора. Если добавить к (9.16) сумму кинетических энергий подвижных ионов

$$T = \frac{m}{2} \sum_{\mathbf{R}} \dot{u}_{\mathbf{R}}^2, \quad (9.17)$$

получим $H = U + T$ —полный гамильтониан системы связанных гармонических осцилляторов. Такого рода гамильтониан получают всегда, когда в зависимости потенциальной энергии от координат ионов ограничиваются квадратичными членами. При этом координаты отсчитываются от некоторых положений равновесия, т. е. положений, отвечающих экстремуму потенциальной энергии (в нашем случае—минимуму).

В теории колебаний разработаны очень эффективные методы решения задач, относящихся к системам связанных гармонических осцилляторов. Язык и понятия этой теории используются при рассмотрении теплового движения атомов в кристалле и в тех случаях, когда нельзя ограничиться квадратичными членами в выражении для потенциальной энергии системы, т. е. при учете решеточного ангармонизма. Поэтому мы довольно подробно рассмотрим колебания гармонического кристалла на примере модели, изображенной на рис. 7.1.

Для иона, находящегося в ячейке, центр которой имеет координату $\mathbf{R}$, находим уравнение движения

$$m \ddot{u}_{\mathbf{R}} = - \frac{\partial U}{\partial u_{\mathbf{R}}} = -a u_{\mathbf{R}} - c \sum_{\mathbf{R}'} (u_{\mathbf{R}} - u_{\mathbf{R}'}). \quad (9.18)$$

В случае одномерного движения полная система состоит из N связанных уравнений (N —число подвижных ионов).

Для решения системы уравнений (9.18) используем замену переменных (7.3) и запишем гамильтониан системы в переменных u_k . Действуя так же, как и в гл. 7, находим

$$H = \frac{1}{2} \sum_k \left(m \dot{u}_k \dot{u}_{-k} + a(k) u_k u_{-k} \right), \quad (9.19)$$

где $a(k)$ обозначает выражение в скобках в формуле (7.14). Мы свели гамильтониан системы к сумме “парциальных” гамильтонианов, каждый из которых зависит только от переменных u_k и u_{-k} .

Для переменной u_k мы получаем простое уравнение гармонического осциллятора

$$m \ddot{u}_k + a(k) u_k = 0, \quad (9.20)$$

решение которого имеет вид

$$u_k = C_1 \exp(i\omega_k t) + C_2 \exp(-i\omega_k t), \quad (9.21)$$

где

$$\omega_k^2 = a(k)/m, \quad (9.22)$$

а C_1, C_2 — постоянные, определяемые из начальных условий. Вместе с (7.3) выражения (9.21) и (9.22) дают общее решение системы уравнений

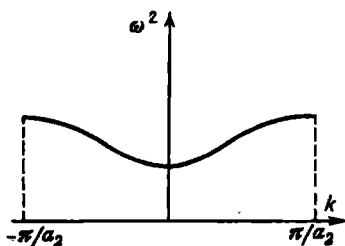


Рис. 9.7. Зависимость $\omega^2(k)$ для одноионной модели одномерного кристалла

(9.18). Важно подчеркнуть, что переменные u_k , называемые нормальными координатами, имеют весьма простую — гармоническую — временную зависимость. Они представляют собой линейные комбинации координат u_R . Удобство перехода от обычных к нормальным координатам очевидно: мы переходим от системы связанных осцилляторов к системе осцилляторов независимых. Конечно, каждый такой осциллятор — уже не конкретная частица, а отвечает определен-

ному типу совместных колебаний всех частиц — моде колебаний. Набор частот нормальных колебаний задается функцией $\omega^2(k)$ (см. (9.22)), представляющей кривую дисперсии колебаний, которая для рассматриваемой модели изображена на рис. 9.7. В данном случае, в связи с предельной упрощенностью модели (одномерное движение, подвижность только одного типа частиц), каждому значению волнового вектора отвечает одна частота; в любом реальном кристалле имеется несколько кривых дисперсий, т. е. каждому k соответствует несколько частот. Кривая, представленная на рис. 9.7, отвечает так называемым *оптическим* нормальным колебаниям. Спецификой этих колебаний является то, что при $k \rightarrow 0$ величина $\omega^2(k)$ в нуль не обращается. Из динамики решетки

известно, что в любом кристалле существуют также *акустические* нормальные колебания, для которых $\omega(\mathbf{k}) \rightarrow 0$ при $\mathbf{k} \rightarrow 0$. Они отвечают (при малых $\mathbf{k}$) упругим волнам, распространяющимся в кристалле. Подчеркнем еще раз, что возможность аналитического решения уравнений движения нашей системы была связана с ее гармоничностью. Если же потенциальную яму, в которой движется каждый ион, не считать параболической, т. е. произвести, например, замену

$$\frac{a}{2} u_{\mathbf{R}}^2 \rightarrow \frac{a}{2} u_{\mathbf{R}}^2 + \frac{b}{4} u_{\mathbf{R}}^4,$$

то подстановка (7.3) уже не приведет гамильтониан системы к сумме "парциальных" гамильтонианов: при замене переменных (7.3) член $(1/4)bu_{\mathbf{R}}^4$ приводит к сумме, в которую входят величины $u_{\mathbf{k}}$ с разными $\mathbf{k}$ (ср. гл. 6). Однако переход к нормальным координатам оказывается полезным и в этом случае: хотя мы и не переходим здесь к системе невзаимодействующих осцилляторов, но нормальные осцилляторы будут взаимодействовать только в меру наличия в потенциальной энергии ангармонических членов, влияние которых можно учесть с помощью теории возмущений.

Наиболее интересные явления в кристаллах связаны именно с ангармонизмом. Так, параметры гармонического кристалла вообще не зависят от температуры (за исключением теплоемкости в области низких температур—благодаря квантовым эффектам). Действительно, как уже отмечалось, свойства гармонического кристалла полностью характеризуются набором частот нормальных колебаний, каждая из которых выражается через константы гамильтониана, т. е. является температурно-независимой. В рамках классической статистики, применимой при достаточно высоких температурах, средняя энергия, приходящаяся на каждый осциллятор, равна $k_{\text{Б}}T$. Поэтому внутренняя энергия кристалла равна $Nk_{\text{Б}}T$, а теплоемкость— $Nk_{\text{Б}}$; это, применительно к нашему случаю одномерного движения,—известный закон Дюлонга и Пти.

Если роль ангармонизма относительно невелика (мы обсудим ниже, с чем это может быть связано), в первом приближении колебания каждой нормальной координаты все еще можно считать почти гармоническими, однако частота этих колебаний уже теряет свой первоначальный смысл, становясь некоторой усредненной эффективной характеристикой движения осциллятора, зависящей от состояния движения других осцилляторов, т. е. от температуры. Далее, колебания каждого нормального осциллятора перестают быть незатухающими; если сообщить некоторому осциллятору достаточно большую энергию, эта энергия передается со временем другим нормальным осцилляторам, с которыми данный осциллятор связан в силу ангармонизма. Естественно, что и внутренняя энергия кристалла уже не будет равна $Nk_{\text{Б}}T$, не говоря уже о том, что и для изолированного осциллятора его энергия равна $k_{\text{Б}}T$ только для гармонического случая. Теплоемкость ангармонического кристалла даже в классическом пределе зависит от температуры.

Для большинства кристаллов в нормальных условиях ангармонический вклад в потенциальную энергию много меньше гармонического. Естественной мерой величин u_R является постоянная решетки d , поэтому можно считать, что значения $\frac{1}{2}au_R^2$ и $\frac{1}{4}bu_R^4$ оказываются величинами одного порядка при $u_R \sim d$. Другими словами, ангармонический вклад может быть сравним по величине с гармоническим только при достаточно высоких температурах, — когда амплитуда колебаний становится сравнимой с постоянной решетки. Как правило, до этого дело не доходит: кристалл плавится значительно раньше. Для большинства кристаллов при не слишком высоких температурах ангармонизм можно считать малым, что сильно облегчает теоретическое рассмотрение ангармонических эффектов.

Перейдем к выводу уравнения движения для нормальной координаты u_k в ангармоническом кристалле. Отправным пунктом теперь будет система уравнений для всех нормальных координат, так как в силу ангармонизма нормальные координаты связаны и движение данной нормальной координаты влияет на движение всех остальных. Каждое из уравнений имеет вид

$$m\ddot{u}_k + \frac{\partial U(\dots, u_k, u_{-k}, \dots)}{\partial u_{-k}} = 0. \quad (9.23)$$

В принципе процедура получения уравнения для данной нормальной координаты u_{k_0} состоит в том, чтобы исключить из уравнения движения для этой координаты все остальные, выразив их через u_{k_0} , u_{-k_0} с помощью остальных уравнений. После этого необходимо провести усреднение по начальным условиям для исключенных координат, считая, естественно, что начальные значения самих координат и их скоростей распределены в соответствии с формулой Гиббса. Ясно, что полученное таким образом уравнение будет весьма сложным, нелинейным и интегродифференциальным, но если среди его членов, содержащих временные производные, удержать только линейные, то его можно представить в виде бесконечного ряда:

$$\dots + \tilde{m}\ddot{u}_{k_0} + \gamma\dot{u}_{k_0} + \frac{\partial \tilde{U}}{\partial u_{-k_0}} = f_{cl}(t), \quad (9.24)$$

где многоточие обозначает члены с производными более высоких порядков (вплоть до бесконечного порядка), а в правой части выделены члены, не содержащие u_{k_0} ; фактически это так называемая *случайная сила* $f_{cl}(t)$, описывающая “толчки” со стороны других нормальных осцилляторов и заставляющая данный осциллятор совершать тепловое движение. В левой части явно выписаны лишь члены, отвечающие уравнению движения осциллятора с трением, знак “ $\sim$ ” показывает, что имеются в виду эффективные масса и потенциальная энергия. Эту последнюю рассмотрим более подробно.

Имеем

$$\frac{\partial \tilde{U}}{\partial u_{-k_0}} = \int \frac{\partial U}{\partial u_{-k_0}} w(\dots, u_k, u_{-k}, \dots) \prod_k' du_k, \quad (9.25)$$

где w —распределение вероятностей для различных начальных значений нормальных координат, а штрих над знаком произведения показывает, что в нем опущены дифференциалы $u_{\mathbf{k}_0}$ и $u_{-\mathbf{k}_0}$. Функция Гиббса для распределения вероятностей координат системы приводилась в гл. 2. Используя ее, находим

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{U}}{\partial u_{-\mathbf{k}_0}} &= \int \frac{\partial U}{\partial u_{-\mathbf{k}_0}} \exp\left(-\frac{U(\dots, u_{\mathbf{k}}, u_{-\mathbf{k}}, \dots)}{k_B T}\right) \prod'_{\mathbf{k}} du_{\mathbf{k}} \times \\ &\times \left\{ \int \exp\left(-\frac{U(\dots, u_{\mathbf{k}}, u_{-\mathbf{k}}, \dots)}{k_B T}\right) \prod'_{\mathbf{k}} du_{\mathbf{k}} \right\}^{-1} = \\ &= \frac{\partial}{\partial u_{-\mathbf{k}_0}} (-k_B T) \ln \int \exp\left(-\frac{U(\dots, u_{\mathbf{k}}, u_{-\mathbf{k}}, \dots)}{k_B T}\right) \prod'_{\mathbf{k}} du_{\mathbf{k}} = \\ &= \frac{\partial}{\partial u_{-\mathbf{k}_0}} \Phi(u_{\mathbf{k}_0}, u_{-\mathbf{k}_0}), \end{aligned} \quad (9.26)$$

где $\Phi(u_{\mathbf{k}_0}, u_{-\mathbf{k}_0})$ —величина, которую мы определяли ранее как неполный термодинамический потенциал, отвечающий переменным $u_{\mathbf{k}_0}, u_{-\mathbf{k}_0}$. Итак, роль потенциальной энергии в уравнении движения нормальной координаты в ангармоническом кристалле играет неполный термодинамический потенциал. Очевидно, что в случае слабого ангармонизма эффективная масса $\tilde{m}$ близка к истинной массе осциллятора и слабо зависит от температуры, коэффициент вязкости γ мал (осциллятор является слабо затухающим “недодемпфированным”), а роль членов с высшими производными незначительна. Мы приходим, таким образом, к уравнению (9.11), в котором, как уже отмечалось в гл. 7, $\eta = u_{\mathbf{k}=0}$. Как видно из вывода, мы нигде не использовали модельных представлений, и можно предположить, что полученное уравнение справедливо и для систем, испытывающих фазовый переход.

Тогда, согласно уравнениям (9.13), частота одного из нормальных колебаний кристаллической решетки обращается в нуль в точке фазового перехода. Иногда говорят, что этот факт (т. е. наличие *мягкой моды*) является причиной фазового перехода типа смещения. Как видно из приведенного рассмотрения, это утверждение эквивалентно по смыслу тому, что причиной фазового перехода является потеря устойчивости исходной структурой, т. е. в сущности—изменение вида функции $\Phi(\eta)$, связанное с изменением знака коэффициента A при η^2 . Естественно, что в этом утверждении не содержится указаний на микроскопические причины фазового перехода, не говоря уже о том, что сама связь коэффициента A с частотой была установлена с помощью приближенного уравнения, верного лишь для слабо ангармонического кристалла, и потому трудно рассчитывать на ее универсальность. По существу, универсальным был лишь вывод об обращении в бесконечность времени релаксации параметра порядка. Что же касается действительной микроскопической при-

чины фазового перехода, то ее следует искать во взаимодействии, определяющем температурную зависимость коэффициента A (см. гл. 7, 8).

Отметим, что терминология, употребляемая в динамике решетки, широко используется при описании фазовых переходов типа смещения. При этом параметром порядка называют нормальную координату, отвечающую мягкой моде; условие устойчивости кристалла, отвечающее минимальности термодинамического потенциала, выражают как условие положительности частот нормальных колебаний и потерю устойчивости как обращение в нуль одной из этих частот. Возникновению в несимметричной фазе равновесного отличного от нуля параметра порядка в этой терминологии соответствует “замораживание” смещений атомов, отвечающих мягкой моде колебаний. В обсуждавшемся нами примере мягкая мода отвечала $k = 0$, что соответствовало однородному по кристаллу смещению атомов при переходе к несимметричной фазе. Если дисперсия мягкой ветви колебаний такова, что наиболее низкая частота отвечает границе зоны Бриллюэна или, вообще, $k \neq 0$, в кристалле при переходе к несимметричной фазе “замораживаются” неоднородные смещения, трансляционная симметрия изменяется. Пример такого рода обсуждался в гл. 1. Отметим, что приближение, которое мы использовали в гл. 7 при рассмотрении переходов типа смещения, является как раз приближением слабого ангармонизма; температурно-зависимый вклад в коэффициент A вычислялся в линейном по b приближении, так как поправки, связанные с b , не учитывались в выражениях для $\langle u_k, u_{-k} \rangle$. Это и поясняет, почему эффективную массу в уравнениях (9.11)–(9.15) можно считать независимой от температуры, а коэффициент g — малым по сравнению с ω_0 (см. уравнение (9.12)). Конечно, достаточно близко к точке фазового перехода мягкая мода обязательно станет “передемпфированной” (сильно затухающий осциллятор), и низкочастотная динамика параметра порядка станет релаксационной. Можно, однако, надеяться, что эта температурная область будет меньше области применимости теории Ландау. Напомним в этой связи, что “чистый” фазовый переход типа смещения, также как “чистый” фазовый переход типа порядок–беспорядок, является физической абстракцией, некоторым предельным случаем, и существует много переходов, которые следует относить к промежуточным. Динамика таких “промежуточных” переходов — весьма сложный вопрос, выходящий за рамки этой книги.

9.5. Микроскопическая теория динамических процессов при фазовых переходах типа порядок–беспорядок

Рассмотрим микроскопический подход к описанию динамики параметра порядка для переходов типа порядок–беспорядок. Как было показано в гл. 7, при таких переходах смещения атомов относительно симметричных положений велики и приближение слабого ангармонизма здесь во-

обще не годится; по этой причине переход к нормальным координатам не является эффективным. В гл. 8 при описании термодинамических (т. е. статических) свойств кристаллов с фазовыми переходами типа порядок — беспорядок рассматривалось состояние каждого иона в двухминимумной потенциальной яме, с учетом взаимодействия между ионами методом СМП.

Этот же метод мы применим теперь для описания динамических свойств таких кристаллов.

Проанализируем сначала движение иона в изолированной потенциальной яме (см. рис. 7.2). Интерес представляет случай, когда высота барьера ΔU значительно больше $k_B T$. Очевидно, что тепловое движение иона представляет собой в этом случае колебания вблизи одного из минимумов, прерываемые относительно редкими перескоками в другую яму.

Мы будем далее рассматривать только эти перескоки, поскольку колебания вблизи каждого минимума имеют обычно высокую частоту и не представляют интереса с точки зрения выяснения особенностей динамики параметра порядка вблизи точки фазового перехода.

Представим себе теперь ансамбль из N частиц, находящихся в двухминимумных потенциалах, и пусть в начальный момент времени N_1 ионов находится в левом, а N_2 — в правом минимуме. Как будет изменяться со временем это распределение? Обозначим через ν частоту колебаний ионов вблизи каждого из минимумов; тогда поток ионов, падающих на барьер слева можно оценить как νN_1 . Из этого числа преодолевают барьер только частицы, обладающие достаточно высокой энергией, у которых кинетическая энергия оказывается выше высоты барьера ΔU . Таким образом, в единицу времени из минимумов 1 в минимумы 2 переходит $\nu N_1 \exp(-\Delta U/k_B T) \equiv w_{12} N_1$ ионов. Рассуждая аналогично для правых минимумов, находим, что справа налево в единицу времени переходит $w_{21} N_2$ частиц, где $w_{21} = \nu \exp(-\frac{\Delta U}{k_B T}) = w_{12}$.

Иначе говоря, имеем

$$\frac{dN_1}{dt} = -w_{12}N_1 + w_{21}N_2, \quad \frac{dN_2}{dt} = -w_{21}N_2 + w_{12}N_1, \quad (9.27)$$

Если обозначить $N_1 - N_2 = \Delta N$ и $w_{12} = w_{21} = w$, то получим

$$\frac{d\Delta N}{dt} = -2w\Delta N, \quad (9.28)$$

т. е. разность заселенностей минимумов убывает по экспоненциальному закону с характерным временем, равным $1/(2w)$.

Учтем теперь взаимодействие между ионами в приближении СМП, т. е. будем считать, что на каждый ион действует поле (см. гл. 8), пропорциональное параметру порядка, так что в результате один энергетический минимум приподнимается, а другой — опускается в каждом двух-

минимумном потенциале. Теперь $w_{12} \neq w_{21}$:

$$w_{12} = \nu \exp\left(-\frac{\Delta U + J_0 s}{k_B T}\right), \quad (9.29)$$

$$w_{21} = \nu \exp\left(-\frac{\Delta U - J_0 s}{k_B T}\right).$$

Из (9.27) и (9.29) следует, что

$$\frac{d \Delta N}{dt} = -(w_{12} + w_{21}) \Delta N + N(w_{21} - w_{12}), \quad (9.30)$$

или

$$\frac{ds}{dt} = -(w_{12} + w_{21})s + (w_{21} - w_{12}), \quad (9.31)$$

где учтено, что $s = (N_1 - N_2)/N$.

Ограничиваясь членами, пропорциональными параметру s , мы можем считать, что первая скобка приблизительно равна $2w$; разлагая разность $w_{21} - w_{12}$ в ряд по s и ограничиваясь первым членом, получаем

$$\frac{ds}{dt} = -2ws + \frac{2wJ_0 s}{k_B T} = 2w\left(-1 + \frac{J_0}{k_B T}\right)s = 2w \frac{T - T_K}{T} s. \quad (9.32)$$

Здесь использовано соотношение $T_K = J_0/k_B$ из гл. 8.

Итак, уравнение движения для параметра порядка в случае переходов типа порядок-беспорядок имеет релаксационный характер, причем время релаксации обращается в бесконечность при $T \rightarrow T_K$ в соответствии с результатом, полученным в начале главы. Мы обосновали, таким образом, неочевидное предположение о том, что коэффициент a_1 в формулах (9.2) и (9.3) можно считать не зависящим от температуры вблизи T_K : в соответствии с (9.32) $a_1 \sim T$, т. е. в области применимости теории Ландау его можно считать постоянным.

Подчеркнем, что проведенное рассмотрение было весьма приближенным, модель—весьма идеализированной, тем не менее основное полученное выше заключение о релаксационном характере низкочастотной динамики параметра порядка для переходов типа порядок-беспорядок не вызывает сомнения.

9.6. Диэлектрическая проницаемость и мягкая мода: соотношение Лиддана-Сакса-Теллера

Как отмечалось в гл. 6, пространственно-неоднородные флуктуации параметра порядка для собственных сегнетоэлектриков сопровождаются возникновением электрического поля. Из вышесказанного ясно, что пространственно-неоднородные флуктуации параметра порядка в терминологии динамики решетки есть нормальные колебания одной из оптических

ких колебательных ветвей, отвечающие $k \neq 0$. Обсудим, как сказывается это обстоятельство на динамике параметра порядка.

Рассмотрим случай кубического сегнетоэлектрика в параэлектрической фазе, где параметр порядка имеет три компоненты η_1, η_2, η_3 . Для перехода типа смещения уравнение (9.11) можно записать для каждой из компонент η_i , причем в силу равноправия всех компонент коэффициенты $\tilde{m}$ и L будут одинаковы во всех трех уравнениях. Уравнение (9.11) можно обобщить и на случай $k \neq 0$:

$$\tilde{m}\ddot{\eta}_{i,k} + L\dot{\eta}_{i,k} + \frac{\partial \Phi}{\partial \eta_{i,-k}} = 0, \quad (9.33)$$

имея в виду малые (хотя и не нулевые) значения k , так что величины $\tilde{m}$ и L можно считать не зависящими от k . Для параэлектрической фазы имеем

$$\Phi = \sum_{k,i} \frac{1}{2} (A + \delta k^2) \eta_{i,k} \eta_{i,-k} - \frac{1}{2} \sum_{k,i} a E_{i,k} \eta_{i,-k}, \quad (9.34)$$

где второй член связан с диполь-дипольным взаимодействием, обусловленным макроскопическим полем (см. гл. 6) и где учтено, что вблизи точки фазового перехода $P_i = a\eta_i$. Следовательно,

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{k,i,j} \left[(A + \delta k^2) \eta_{i,k} \eta_{i,-k} + 4\pi a^2 \frac{k_i k_j}{k^2} \eta_{i,k} \eta_{j,-k} \right]. \quad (9.35)$$

Мы видим, что выражение для Φ не является уже квадратичной формой от $\eta_{i,k}$ (как первый член в формуле (9.34)). Легко заметить, однако, что недиагональные члены в (9.35) пропадают, когда волновой вектор направлен вдоль координатных осей, т. е.

$$\mathbf{k} = (k, 0, 0), \quad (9.36a)$$

либо

$$\mathbf{k} = (0, k, 0), \quad (9.36b)$$

либо

$$\mathbf{k} = (0, 0, k). \quad (9.36в)$$

Для первого случая ($\mathbf{k} = (k, 0, 0)$), рассматривая вклад в термодинамический потенциал, отвечающий данному k , получаем

$$\begin{aligned} \Delta \Phi_k = & (A + \delta k^2 + 4\pi a^2) \eta_{1,k} \eta_{1,-k} + (A + \delta k^2) \eta_{2,k} \eta_{2,-k} + \\ & + (A + \delta k^2) \eta_{3,k} \eta_{3,-k}. \end{aligned} \quad (9.37)$$

Очевидно, что, несмотря на равноправие компонент параметра порядка, колебания $\eta_{1,k}$ отвечают другой частоте, чем колебания компонент $\eta_{2,k}$ и $\eta_{3,k}$. Иначе говоря, колебания, сопровождающиеся появлением поляризации, направленной вдоль волнового вектора (продольные колебания), имеют частоту $\omega_{\text{ЛО}}$, отличную от частоты колебаний $\omega_{\text{ТО}}$, при которых возникающая поляризация перпендикулярна волновому вектору (поперечные колебания). Конечно, соответствующие частоты будут раз-

личаться и при $k \rightarrow 0$ т.е.

$$\omega_{LO}^2 = (A + 4\pi a^2)/\tilde{m}, \quad (9.38a)$$

$$\omega_{TO}^2 = A/\tilde{m}. \quad (9.38б)$$

Поделив (9.38a) на (9.38б), получаем

$$\omega_{LO}^2/\omega_{TO}^2 \approx 4\pi a^2/A = \epsilon_0, \quad (9.38в)$$

где ϵ_0 —статическая диэлектрическая проницаемость. Естественно, что, как следует из (9.38в), если

$$\epsilon_0 \rightarrow \infty \quad \text{при} \quad T \rightarrow T_K, \quad \text{то} \quad \omega_{TO}^2 \rightarrow 0.$$

Формула (9.38в), связывающая частоты поперечных и продольных колебаний η со статической диэлектрической проницаемостью допускает некоторое уточнение. Действительно, микроскопическое электрическое поле, входящее в (9.34) и обусловленное поляризацией, связанной с η , действует в среде, где имеются другие, высокочастотные механизмы поляризации, не связанные с появлением η . Обозначим диэлектрическую проницаемость такой среды с $\eta = \text{const}$ через ϵ_{ij}^∞ ; тогда электрическая поляризация

$$P_{i,k} = a\eta_k + \frac{1}{4\pi}(\epsilon_{ij}^\infty - 1)E_{j,k}, \quad (9.39)$$

а макроскопическое электрическое поле

$$E_k = -4\pi a \frac{k(k\eta_k)}{k_i\epsilon_{ij}^\infty k_j}. \quad (9.40)$$

Учитывая, что рассматривается случай (9.36a), и опуская индексы ϵ_{ij}^∞ , получаем

$$E_{1,k} = -4\pi a \frac{\eta_{1,k}}{\epsilon_{ij}^\infty}, \quad E_{2,k} = E_{3,k} = 0. \quad (9.41)$$

Поэтому вместо уравнения (9.38a) будем иметь

$$\omega_{LO}^2 = \frac{1}{\tilde{m}} \left(A + \frac{4\pi a^2}{\epsilon_\infty} \right), \quad (9.42)$$

и, следовательно,

$$\frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} = 1 + \frac{4\pi a^2}{A\epsilon^\infty} \approx \frac{\epsilon_0}{\epsilon^\infty}. \quad (9.43)$$

Полученное соотношение называют *формулой Лиддана–Сакса–Теллера*.

Отметим, что в рассмотренных в предыдущих главах примерах мы неизменно полагали $\epsilon^\infty = 1$, не делая при этом сколько-нибудь заметной ошибки при анализе диэлектрических свойств кристалла вблизи T_K . Действительно, для собственных сегнетоэлектриков возле T_K $\epsilon_0 = \epsilon^\infty + 4\pi a^2/A$ и первое слагаемое пренебрежимо мало, так как при $T \rightarrow T_K$ $A \rightarrow 0$.

10. Доменная структура и дефекты

10.1. Возникновение доменов при структурном фазовом переходе

В главах 2–9 предполагалось, что несимметричная фаза является пространственно-однородной, т.е. фазовый переход происходит в модомоенное состояние. О доменах упоминалось лишь в связи с тем, что система уравнений для равновесного параметра порядка имеет несколько решений; отмечалось, что эти решения соответствуют разным доменам.

Полезно заметить, что решения системы уравнений, получающейся из условий минимальности термодинамического потенциала, переводятся одно в другое теми преобразованиями симметрии симметричной фазы, которые исчезают при фазовом переходе. Проще всего убедиться в этом на примере однокомпонентного параметра порядка. Разные домены в этом случае—это области с разными знаками η . Преобразования симметрии симметричной фазы либо не меняют η совсем, либо меняют только его знак. В несимметричной фазе остаются лишь те элементы симметрии, которые не меняют η . Таким образом, именно исчезающие при фазовом переходе элементы симметрии переводят структуру одного домена в структуру другого.

Обобщая эти рассуждения на случай многокомпонентного параметра порядка, подчеркнем еще раз, что термодинамический потенциал, а следовательно, и система уравнений, получающаяся при его минимизации, не меняются при всех преобразованиях симметрии симметричной фазы. Предположим, что мы нашли одно из решений этой системы уравнений. Применим к нему некоторое преобразование симметрии симметричной фазы. Оно изменит решение только в том случае, если соответствующий элемент симметрии исчезает при переходе в фазу, которой отвечает данное решение. Но и такое преобразование не меняет саму систему уравнений. Поэтому мы получим с его помощью другое решение этой системы, эквивалентное начальному, т.е. отвечающее тому же значению термодинамического потенциала. Таким образом, и исчезающие при фазовом переходе элементы симметрии “работают” в несимметричной фазе—они переводят друг в друга структуры разных доменов. В этом смысле иногда говорят, что если рассматривать не один домен (решение), а всю совокупность эквивалентных доменов (решений), то утраченная при переходе симметрия восстанавливается.

Заметим, что домены (часто называемые двойниками) наблюдаются и во многих кристаллах, не испытывающих фазового перехода. Однако структуру таких кристаллов можно представить как результат искажения некоторой более симметричной гипотетической структуры. Иными словами, дело обстоит так, как если бы имел место фазовый переход из

некоторой более симметричной фазы (которая может не осуществляться в эксперименте, и поэтому ее называют еще *прафазой*), в реально наблюдаемую фазу. Все соображения симметрии, высказанные выше, применимы, естественно, и к этому случаю.

Обсудим сначала вопрос о доменах для простейшего случая несегнетоэлектрического и несегнетоэластического фазового перехода с однокомпонентным параметром порядка. Подчеркнем прежде всего, что образование доменов в этом случае энергетически невыгодно. Дело в том, что граница между доменами (называемая также доменной стенкой) представляет собой пространственную неоднородность параметра порядка, и поэтому ее наличие увеличивает энергию системы по сравнению с однородным состоянием. Действительно, в выражении для плотности термодинамического потенциала (6.6) коэффициент δ в члене $\frac{1}{2}\delta(\text{grad } \eta)^2$ положителен. Положительность этого коэффициента означает, что энергетически наиболее выгодным является пространственно-однородное распределение η .

Таким образом, если переход II рода происходит в идеальном кристалле и при однородном по кристаллу бесконечно медленном понижении температуры (что нужно для сохранения термодинамического равновесия), то в результате перехода предпочтительно монодоменное состояние. При этом оба знака равновесного параметра порядка равновероятны.

В действительности же, как показывает эксперимент, домены возникают при фазовом переходе почти всегда. Проще всего это было бы объяснить тем, что в разных, достаточно удаленных друг от друга участках кристалла несимметричная фаза возникает практически независимо (благодаря конечности скорости охлаждения и неоднородности температурного поля), так что знаки параметра порядка могут оказаться разными в разных областях, в результате чего и возникают домены. Фактически, однако, ситуация с зарождением доменов существенно более сложна и во многом еще непонятна; это—проблема реального кристалла, поскольку принципиальную роль в зарождении доменов играют дефекты и неоднородности образца.

10.2. Структура доменной стенки: однокомпонентный параметр порядка

Рассмотрим простейшую задачу, связанную с доменами: представим себе, что бесконечный кристалл состоит из двух доменов. Будем считать, что в одном полупространстве ($x > 0$) $\eta > 0$, а в другом ($x < 0$) $\eta < 0$, т. е. доменная стенка совпадает с плоскостью yz . Каким будет равновесное пространственное распределение параметра порядка? Может показаться, что оно примет форму ступеньки (штриховая линия на рис. 10.1), поскольку при таком распределении в каждой точке кристалла значение параметра порядка равно либо $+\eta_0$, либо $-\eta_0$, а только этим двум значениям η и отвечает минимум термодинамического потенциала. Поэтому наличие областей с другими значениями η означало бы энергетический

проигрыш—увеличение термодинамического потенциала по сравнению с его значением при $\eta = \eta_0$. В действительности, однако, создав ступеньку, мы отнюдь не избежали энергетического проигрыша: наличие ступеньки означает бесконечную величину $(\partial\eta/\partial x)$, и, стало быть, вклад в плотность термодинамического потенциала члена $\frac{1}{2}\delta(\partial\eta/\partial x)^2$ бесконечно велик в области ступеньки. Чтобы его уменьшить, нужно “размазать” ступеньку, и при этом появятся области, где $|\eta| \neq |\eta_0|$. В результате то распределение η , при котором увеличение термодинамического потенциала, обусловленное появлением доменной стенки, будет минимальным, имеет вид “размазанной” ступеньки (рис. 10.1, сплошная линия).

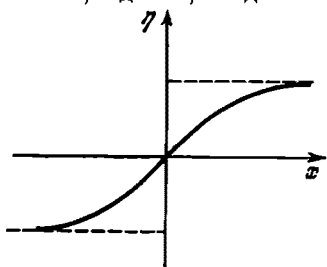


Рис. 10.1. Распределение параметра порядка в доменной границе: штриховая линия—распределение в виде ступеньки, сплошная кривая—фактически реализующееся распределение

Явный вид этого распределения найдем из условия минимальности термодинамического потенциала кристалла

$$\int_v \varphi(\eta) dv = \int \left(\varphi_0 + \frac{1}{2} A \eta^2 + \frac{1}{4} \beta \eta^4 + \frac{1}{2} \delta (\nabla \eta)^2 \right) dv, \quad (10.1)$$

не предполагая, конечно, как это делалось в предыдущих главах, что равновесное значение η одинаково во всех точках, но считая, что $\eta = \eta(x)$. Отыскание функции $\eta = \eta(x)$, которая минимизирует интеграл (10.1),—типичная задача вариационного исчисления; известно, что такая функция должна удовлетворять уравнению Эйлера

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial (\partial \eta / \partial x)} \right) - \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} = 0.$$

Таким образом, получаем

$$A\eta + \beta\eta^3 - \delta \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} = 0. \quad (10.2)$$

Это—нелинейное дифференциальное уравнение второго порядка. Регулярная процедура решения таких уравнений отсутствует. Однако нужное нам решение ($\eta \rightarrow +|\eta_0|$ при $x \rightarrow \infty$, $\eta \rightarrow -|\eta_0|$ при $x \rightarrow -\infty$) можно найти, используя метод физических аналогий.

Действительно, уравнение (10.2) совпадает с уравнением движения материальной точки с массой δ и координатой η , если под x понимать не координату, а время. Введем переобозначения: $\eta \rightarrow y$, $x \rightarrow t$ и запишем (10.2) в виде

$$\delta \frac{d^2 y}{dt^2} - Ay - \beta y^3 = 0. \quad (10.3)$$

Сравнивая (10.3) с уравнением движения материальной точки

$$\delta \frac{d^2 y}{dt^2} = F_y = -\frac{\partial U}{\partial y}, \quad (10.4)$$

где $U(y)$ —потенциальная энергия, видим, что в нашем случае

$$U(y) = -\frac{A}{2} y^2 - \frac{\beta}{4} y^4 \quad (10.5)$$

На рис. 10.2 изображен жесткий профиль в однородном поле силы тяжести, отвечающий такой энергии.

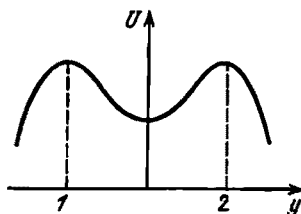


Рис. 10.2. Вид потенциальной энергии в механической аналогии задачи о структе доменной стенки

Легко представить себе то движение материальной точки (шарика), которое отвечает искомому решению. Шарик сравнительно долго находится на холме 1, а затем, скатываясь с него, быстро проходит впадину между холмами и опять почти замирает на холме 2. Относительно быстрый проход шариком впадины отвечает относительно малой толщине доменной стенки (состояниям почти покоя отвечают значения η при $x = \pm\infty$). При бесконечном промежутке времени (что отвечает бесконечному размеру кристалла) можно считать, что в положениях 1 и 2 шарик находится в покое.

Используем теперь закон сохранения энергии. Полная энергия (сумма кинетической и потенциальной) равна

$$\frac{\delta}{2} \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 - \frac{A}{2} y^2 - \frac{\beta}{4} y^4 = -\frac{A}{2} y_0^2 - \frac{\beta}{4} y_0^4. \quad (10.6)$$

Здесь через y_0 обозначена координата максимума потенциальной энергии и учтено то обстоятельство, что при интересующем нас движении кинетическая энергия равна нулю при $y = y_0$. Возвращаясь теперь к старым переменным и вводя затем безразмерные величины

$$\tilde{\eta} = \sqrt{\beta} \eta / \sqrt{-A}, \quad \tilde{x} = x / r_c,$$

где $r_c = \sqrt{\delta / (-2A)}$, получаем из (10.6)

$$\frac{d\tilde{\eta}}{d\tilde{x}} = \pm \frac{1}{2} (\tilde{\eta}^2 - 1), \quad (10.7)$$

или

$$\frac{d\tilde{\eta}}{\tilde{\eta}^2 - 1} = \pm \frac{1}{2} d\tilde{x}. \quad (10.8)$$

Интегрируя, находим

$$\operatorname{arcth} \tilde{\eta} = \pm \frac{1}{2} \tilde{x} + C, \quad (10.9)$$

где C —произвольная постоянная, т. е.

$$\tilde{\eta} = \pm \operatorname{th} \left(\frac{\tilde{x}}{2} + C \right). \quad (10.10)$$

Нашему выбору доменной стенки в плоскости yz отвечает условие $C = 0$ (именно при этом условии $\eta(x)$ проходит через нуль при $x = 0$). Окончательно, таким образом, имеем

$$\eta = \pm \sqrt{-\frac{A}{\beta}} \operatorname{th} \frac{x}{2r_c}. \quad (10.11)$$

Разные знаки перед корнем отвечают двум возможным знакам η в данном полупространстве, например, при $x > 0$. Распределение $\eta(x)$, отвечающее положительному знаку η в этом полупространстве, изображено на рис. 10.1 сплошной линией.

Как видно из (10.11) и рис. 10.1, величина r_c играет роль эффективной толщины доменной стенки. Подчеркнем, что эта величина имеет и гораздо более общий смысл. Это—так называемый *радиус корреляции параметра порядка*, весьма важная для теории фазовых переходов величина, имеющая смысл характерного масштаба пространственных изменений параметра порядка. Представим себе, что на некоторой плоскости $x = x_0$ в монокристалле или внутри одного из доменов мы фиксировали определенное значение параметра порядка $\eta = \eta_{\text{лок}}$, отличающееся от равновесного значения η в однородном идеальном кристалле $|\eta_0| = \sqrt{-A/\beta}$. Как мы этого добились—не имеет значения. Можно представить себе, например, что в нашем распоряжении имеется сила, сопряженная η и отличная от нуля только на плоскости $x = x_0$. Ясно, что и вблизи плоскости параметр порядка будет отличаться от η_0 , так как по тем же причинам, что обсуждались выше, параметр порядка не может меняться скачком. Характерная длина спада $\eta - \eta_0$ до нуля оказывается равной r_c . Действительно, будем считать для простоты, что $\eta_{\text{лок}}$ не слишком сильно отличается от η_0 , так что во всей интересующей нас области $\eta - \eta_0 \ll \eta_0$. Тогда уравнение (10.2) можно сделать линейным, подставив в него $\eta = \eta_0 + \eta'$ и опустив степени η' выше первой. В результате получаем

$$\delta \frac{d^2 \eta'}{dx^2} + 2A\eta' = 0. \quad (10.12)$$

Решение этого уравнения, удовлетворяющее необходимым граничным условиям $\eta' = \eta_{\text{лок}} - \eta_0$ при $x = x_0$ и $\eta' \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \infty$ имеет вид

$$\eta' = (\eta_{\text{лок}} - \eta_0) \exp(-|x - x_0|/r_c). \quad (10.13)$$

Это—так называемая *корреляционная функция Орнштейна-Цернике* для одномерного случая (мы учитывали зависимость η только от одной координаты). Если рассмотреть ту же задачу для симметричной фазы, радиус корреляции окажется равным $(\delta/A)^{1/2}$.

Радиус корреляции r_c играет также роль характерного размера тепловой флуктуации η : если в какой-то точке вследствие тепловой флуктуации возникнет значение η , заметно отличающееся от равновесного, оно изменит значения η в соседних точках точно так же, как в рассмотренном выше примере. Таким образом, тепловые флуктуации η происходят не независимо в разных точках кристалла, а скоррелированы между собой на расстояниях порядка r_c . Отсюда и термин—радиус корреляции. Легко отыскать радиус корреляции и в приводимых в гл. 6 формулах для флуктуаций параметра порядка. Формулу (6.336) можно переписать в виде

$$\langle \eta_{\mathbf{k}}^2 \rangle = \frac{k_B T}{\frac{v}{2}(A + \delta k^2)} = \frac{k_B T}{\frac{v}{2}A(1 + k^2 r_c^2)}. \quad (10.14)$$

Следовательно, характерным значением волнового вектора, на котором происходит уменьшение флуктуаций η при увеличении k , является r_c^{-1} ; условно говорят еще, что велики лишь флуктуации с длинами волн, большими радиуса корреляции.

При $T \rightarrow T_K$ радиус корреляции, а следовательно, и толщина доменной стенки стремятся к бесконечности. Это утверждение носит, конечно, формальный характер: не имеет смысла говорить о толщине доменной стенки, большей размера кристалла, однако область температур, в которой радиус корреляции становится сравнимым с размерами обычных кристаллов (мы не имеем в виду тонкие пленки), ничтожно мала и недостижима экспериментально. Поэтому мы можем не замечать формального характера сделанного утверждения.

Вычислим энергию, связанную с образованием единицы поверхности доменной стенки (эту величину называют еще поверхностным натяжением или *удельной попергностной энергией стенки*). Эта энергия, очевидно, равна разности энергии кристалла с доменной стенкой и энергии монодоменного кристалла:

$$\varepsilon_{\text{пов}} = \int_{-\infty}^{\infty} [\varphi(\eta(x)) - \varphi(\eta_0)] dx. \quad (10.15)$$

Используя приведенные выше формулы и таблицы интегралов, нетрудно вычислить $\varepsilon_{\text{пов}}$. Однако с точностью до числового коэффициента можно найти ответ и не прибегая к интегрированию. Действительно, можно ожидать, что проигрыш энергии, приходящийся на единицу объема в толщине доменной стенки, равен примерно $A^2/(4\beta)$ (разнице значений плотности термодинамического потенциала при $\eta = 0$ и $\eta = \eta_0$), а толщина стенки, как уже отмечалось, порядка r_c . Таким образом, имеем

$$\varepsilon_{\text{пов}} \approx \frac{A^2}{4\beta} r_c \approx \frac{\delta^{1/2}}{4\beta} |A|^{3/2}. \quad (10.16)$$

Точный ответ имеет вид

$$\varepsilon_{\text{пов}} = \frac{2\sqrt{2} \delta^{1/2}}{3\beta} |A|^{3/2}. \quad (10.17)$$

Итак, поверхностная энергия стенки обращается в нуль при $T \rightarrow T_K$ по закону $\varepsilon_{\text{пов}} \sim (T_K - T)^{3/2}$.

10.3. Структура доменной стенки: двухкомпонентный параметр порядка

Усложним теперь задачу и рассмотрим случай двухкомпонентного параметра порядка (η_1, η_2) . Формула (2.39) дает пример зависимости термодинамического потенциала от пространственно-однородных (как предполагалось в гл. 2) величин η_1 и η_2 . Мы проведем рассмотрение именно для этого примера.

Для выяснения структуры доменных стенок нам нужно учесть в плотности термодинамического потенциала члены, зависящие от производных η_1 и η_2 по координатам. Число и вид этих членов определяется группой симметрии симметричной фазы. Мы не будем здесь разбирать конкретный случай — для наших целей достаточно учесть член $\frac{1}{2}\delta[(\nabla\eta_1)^2 + (\nabla\eta_2)^2]$, заведомо допустимый симметрией. Итак, имеем

$$\varphi(\eta_1, \eta_2) = \frac{1}{2}\alpha(T - T_K)(\eta_1^2 + \eta_2^2) + \frac{1}{4}\beta_1(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + \frac{\beta_2}{2}\eta_1^2\eta_2^2 + \frac{1}{2}\delta[(\nabla\eta_1)^2 + (\nabla\eta_2)^2]. \quad (10.18)$$

Для нахождения функций $\eta_1(x)$ и $\eta_2(x)$ нужно теперь решить систему уравнений Эйлера:

$$\alpha(T - T_K)\eta_1 + \beta_1(\eta_1^2 + \eta_2^2)\eta_1 + \beta_2\eta_2^2\eta_1 - \delta\frac{\partial^2\eta_1}{\partial x^2} = 0, \quad (10.19a)$$

$$\alpha(T - T_K)\eta_2 + \beta_1(\eta_1^2 + \eta_2^2)\eta_2 + \beta_2\eta_1^2\eta_2 - \delta\frac{\partial^2\eta_2}{\partial x^2} = 0, \quad (10.19b)$$

Это—система связанных нелинейных уравнений второго порядка, и нахождение аналитического решения представляет собой трудную задачу. Механическая аналогия, использовавшаяся выше, уже не поможет: наши уравнения описывают движение двух частиц, находящихся в потенциальной яме и сложным образом взаимодействующих между собой.

Можно, однако, сформулировать такие условия на коэффициенты термодинамического потенциала, чтобы задача свелась опять-таки к рассмотрению системы с одной степенью свободы и стала бы вполне решаемой. Перейдем к полярным координатам на плоскости $\eta_1 \eta_2$:

$$\eta_1 = \rho \cos\psi, \quad \eta_2 = \rho \sin\psi. \quad (10.20)$$

Величину ρ естественно назвать *модулем параметра порядка*, а ψ —его *фазой*. Выражение для термодинамического потенциала примет теперь

вид:

$$\varphi(\rho, \psi) = \frac{\alpha(T - T_K)}{2} \rho^2 + \frac{1}{4} \beta_1 \rho^4 + \frac{\beta_2}{8} \rho^4 \sin^2(2\psi) + \frac{\delta}{2} (\nabla \rho)^2 + \frac{\delta}{2} \rho^2 (\nabla \psi)^2. \quad (10.21)$$

Пусть $\beta_2 > 0$, тогда для равновесных (т. е. отвечающих минимуму термодинамического потенциала) однородных состояний выполняется условие

$$\sin(4\psi_0) = 0 \text{ и } \cos(4\psi_0) > 0, \text{ т. е. } \psi_0 = 0, \frac{\pi}{2}, \pi, \frac{3\pi}{2}; \quad \rho_0^2 = -\frac{\alpha(T - T_K)}{\beta_1}. \quad (10.22)$$

Рассмотрим два домена, отвечающих, например, $\psi = 0$ и $\psi = \pi/2$. Зададимся вопросом: когда изменения η_1 и η_2 в доменной стенке будут происходить таким образом, что ρ будет оставаться практически постоянным ("вращение вектора" (η_1, η_2) без изменения модуля)? Очевидно, в том случае, когда "неправильное" значение ψ приводит к сравнительно малому проигрышу энергии, т. е. когда $|\beta_2|$ гораздо меньше β_1 . В этом случае при анализе структуры доменной стенки мы можем пренебречь зависимостью ρ от координаты и из (10.21) получить уравнение Эйлера в виде

$$-\delta \rho^2 \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{\beta_2}{4} \rho^4 \sin(4\psi) = 0. \quad (10.23)$$

Введя переменную $\zeta = 4\psi$, получаем

$$\frac{d^2 \zeta}{dx^2} - \frac{\beta_2 \rho^2}{\delta} \sin \zeta = 0. \quad (10.24)$$

Это уравнение движения маятника (если координате x поставить в соответствие время t), в котором началу отсчета угла ζ отвечает положение маятника "вверх ногами". Нас интересует такое решение, когда маятник начинает движение из этого положения, разгоняясь, проходит нижнюю точку и снова становится "вверх ногами". Зависимость $\zeta(x)$ для такого решения хорошо известна и дается так называемой функцией Якоби. Не обязательно, однако, приводить вид этого решения, чтобы определить основные характеристики доменной стенки. Ясно, что ширина доменной стенки (характерное время движения маятника по окружности) по порядку величины составляет

$$\left(\frac{\delta}{\beta_2 \rho^2} \right)^{1/2} = \left(\frac{\beta_1}{\beta_2} \right)^{1/2} \left(\frac{\delta}{\alpha |T - T_K|} \right)^{1/2}. \quad (10.25)$$

Второй множитель в правой части (10.25)—это знакомый нам радиус корреляции, который в данном случае является радиусом корреляции для модуля ρ . Ширина доменной стенки гораздо больше этой величины (так как $\beta_2/\beta_1 \ll 1$), ей соответствует радиус корреляции фазы ψ . Итак, в рассматриваемом случае из-за "малой анизотропии" ширина доменной

стенки может быть велика. Вполне аналогичная ситуация имеет место для так называемой блоховской стенки в ферромагнетике. Удельную энергию стенки мы можем оценить так же, как и в § 10.2, умножив $\beta_2 \rho^4 / 8$ на ширину стенки. Видно, что и в этом случае $\epsilon_{\text{пов}} \sim (T_K - T)^{3/2}$.

10.4. Движение доменной стенки в идеальном и реальном кристаллах

В том рассмотрении, которое мы проводили до сих пор, координаты стенки никак не фигурировали, т. е. мы фактически полагали, что энергия стенки не зависит от ее положения. Этот вывод мы сделали, рассматривая кристалл как сплошную среду, что вполне допустимо, когда r_c существенно больше постоянной решетки. Такое условие выполняется лишь вблизи точки фазового перехода, и в дальнейшем мы от него откажемся. Но пока будем по-прежнему считать кристалл сплошной средой.

Рассмотрим движение доменной стенки в том случае, когда домены, разделенные стенкой, энергетически не эквивалентны. Стенка, естественно, будет двигаться таким образом, чтобы объем энергетически выгодного домена увеличивался за счет домена энергетически невыгодного. Простейший способ создать энергетическую неэквивалентность доменов — наложить однородное поле h , сопряженное параметру порядка. В случае сегнетоэлектрика с однокомпонентным параметром порядка (одной осью спонтанной поляризации) таким полем является электрическое поле, параллельное полярной оси. Для несегнетоэлектриков (и несегнетоэластиков) такое поле, как правило, не реализуется в экспериментальных условиях; удобно, однако, ввести его чисто формально, добавив в выражение для $\varphi(\eta)$ в формуле (10.1) член $-h\eta$, вполне аналогичный члену $-a\eta E$ в формуле (2.35). Пусть $h > 0$. Тогда удельный термодинамический потенциал для домена с $\eta_0 > 0$ будет меньше, чем для домена с $\eta_0 < 0$ на величину $\Delta\Phi = 2h\eta_0$ (мы считаем, что поле мало и можно не учитывать изменение равновесного значения η при наложении поля). Ниже мы для определенности будем говорить о сегнетоэлектрике, имея в виду, что все наши выводы относятся и к несегнетоэлектрикам, нужно лишь учитывать, что разность удельных термодинамических потенциалов доменов здесь создается не внешним электрическим полем, а чем-то другим, например, упругими напряжениями.

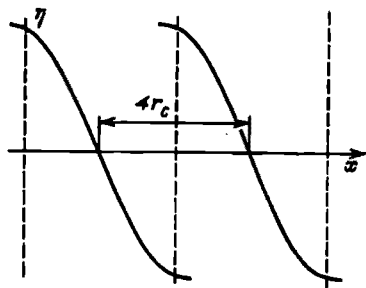
Итак, представим себе, что на кристалл, состоящий из двух доменов с противоположными знаками η_0 , наложено однородное поле $h \equiv aE$. Наша задача состоит в описании изменения во времени распределения параметра порядка, т. е. нахождении функции $\eta(x, t)$, это и будет описанием движения доменной стенки. В гл. 9 мы уже рассматривали закономерности изменения η во времени. Сейчас нам нужно обобщить уравнение (9.5) или (9.11) на пространственно-неоднородный случай. Имея в виду, что статические уравнения для неоднородного случая известны

(уравнение (10.2)), можно сразу написать

$$\tilde{m}\ddot{\eta} + L\dot{\eta} + A\eta + \beta\eta^3 - \delta \frac{d^2\eta}{dx^2} = h. \quad (10.26)$$

Мы не будем получать точное решение этого уравнения (что, в принципе, возможно), а определим параметры, характеризующие движение доменной стенки из следующих простых соображений.

Ясно, что спустя некоторое время после включения поля стенка будет двигаться равномерно с некоторой скоростью v . Обсудим движение стенки на этой стадии. Если поле мало, можно ожидать, что форма движущейся стенки (распределение параметра порядка в ней) будет такой же, как и у неподвижной. Предположим, что стенка сместилась на расстояние, равное ее эффективной ширине $4r_c$ (рис. 10.3).



Для стенки единичной площади уменьшение энергии системы (работа внешнего поля h) равно $2\eta_0 h \cdot 4r_c$. Эта работа должна быть равна работе сил вязкости (поскольку движение равномерное). Глядя на уравнение (10.26) легко понять, что роль силы вязкости играет член $L\dot{\eta}$. Упрощая реальную ситуацию можно считать, что при смещении стенки изменение η ("перемещение") происходило только в точках x , лежащих в интервале $4r_c$, отмеченном на рисунке. При этом $\dot{\eta} = (2\eta_0/\Delta t)$,

Рис. 10.3. К вычислению скорости движения широкой доменной стенки. Показаны два последовательных положения стенки, когда ее смещение равно ширине стенки

$\Delta t = 4r_c/v$, работа сил вязкости (напомним, что речь идет о стенке единичной площади) равна $L\dot{\eta}\Delta\eta \cdot 4r_c = L \cdot 4\eta_0^2 v$. Приравнявая работы сил вязкости и внешнего поля, находим

$$v = \frac{2hr_c}{L\eta_0}. \quad (10.27)$$

При строгом рассмотрении получается аналогичное выражение с точностью до замены, числового коэффициента.

Итак, скорость стенки прямо пропорциональна "внешней силе" и обратно пропорциональна коэффициенту вязкости, точно так же, как при движении тела в вязкой жидкости. Можно продолжить эту аналогию и вычислить "массу" этого "тела", т.е. эффективную массу единицы поверхности стенки. При получении уравнения (10.26) предполагалось, что плотность кинетической энергии, связанной с изменением η , равна $\tilde{m}\dot{\eta}^2/2$. Учитывая, что во время перемещения стенки (рис. 10.3) в движение вовлечены атомы, находящиеся в интервале $4r_c$, находим кинетическую энергию, приходящуюся на единицу площади стенки:

$$\frac{1}{2} \tilde{m} \left(\frac{2\eta_0 v}{4r_c} \right)^2 \cdot 4r_c = \frac{1}{2} \frac{\tilde{m}\eta_0^2}{r_c} v^2,$$

т.е. эффективная масса единицы площади стенки равна

$$M = \tilde{m}\eta_0^2/r_c. \quad (10.28)$$

Итак, стенку можно рассматривать как тело массы M , уравнение движения которого

$$M \frac{dv}{dt} + Nv = F \equiv 2\eta_0 h, \quad (10.29)$$

где $N = \eta_0^2/r_c$. Удобство уравнения (10.29) в том, что его можно использовать и в случае переменного поля $h(E)$ для вычисления диэлектрической постоянной сегнетоэлектрика с доменными стенками. Напомним, что это уравнение справедливо при не слишком больших скоростях, когда изменением формы стенки можно пренебречь.

Конечно, сегнетоэлектрик с единственной доменной стенкой, достаточно широкой, чтобы можно было отвлечься от дискретности кристаллической решетки—объект, довольно далекий от реально встречающихся в экспериментах. Полезно тем не менее обсудить его свойства, а именно зависимость поляризации такого сегнетоэлектрика от электрического поля. Представим себе кристаллическую пластину, плоскость которой перпендикулярна направлению спонтанной поляризации, а торцовые поверхности отталкивают доменную стенку, находящуюся внутри в единственном числе, так что невозможно “выгнать” стенку из кристалла. Пусть в начальный момент стенка находится посередине, так что средняя по объему кристалла поляризация равна нулю. Очевидно, что при приложении сколь угодно слабого поля стенка сдвинется и подойдет к одной из торцевых поверхностей настолько близко, насколько ей позволят упомянутые силы отталкивания. В результате средняя поляризация пластины скачком возрастет до величины, близкой к поляризации однодоменной пластины, а при дальнейшем возрастании поля увеличение поляризации будет происходить как за счет ее возрастания в домене, поляризованном по полю, так и за счет уменьшения объема, оставшегося у торца домена противоположной поляризации. При наложении сколь угодно малого поля противоположного направления стенка сдвинется к противоположному торцу.

Иными словами, зависимость поляризации от электрического поля нашего сегнетоэлектрика будет иметь вид изображенный на рис. 10.4.

В реальном кристалле доменная стенка оказывается закрепленной дефектами, неоднородностями кристалла, иногда его границами. Мы обсудим ниже некоторые взаимодействия, вызывающие закрепление стенки, а сейчас рассмотрим свойства идеализированного кристалла, в котором центры закрепления (или, как еще говорят, *центры пиннинга*) расположены только в одной плоскости, совпадающей с плоскостью стенки до

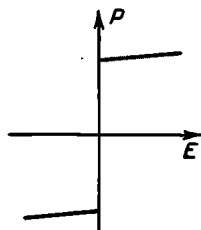


Рис. 10.4. Зависимость $P(E)$ для идеального сегнетоэлектрика со специальными граничными условиями

включения электрического поля. Эти центры обеспечивают возвращающую силу, и теперь стенка уже не является свободным телом в вязкой среде, а представляет нечто вроде шарика на пружине. Вместо уравнения (10.29) теперь, имеем

$$M \frac{dv}{dt} + Nv + Kx = 2\eta_0 h, \quad (10.30)$$

где K — коэффициент жесткости связи стенки с центрами закрепления. Приближая нашу модель к реальности, будем считать, что наша “пружина” не может “растягиваться” до бесконечности, а “рвется” под действием большой силы, т. е. достаточно сильное электрическое поле срывает стенку с центров закрепления, и уравнение (10.30) верно лишь для

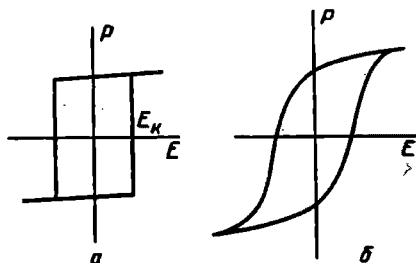


Рис. 10.5. Зависимость $P(E)$ для сегнетоэлектрика с центрами закрепления доменной стенки: *а* — доменная стенка отрывается от центров закрепления как целое; *б* — разные участки стенки отрываются от центров закрепления при различных полях

достаточно слабых полей. Если считать, что стенка отрывается целиком, зависимость $P(E)$ будет иметь вид, показанный на рис. 10.5*а*. Козрпитивное поле E_k определяется в нашем случае природой и концентрацией центров закрепления, а вовсе не значениями коэффициентов термодинамического потенциала, как это было в случае, отвечающем рис. 3.7, где обсуждался случай однородно поляризованного идеального кристалла.

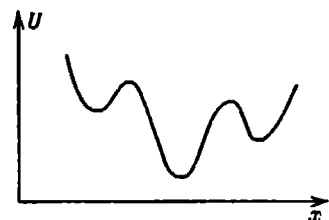


Рис. 10.6. Схематический вид потенциального рельефа для доменной стенки, создаваемого центрами закрепления

Если отрыв стенки от центров пиннинга происходит участками, т. е. стенка изгибается в поле, меньшем E_k , зависимость $P(E)$ будет иметь вид, изображенный на рис. 10.5*б*. Естественно, что в реальном кристалле, оторвавшись от одних центров закрепления, стенка может оказаться на других, так что на зависимости $P(E)$ будут наблюдаться скачки, короче говоря, процесс переполаризации сегнетоэлектрика носит гораздо более сложный характер.

Отметим, что представляя центр закрепления как некую пружину, которая рвется при приложении достаточно большой силы, мы заведомо

упростили ситуацию. Более реалистично представлять центр пиннинга как некоторую потенциальную яму с барьерами на краях (рис. 10.6). “Разрыв пружины” соответствует надбарьерному движению стенки, но уже в сколь угодно малом поле (в случае сколь угодно длинного кристалла доменной стенке энергетически выгодно перескочить через барьер, что она может сделать в результате тепловой флуктуации). Короче говоря, если ждать достаточно долго, доменная стенка оторвется от центров закрепления при приложении сколь угодно слабого поля, т.е. для строго статического поля зависимость $P(E)$ будет все-таки иметь вид, изображенный на рис. 10.4, а не на рис. 10.5. Это свидетельствует о том, что вид петли гистерезиса может существенно и нетривиальным образом зависеть от времени выдерживания кристаллов под электрическим полем.

10.5. Движение доменной стенки: учет дискретности кристалла

Рассмотрим снова идеальный кристалл, но, отказавшись от приближения сплошной среды, будем учитывать дискретность (“атомность”) его структуры. Первое, от чего нам придется отказаться—это представление об энергетической эквивалентности различных положений стенки. Действительно, как ясно и без специального рассмотрения, положения стенки, когда ее центр приходится на атомную плоскость или находится где-то между двумя плоскостями, будут различаться энергиями. Уже из соображений симметрии ясно, что одно из двух положений стенки—на атомной плоскости или посередине между плоскостями—отвечает минимуму, а другое—максимуму термодинамического потенциала. Таким образом, стенке приходится преодолевать потенциальные барьеры, двигаясь между последовательными положениями, отстоящими друг от друга на межплоскостное расстояние. Эта ситуация вполне аналогична той, которая возникает при движении дислокации в идеальном кристалле *).

Очевидно, что чем шире стенка, тем меньше разница ее энергий в положениях, когда центр стенки приходится на атомные плоскости и когда проходит между ними. Поэтому для широких стенок (вблизи T_K) или, например, в случае слабой анизотропии для двухкомпонентного параметра порядка (см. 10.3), приближение сплошной среды вполне приемлемо. Однако когда ширина границы сравнима с постоянной решетки, учет дискретности кристалла обязателен.

Прежде чем обсуждать движение стенки в дискретной кристаллической среде, задумаемся о равновесном состоянии стенки. При $T = 0$, когда отсутствует тепловое движение (мы рассуждаем в рамках классических представлений; квантовые эффекты в реальных ситуациях, как правило, несущественны), стенка находится в одной из “потенциальных долин”, образованных атомным рельефом, и является абсолютно пло-

*) Аналог упоминавшемуся здесь барьеру называется в теории дислокаций барьером Пайерлса.

ской. При $T \neq 0$ она остается плоской лишь в среднем, испытывая тепловые флуктуации. Наряду с малыми флуктуациями, которые оставляют стенку в пределах одной “долины”, случаются флуктуации, которые перебрасывают отдельные участки в соседние “долины”. Мгновенный снимок показал бы, что стенка покрыта выступами, отделенными ступенями от остальной поверхности стенки. Минимальная высота ступеней равна расстоянию между долинами. В целом можно сказать, что стенка стремится “убежать” из долины. Отметим, что зафиксировать “убегание” можно и не разглядывая стенку столь пристально, чтобы увидеть межатомные расстояния. И при “малом увеличении” можно увидеть, что стенка местами отклоняется от кристаллографической плоскости, т.е. что стенка уже не вполне плоская, а частично шероховатая.

Уточним, что, собственно, понимается под шероховатостью. Выделим в стенке ограниченный участок—круг радиуса R и закрепим его по окружности. Центр стенки в силу тепловых флуктуаций будет, естественно, перемещаться. Чем больше радиус R , тем свободнее будут эти перемещения. Если при сколь угодно большом значении R их амплитуда остается конечной, стенка в среднем остается практически плоской (строго говоря, частично шероховатой). Если же амплитуда перемещений стремится к бесконечности при неограниченном возрастании R , т.е. свобода стенки ограничивается только закреплением по периметру участка, стенку называют шероховатой (точнее—полностью шероховатой). Итак, при низких температурах стенка является плоской, а при более высоких—шероховатой, т.е. имеет место своеобразный фазовый переход, который называют переходом шероховатости или ограничения (плоская стенка вполне аналогична грани кристалла). Мы, однако, не будем обсуждать этот весьма интересный переход, так как экспериментальные данные о нем (в том, что касается доменных стенок) пока отсутствуют и, кроме того, на стенках в сегнетоэлектриках, разделяющих области с разными направлениями поляризации, он не происходит.

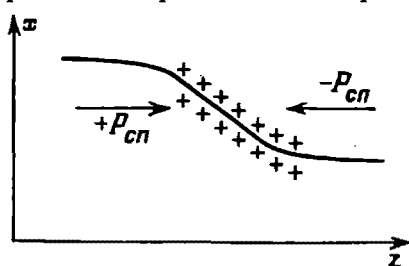


Рис. 10.7. Образование связанного заряда при изгибе доменной стенки в сегнетоэлектрике

сненном выше смысле) во всей температурной области существования несимметричной фазы, и учет дискретности структуры кристалла является для них весьма актуальным.

Дело в том, что искривление таких стенок почти для всех типов изгибов приводит к возникновению связанных зарядов (рис. 10.7), а следовательно, и электрического поля. Это энергетически невыгодно и, стало быть, доменные стенки в сегнетоэлектриках (и сегнетоэластиках) обладают повышенной жесткостью относительно изгибов. В результате, как оказывается, эти доменные стенки остаются плоскими (в разъя-

Обсудим теперь движение плоской доменной стенки, считая, что ни электрических, ни упругих полей при ее изгибах не возникает. В качественном плане результаты нашего рассмотрения будут применимы и для стенок в сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках. Итак, предположим, что имеется бесконечная стенка, разделяющая два домена с противоположными знаками η_0 , и на кристалл наложено небольшое однородное поле h , так что непосредственный переброс стенки из одной долины в другую невозможен. Будем называть флуктуацию, отвечающую увеличению (уменьшению) объема выгодного домена, выступом (впадиной). При $h = 0$ вероятности образования выступа и впадины одинаковы. Однако при $h \neq 0$ выступ делается энергетически выгоднее впадины. Более того, достаточно протяженный выступ (в отличие от впадины) раз возникнув, будет не уменьшаться (как в случае равновесных условий), а расти.

Действительно, рассмотрим круглый выступ радиуса r и высотой в одно расстояние между потенциальными долинами (рис. 10.8). Выигрыш

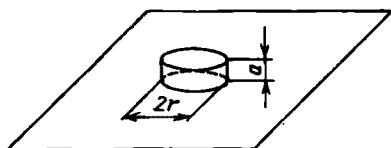


Рис. 10.8. Цилиндрический выступ на плоской доменной стенке

энергии при образовании выступа равен $2h\eta_0 a \pi r^2$ ($a \pi r^2$ — объем выступа), а проигрыш обусловлен увеличением поверхностной энергии стенки на величину $\varepsilon_{\text{пов}} 2 \pi r a$ ($2 \pi r a$ — боковая поверхность выступа). Итак, энергия выступа

$$U(r) = -2h\eta_0 a \pi r^2 + \varepsilon_{\text{пов}} 2 \pi r a. \quad (10.31)$$

График этой функции изображен на рис. 10.9. Она имеет максимум при $r = r^* = \varepsilon_{\text{пов}} / (2h\eta_0)$. Из рисунка видно, что выступу $r > r^*$ выгодно расти для того, чтобы уменьшить свою энергию. Величина $U(r) = \pi a \varepsilon_{\text{пов}}^2 / (2h\eta_0)$ играет роль потенциального барьера для образования растущих выступов. (Мы повторяем здесь те рассуждения, которые используются при обсуждении, например, образования капель жидкости в переохлажденном паре или образования зародышей кристалла на его растущей грани). Расширение выступа происходит за счет передвижения ступени в плоскости доменной стенки. Конечно, при таком перемещении ступень чувствует дискретность структуры кристалла, так же как дислокация — барьер Пайерлса. Однако, не вдаваясь в обсуждение этого вопроса, заметим, что для одномерных объектов (таких, как ступенька) тепловые флуктуации существенно важнее, чем

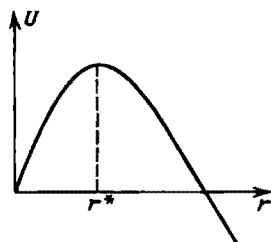


Рис. 10.9. Зависимость энергии выступа от радиуса его основания

для двумерных (таких, как стенка), поэтому ступень является обычно "шероховатой". К тому же соответствующие барьеры обычно меньше, чем для случая стенки, так что разрастание выступа происходит довольно легко. Будем, таким образом, считать, что поверхность доменной стенки представляется для ступени сплошной. Тогда движение ступени можно описать уравнением, аналогичным (10.27). Вся разница в том, что при выводе (10.27) мы рассматривали бесконечную плоскую стенку, а теперь имеем в виду полосу шириной в межатомное ("междолинное") расстояние a . Итак, для скорости увеличения радиуса выступа имеем

$$v_{ст} = \mu_{ст} h, \quad (10.32)$$

где $\mu_{ст}$ — подвижность ступени. Для того чтобы оценить количество выступов с $r > r^*$, возникших за время t на первоначально плоской стенке, разобьем поверхность стенки на участки размером r^* . Вспомнив наши рассуждения при выводе формулы (9.27), учтем, что скорость изменения числа критических выступов пропорциональна $\exp[-U(r^*)/(k_B T)]$, т. е. за время t на единице поверхности стенки образуется

$$N(t) = \frac{b}{r^{*2}} t \exp[-U(r^*)/(k_B T)] \quad (10.33)$$

выступов (коэффициент b имеет ту же размерность, что и ν в формуле (9.29)). Среднее расстояние между выступами равно $N^{-1/2}$. Выступы сливаются, когда это расстояние равно радиусу выступа, т. е. при $t = t_1$, определяемом по формуле

$$v_c t_1 = N^{-1/2}(t_1), \quad (10.34)$$

$$t_1 = \frac{r^{*2/3} \exp[U(r^*)/(3 k_B T)]}{v_{ст}^{2/3} b^{1/3}}. \quad (10.35)$$

За это время доменная стенка в целом продвигается на расстояние a . Итак, скорость стенки

$$v = \frac{a}{t_1} = a (\mu_{ст} \eta_0)^{2/3} \varepsilon_{нов}^{-2/3} h^{4/3} b^{1/3} \exp\left(\frac{\pi a \varepsilon_{нов}^2}{2 h \eta_0}\right). \quad (10.36)$$

Мы видим из формулы (10.36), что скорость стенки в рассматриваемом случае (при малых h) зависит от h весьма слабо в том смысле, что производные $d^n v / dh^n$ для любого n обращаются в нуль при $h \rightarrow 0$. Кривая $v(h)$, следовательно "ложится" на ось h вблизи начала координат. Это резко контрастирует с формулой (10.27) для случая, когда кристалл рассматривался как сплошная среда. Напомним, что формула (10.36) получена для малых h . При больших h наша картина послойного роста "выгодного" домена оказывается несправедливой: новые выступы будут возникать на уже существующих, "не дожидаясь", пока те заполнят слой. При еще больших h доменные стенки начнут свободно "переваливать" из

долины в долину, т. е. характер движения стенки будет такой же, как в сплошной среде. Напомним еще раз, что вблизи T_K , где доменные стенки широкие, барьеры, разделяющие долины, низки, и формула (10.36) становится неприменимой уже для малых полей h .

10.6. Доменные стенки и дефекты

Обсудим теперь некоторые взаимодействия, вызывающие закрепление стенки. Отметим, в частности, что до сих пор в этой главе не учитывалась деформация кристалла. Чтобы учесть ее, нужно, как и в гл. 5, включить в термодинамический потенциал члены, содержащие компоненты тензора напряжений (или деформаций), и дополнить уравнение (10.2) условиями упругого равновесия:

$$\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} = 0. \quad (10.37)$$

В дифференциальных уравнениях, составляющих систему (10.37), будут фигурировать пространственные производные u_{ik} и η , так как σ_{ik} зависят не только от u_{ik} , но и от η (см. гл. 5). Мы не будем приводить и, тем более, находить решение системы четырех уравнений (10.2), (10.37). Отметим лишь, что как следует из этого решения, в области стенки (в слое толщиной r_c) имеются упругие напряжения.

Эти напряжения сравнимы с напряжениями, которые возникли бы в зажатом кристалле, испытывающем фазовый переход. Они могут быть растягивающими или сжимающими в зависимости от знаков и соотношения коэффициентов при членах типа $\eta^2 \sigma_{ik}$ в термодинамическом потенциале и упругих модулей. Предположим, что в область стенки, где существуют растягивающие напряжения, вводится дефект, “распирающий” кристалл (например, один из ионов кристалла заменяется ионом большего радиуса); такой дефект называют *дилатационным центром*. Растягивающие напряжения совершают при этом положительную работу, энергия кристалла понижается. Таким образом, стенке выгодно расположиться так, чтобы “распирающий” дефект оказался в ее толщине, — это и означает, что стенка прикреплена к дефекту.

Возможен и другой—объемный механизм закрепления доменной стенки. Представим себе, что в кристалле имеются дефекты, вызывающие, как говорят, локальное упорядочение, т. е. создающие в своей окрестности отличное от нуля

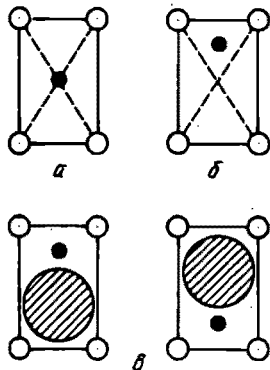


Рис. 10.10. Дефект, вызывающий локальное упорядочение: элементарная ячейка идеального кристалла в симметричной ($T > T_K$) (а) и несимметричной ($T < T_K$) (б) фазах; (в)—элементарная ячейка, содержащая дефект ($T > T_K$)

значение параметра порядка уже в симметричной фазе (рис. 10.10). Как видно из рис. 10.10, такой дефект может находиться в двух состояниях, отвечающих разным знакам локального значения параметра порядка. В симметричной фазе оба состояния обладают одинаковой энергией; поэтому, если кристалл выращен в симметричной фазе, ориентация дефектов хаотична, т. е. в каждом участке кристалла имеется примерно одинаковое число дефектов с обоими знаками $\eta_{\text{лок}}$. Будем считать, что дефекты заморожены, т. е. не могут переориентироваться (примером такого дефекта является молекула α — L — аланина в кристалле триглицинсульфата). В несимметричной фазе наиболее энергетически выгодным является такое состояние, когда знак $\eta_{\text{лок}}$ совпадает со знаком η_0 в том домене, в котором оказался дефект. Поэтому, если в кристалле имеется стенка, она стремится расположиться так, чтобы каждый дефект оказался в “правильном” домене. Конечно, в полной мере это не реализуется. Тем не менее, искривляясь (сильно искривляться стенке невыгодно, так как ее площадь, а стало быть, и поверхностная энергия будут увеличиваться), стенка находит некоторое, относительно выгодное (соответствующее минимальной энергии) положение. Иными словами, она оказывается закрепленной. Чтобы обсудить, какое влияние оказывает закрепление стенки дефектами на характер доменной структуры кристалла, следует сначала ответить на вопрос: будет ли монокристаллическое состояние отвечать равновесию (минимуму термодинамического потенциала) и после введения в кристалл дефектов? Для дефектов только что рассмотренного типа ответ на этот вопрос отнюдь не очевиден. Действительно, каждый дефект “хотел бы” находиться в определенном домене, а поскольку эти дефекты распределены и ориентированы совершенно случайно (будем так считать), в системе явно имеется тенденция к образованию полидоменного состояния. Препятствующим раздроблению на домены обстоятельством является увеличение энергии кристалла за счет поверхностной энергии стенок. Строгое рассмотрение того, какое же состояние является наиболее энергетически выгодным в кристалле с дефектами, весьма сложно и далеко выходит за пределы данной книги. Однако качественно правильный ответ дают уже простые соображения.

Представим себе, что у нас имеется идеальный однодоменный кристалл (находящийся, естественно, в несимметричной фазе), и мы вводим в него дефекты, располагая их хаотически и не обращая внимания на то, что имеются дефекты двух типов. При этом дефект с тем же знаком $\eta_{\text{лок}}$, что и знак параметра порядка, понижает энергию системы, а дефект с противоположным знаком — повышает. Можно выразить то же самое по-другому: введение дефекта в идеальный кристалл повышает и понижает энергию кристалла в зависимости от того, каков знак η в данном кристалле. Это означает, что изменение энергии кристалла при введении дефекта содержит вклад, пропорциональный η . Обозначим его, как $-h_1\eta$. Такое обозначение не случайно. Представим себе, что мы вводим дефекты с одним знаком $\eta_{\text{лок}}$, именно, совпадающим со знаком η . Термодинамический потенциал в единице объема изменится при этом

на величину $-h_1 n \eta$, где n — концентрация дефектов. Мы видим, таким образом, что величина $h_1 n$ играет роль поля, сопряженного параметру порядка. Поэтому дефекты рассматриваемого типа называют еще *дефектами типа "случайное поле"*. (Дефекты типа дилатационных центров называют дефектами типа *"случайная температура"*: имеется в виду, что такой дефект не приводит к появлению параметра порядка в симметричной фазе, но локально изменяет константы кристалла, определяющие, в частности, температуру перехода).

Но вернемся к кристаллу, в который введены дефекты. Напомним, что вначале он находился в несимметричной фазе. Предположим, что вводимые нами дефекты "слабы", т. е. помещенный в данную точку дефект со знаком h_1 , противоположным η , несколько уменьшает значение параметра порядка, но не приводит к локальному изменению знаков η . Однако если дефекты с одним знаком η случайно соберутся вместе, они могут, в принципе, создать поле h , достаточное для образования нового домена.

Возможны две ситуации: а) кристалл в целом остается монодоменным, т. е. хотя встречаются домены противоположного знака, но объем их гораздо меньше "основного" домена; б) кристалл разобьется на домены таким образом, что среднее по объему значение η равно нулю, т. е. дефекты ликвидируют качественное различие между несимметричной и симметричной фазами, устраняют ("размывают") фазовый переход.

Чтобы выяснить, какая из этих ситуаций реализуется в действительности, представим, что кристалл разбит на домены примерно одинаковых размеров, пусть этот размер равен L . Оценим энергию такого кристалла. Как уже отмечалось выше, хотя общее число дефектов с разными знаками h_1 одинаково, связанное с этими дефектами поле h не обращается в нуль практически нигде из-за флуктуаций числа частиц. Можно ожидать, что именно в тех местах, где поле h положительно, будут располагаться домены с положительным знаком η . Характерную величину флуктуации поля в объеме L^3 можно оценить, пользуясь формулой для флуктуации числа частиц в идеальном газе $\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N \rangle$; находим $h_{\text{хар}} \approx (nL^3)^{1/2} h_1$. Таким образом, выигрыш энергии благодаря тому, что знак h совпадает со знаком η равен (на единицу объема) $(nL^3)^{1/2} h_1 / L^3 = n^{1/2} h_1 L^{3/2}$. Поверхностная энергия доменных стенок, приходящаяся на единицу объема, подсчитывается просто: $\varepsilon_{\text{пов}} L^2 / L^3 = \varepsilon_{\text{пов}} / L$. Итак, если кристалл после введения дефектов разобьется на домены средним размером L , энергия единицы объема кристалла изменится на

$$U(L) = -\frac{h_1 n^{1/2} \eta_0}{L^{3/2}} + \frac{\varepsilon_{\text{пов}}}{L}. \quad (10.38)$$

График этой функции представлен на рис. 10.11. Функция имеет максимум в точке $L = L^*$. С точностью до числового коэффициента (в нашем

приближенном рассмотрении нет основания обращать на него внимание)

$$L^* = \frac{n h_1^2 \eta_0^2}{\varepsilon_{\text{пов}}} \quad (10.39)$$

Как видно из этой формулы, при малой концентрации и достаточной “слабости” дефектов (малой величине h_1) размер L^* может быть сколь угодно малым. Но размер домена L не может быть меньше ширины доменной стенки r_c (на самом деле ширины $4r_c$, но мы договорились не обращать внимание на числовые множители). Иными словами, имеет смысл рассматривать график $U(L)$ лишь для $L > r_c$. Если L^* не попадает в эту (“физическую”) область, это будет означать, что во всем интервале значений L функция $U(L)$ убывает при увеличении L , т. е. чем больше средний размер домена, тем меньше энергия кристалла. Итак, во всяком случае при достаточно малой концентрации дефектов n , малой их “силе” h_1 наиболее энергетически выгодным является однодоменное состояние кристалла.

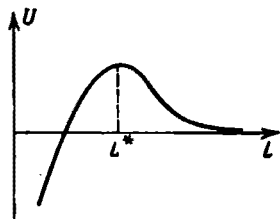


Рис. 10.11. Изменение энергии дефектного кристалла при его разбивании на домены с характерным размером L

Зная температурную зависимость η_0^2 и $\varepsilon_{\text{пов}}$, определяем, что $L^* \sim (T_K - T)^{-1}$. Вместе с тем $r_c \sim (T_K - T)^{-1/2}$. Таким образом, при некоторой температуре $T < T_K$, размер L^* оказывается в физической области. При несколько большей температуре оказывается в физической области и та часть кривой $U(L)$, которой отвечает $U(L) < 0$. Мы приходим к выводу, что не доходя до T_K , кристалл разбивается на домены с размером порядка ширины доменной стенки. Фактически это уже симметричная фаза. Следовательно, хаотические дефекты типа случайное поле, хотя и не устраняют фазовый переход в несимметричную фазу, но приводят к понижению его температуры.

До сих пор мы мысленно вводили дефекты в кристалл, находящийся в несимметричной фазе. Однако в действительности температура кристаллизации обычно существенно выше температуры перехода, т. е. фактически дефекты обычно вводятся в кристалл, находящийся в симметричной фазе. Мы имеем, таким образом, кристалл с хаотически ориентированными дефектами типа случайное поле после того, как этот кристалл охлаждается до температуры, отвечающей несимметричной фазе. Предположим, что это охлаждение произошло неравновесным образом, т. е. очень быстро (закалка). В первый момент после охлаждения в кристалле имеется очень много мелких доменов, поскольку каждый дефект “выбрал” себе знак параметра порядка еще в симметричной фазе. Но кристаллу, как мы уже убедились, энергетически выгоднее находиться в однодоменном состоянии, и поэтому домены начнут укрупняться. Однако для этого доменные стенки должны перемещаться по

кристаллу с дефектами, а в процессе такого перемещения стенке приходится преодолевать барьеры, т.е. укрупнение доменов происходит зачастую очень медленно. Мы видим, что кристалл с дефектами типа “случайное поле” представляет собой в несимметричной фазе такую систему, которая очень долго может релаксировать к равновесию.

10.7. Дефекты в симметричной фазе

Дефекты типа “случайное поле” оказывают влияние и на свойства симметричной фазы. Действительно, каждый такой дефект — это как бы зародыш несимметричной фазы внутри симметричной. Радиус этого зародыша равен примерно радиусу корреляции r_c — характерной длине спада параметра порядка. Таким образом, размер “зародыша” быстро увеличивается при приближении к точке перехода. Пока размер “зародыша” гораздо меньше расстояния между дефектами, их взаимодействием можно пренебречь. Найдем вклад одного такого дефекта в теплоемкость кристалла. Для этого в плотность термодинамического потенциала в формуле (10.1) добавим член, отвечающий полю: $-h_1\delta(r)\eta$ (считаем, что дефект находится в начале координат и плотность поля описывается дельта-функцией). Таким образом,

$$\varphi(\eta) = \frac{\alpha(T - T_K)}{2}\eta^2 + \frac{\beta}{4}\eta^4 + \frac{\delta}{2}(\nabla\eta)^2 - h_1\delta(r)\eta. \quad (10.40)$$

Уравнение Эйлера теперь имеет вид

$$\alpha(T - T_K)\eta + \beta\eta^3 - \delta\nabla^2\eta = h_1\delta(r). \quad (10.41)$$

Поскольку мы рассматриваем симметричную фазу, пренебрежем в этом уравнении членом $\beta\eta^3$. Решение оставшегося уравнения для одного измерения нам уже известно:

$$\eta = C \exp(-x/r_c). \quad (10.42)$$

При $T = T_K$, т.е. при $r_c \rightarrow \infty$, $\eta = C$. В трехмерном случае решение линеаризованного уравнения (10.41) при $T = T_K$, т.е. уравнения

$$\Delta^2\eta = h_1\delta(r)/\delta, \quad (10.43)$$

можно легко найти, сообразив, что это фактически уравнение Пуассона для электростатического потенциала φ точечного заряда e :

$$\nabla^2\varphi = -4\pi\rho(r) \equiv -4\pi e\delta(r). \quad (10.44)$$

Потенциал точечного заряда, как известно равен e/r , т.е. то, что в одномерном случае является константой, в трехмерном случае есть функция

$$\frac{h_1}{4\pi\delta} \frac{1}{r}. \quad (10.45)$$

Поэтому решение линеаризованного уравнения (10.41) имеет вид

$$\eta(r) = \frac{h_1}{4\pi\delta} \frac{1}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_c}\right). \quad (10.46)$$

Конечно, это решение приближенное, так как мы пренебрегли членом $\beta\eta^3$. Можно, однако, найти и поправку к нашему решению; для этого нужно перенести в правую часть уравнения (10.41) член $\beta\eta^3$, где η дается формулой (10.46), и решить получающееся уравнение. Столь простым, как (10.46), это решение, конечно, не будет, но если перейти к фурье-компонентам соответствующих функций (см. гл. 6), его вполне можно записать. Представляем читателю сделать это в порядке упражнения.

Вычислим теперь вклад дефекта в термодинамический потенциал кристалла. Для этого нужно подставить решение (10.46) в выражение (10.40) и проинтегрировать по объему кристалла. Пренебрегая пока членом $\beta\eta^4/4$, находим для зависящего от температуры вклада одного дефекта в потенциал

$$\Delta\Phi_1 = h_1^2/(8\pi\delta r_c). \quad (10.47)$$

Поэтому вклад дефектов в термодинамический потенциал единицы объема составляет

$$\Delta\Phi = n h_1^2/(8\pi\delta r_c). \quad (10.48)$$

Используя уравнение (10.48), находим вклад дефектов в теплоемкость:

$$\Delta C = \frac{n h_1^2 \alpha^{1/2}}{32 \pi \delta^{3/2} (T - T_K)^{3/2}}. \quad (10.49)$$

Мы видим, что вклад дефектов в теплоемкость увеличивается при $T \rightarrow T_K$. Вспомним, что вклад флуктуаций параметра порядка также возрастает, но по другому закону, менее круто, чем в случае дефектов. Таким образом, если в эксперименте наблюдается быстрое возрастание теплоемкости симметричной фазы при приближении к точке перехода (не предсказываемое теорией Ландау), это может означать либо существенность роли критических флуктуаций, либо наличие в кристалле дефектов.

Как ясно из вывода формулы (10.49), это формула приближенная, так как приближенной является формула (10.47) для изолированного дефекта, но кроме того, приближенной является и процедура сложения вкладов различных дефектов (переход от (10.47) к (10.48)), поскольку уравнение (10.41) нелинейно, т. е. $\eta(r)$ — распределение параметра порядка по кристаллу не может быть, строго говоря, представлено как сумма выражений типа (10.46). Ясно, что вдали от точки перехода, где “области влияния” различных дефектов практически не перекрываются, это обстоятельство не очень существенно, но вблизи T_K , когда величина r_c велика, оно становится решающим, и формула (10.49) оказывается неприменимой. Тем не менее, вытекающий из нее качественный вывод о

том, что вклад дефектов в аномалии термодинамических величин напоминает вклад флуктуаций параметра порядка, не вызывает сомнений, по крайней мере, для области температур, не слишком близких к T_K . История экспериментального изучения аномалий различных величин вблизи точек фазовых переходов знает много случаев, когда аномалии, не укладывающиеся в теорию Ландау, поначалу объясняли влиянием флуктуаций параметра порядка, но затем оказывалось, что в более совершенном кристалле эти аномалии заметно меньше. Нужно быть очень осторожным с интерпретацией экспериментальных данных такого типа.

10.8. Домены в собственных сегнетоэлектриках

Рассмотрим теперь образование доменов в собственном сегнетоэлектрике, ограничившись вначале случаем предельно анизотропного одноосного сегнетоэлектрика, у которого $P = (0, 0, P_z)$. Процесс образования доменной структуры в сегнетоэлектрике отличается от рассмотренного выше несегнетоэлектрического случая. Действительно, если пренебречь проводимостью кристалла (которая зачастую весьма мала), можно прийти к выводу, что образование доменов в сегнетоэлектрике при определенных условиях неизбежно даже для идеального кристалла, переходящего в сегнетофазу переходом второго рода и в результате однородного бесконечно медленного охлаждения.

Пусть кристалл имеет форму пластины, плоскость которой перпендикулярна направлению спонтанной поляризации. Нас будет интересовать кристалл без электродов, т. е. нужно специально учитывать поле, создаваемое спонтанной поляризацией. Если поляризация однородна по объему кристалла, плотность термодинамического потенциала имеет вид

$$\varphi(\eta) = \frac{A}{2}\eta^2 + \frac{\beta}{4}\eta^4 - \frac{1}{2}E_z p_z, \quad (10.50)$$

где последний член учитывает влияние деполяризующего поля, создаваемого спонтанной поляризацией (см. (6.26)). Для однородно поляризованной пластины $-E_z = 4\pi p_z$. Подставляя это выражение для поля в уравнение (10.50), находим

$$\varphi(\eta) = \frac{1}{2}(A + 4\pi a^2)\eta^2 + \frac{\beta}{4}\eta^4. \quad (10.51)$$

Таким образом, коэффициент при η^2 не обращается теперь в нуль при $T = T_K$, основное условие фазового перехода не выполняется. Иными словами, в незакороченном (и непроводящем!) кристалле рассматриваемой формы фазовый переход в однородно поляризованное состояние невозможен (оговорка о форме кристалла сделана потому, что для кристалла в форме длинной иглы при направлении поляризации вдоль оси иглы деполяризующее поле близко к нулю; мы, однако, рассматриваем кристалл

в форме пластины). Сказанное не означает, однако, что фазовый переход невозможен вообще, нужно исследовать теперь возможность перехода в неоднородное — полидоменное состояние.

Наша цель — найти такое неоднородное распределение поляризации, чтобы электрическое поле, связанное с ним, было минимальным. При этом вклад в термодинамический потенциал, связанный с этим полем, будет также минимальным. Если бы мы имели дело с безграничным кристаллом, ответ был бы совершенно ясным. Действительно, как было показано в гл. 6, распределение поляризации вида

$$P_z(\mathbf{r}) = P_z(\mathbf{k})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + P_z(-\mathbf{k})e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad P_x = P_y = 0 \quad (10.52)$$

не создает электрического поля, если вектор $\mathbf{k}$ перпендикулярен оси z . А поскольку непрерывную, заданную на конечном интервале функцию можно представить как сумму синусов и косинусов (ряд Фурье), мы приходим к выводу, что любое распределение поляризации (не содержащее однородной компоненты) такое, что $P_z = P_z(x, y)$, не создает электрическое поле в бесконечном кристалле.

Однако для конечного кристалла ситуация существенно иная. Рассмотрим какое-нибудь распределение $P_z = P_z(x, y)$, т. е. будем считать, что доменные стенки параллельны оси z . Сами домены будем считать пока столбиками, имеющими в основании квадрат со стороной l (высота столбика равна, естественно, толщине пластинки, которую будем считать существенно большей l (рис. 10.12)). Ясно, что такое распределение поляризации создает электрическое поле, поскольку на поверхностях пластины теперь имеется связанный поверхностный заряд —

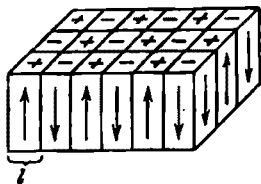


Рис. 10.12. Пробный вариант доменной структуры

заряженная сетка. Характер поля, создаваемого такой сеткой, может быть понят из простых соображений. Для точек, расположенных вблизи сетки на расстоянии гораздо меньшем, чем размер ячейки l , соответствующая ячейка представляет собой практически бесконечную заряженную плоскость, т. е. поле в этих точках близко к $2\pi P$. С другой стороны, на расстоянии от сетки гораздо большем, чем размер ячейки, сетка выступает как практически нейтральный объект, т. е. поле весьма мало. Итак можно приближенно считать, что вблизи каждой поверхности пластины в слое толщиной порядка l существует электрическое поле величиной порядка $2\pi P$.

Существенно, что в каждом домене направление поля противоположно направлению поляризации. Как повлияет это поле на поляризацию? Как видно из рис. 3.7, поле, противоположное по направлению поляризации, не изменит ее направления, но лишь уменьшит ее, если значение этого поля не превышает значения, отвечающего точке B на рис. 3.7. Нетрудно подсчитать, что последнее пропорционально AP , где P — поляризация, отвечающая точке B . Но это поле заведомо меньше,

чем $2\pi R$ (поскольку A обращается в нуль при $T = T_K$). Таким образом, мы пришли к противоречию и должны заключить, что наше пробное распределение поляризации не может осуществиться. Чтобы понять, как можно это распределение исправить, применим такой способ рассуждений. Представим себе, что мы “навязали” кристаллу распределение, представленное на рис. 10.12, заставив ионы сместиться в те положения, которые отвечают этому распределению, и закрепив их в этих положениях. Будем теперь постепенно освобождать ионы и смотреть, какое распределение поляризации выберет сам кристалл. Начнем эту операцию в глубине пластины на расстоянии L от поверхности и будем двигаться к поверхности. Поскольку в глубине кристалла при $L \gg l$ поле близко к нулю, “освобождение” не приводит к изменению положений ионов, т. е. к изменению поляризации. Но при приближении к поверхности электрическое поле нарастает, и, наконец, оно достигает значения, отвечающего точке B на рис. 3.7. Впервые это наступает, естественно, в некоторой точке, лежащей на оси домена, т. е. на перпендикуляре к поверхности пластины, проходящем через центр ячейки.

Далее происходит переполяризация, т. е. появляется домен с противоположным направлением поляризации (рис. 10.13). Это несколько уменьшает поле, так как уменьшает эффективный размер ячейки. При дальнейшем приближении к поверхности поле опять достигает критического значения и происходит новая переполяризация или, как еще говорят, происходит новое ветвление доменной структуры, которое также не решает проблему с полем до конца, и т. д. Иными словами, при подходе к поверхности приходится ожидать бесконечного ветвления доменной структуры. Фактически, конечно, речь идет об уменьшении размеров доменов до величин порядка толщины доменной стенки, но так или иначе, мы пришли к выводу о наличии вблизи поверхности чрезвычайно мелкой доменной структуры.

Однако экспериментально лишь иногда наблюдается тенденция к образованию “разветвленной” доменной структуры вблизи поверхности кристалла (рис. 10.13). И это, в сущности, вполне естественно. Действительно, ключевым моментом нашего рассмотрения было предположение об отсутствии проводимости. Фактически же проводимость всегда отлична от нуля, причем даже малая проводимость приводит к сильной экранировке электрического поля за счет перезарядки электронных центров, связанных с примесными ионами и собственными дефектами кристалла. В результате картина доменной структуры существенно меня-

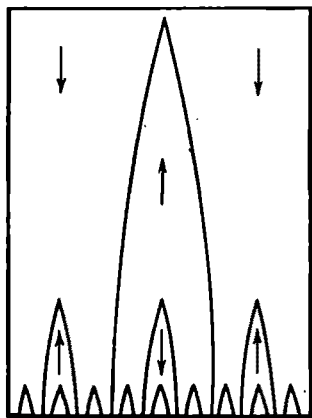


Рис. 10.13. Ветвление доменной структуры (стрелками обозначены направления поляризации в доменах)

ется по сравнению с воображаемым случаем непроводящего кристалла. Если вблизи поверхности кристалла имеются экранирующие заряды, то возможна, в частности, структура типа изображенной на рис. 10.12 (ср. с рис. 10.13). Если бы электрическое поле экранировалось полностью, проблема доменов в сегнетоэлектрике целиком свелась бы к аналогичной проблеме в несегнетоэлектрике, т. е. мы должны были бы признать, что из-за положительности энергии доменной стенки в идеальном кристалле доменов не существует, а их появление связано с реальной структурой и историей образца. Во многом это действительно так, но далеко не полностью, так как область экранирующего заряда имеет конечную ширину (обычно порядка долей микрометра), и внутри этой области поле все же существует. Кроме того, для установления равновесного экранирования может потребоваться большое время. Так что в целом эффекты, связанные с электрическим полем, возникающим из-за пространственной неоднородности поляризации, весьма важны в сегнетоэлектриках. Уже упоминалось, в частности, что благодаря этим эффектам доменная стенка в сегнетоэлектрике остается гладкой во всем температурном интервале существования сегнетоэлектрической фазы.

В качестве другого примера обсудим механизм движения доменной стенки в идеальном одноосном сегнетоэлектрике. Ясно, что в отличие от ситуации, рассмотренной в §10.5, появление круглого выступа теперь не выгодно, так как на боковой поверхности образуются связанные заряды. Чтобы уменьшить поле, создаваемое этими зарядами, основанию выступа следует вытянуться вдоль оси спонтанной поляризации. Однако при такой вытянутой форме удельный вклад поверхностной энергии боковой поверхности выступа будет гораздо больше, чем в случае несегнетоэлектрика. Иначе говоря, энергия критического зародыша в случае сегнетоэлектрика довольно велика, как показывают оценки, она столь велика, что образование таких зародышей становится практически маловероятным. Тем не менее, доменные стенки в сегнетоэлектрике двигаются. Как же им это удастся? Считают, что возникновение выступов происходит в тех местах, где доменная стенка пересекает поверхность образца.

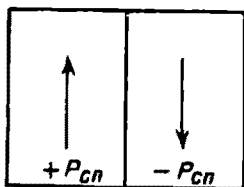


Рис. 10.14. Незаряженная доменная стенка в сегнетоэлектрике

Действительно, вблизи поверхности электрическое поле, создаваемое выступом, может быть скомпенсировано благодаря перераспределению заряда на самой поверхности (проводимость которой обычно гораздо больше, чем проводимость объема) или в электродах, которые обычно наносят прямо на поверхность сегнетоэлектрика.

Еще одним эффектом электрического поля связанных зарядов является преимущественная ориентация доменных стенок таким образом, чтобы разность векторов поляризации в соседних доменах не имела бы составляющей, перпендикулярной стенке. На таких стенках отсутствует заряд, т. е. они не создают электрического поля (рис. 10.14).

На первый взгляд можно было бы сказать, что энергия доменной стенки сильно зависит от угла между нормалью к стенке и вектором разности поляризаций в доменах. Однако такое утверждение было бы неточным. Действительно, представим себе доменную стенку, для которой упомянутый угол был бы отличен от 90° . Эта стенка является заряженной и, как и всякая заряженная плоскость, создает электрическое поле, практически не зависящее от расстояния до стенки вплоть до расстояний сравнимых с размером стенки. Энергия этого поля пропорциональна $S^{3/2}$, где S — площадь стенки и, следовательно, если энергию этого поля рассматривать как вклад в поверхностную энергию, которая определяется как деленная на S полная энергия стенки, то мы приходим к выводу, что эта энергия сама пропорциональна $S^{1/2}$ и, следовательно, очень велика для больших S . О поверхностной энергии в обычном смысле этого термина имеет смысл говорить, когда речь идет о направлениях нормали к стенке, перпендикулярных вектору разности поляризаций доменов. Энергия доменной стенки будет, вообще говоря, разной для разных направлений нормали. Чтобы определить эту зависимость, нужно учесть в плотности термодинамического потенциала производные по координатам в соответствующей плоскости, а также учесть связь η и упругих деформаций.



Рис. 10.15. Снимок доменной структуры кристалла ТГС (срез перпендикулярен направлению $P_{\text{сп}}$) [13]

Например, для одноосного собственного сегнетоэлектрика с осью спонтанной поляризации вдоль z ($\eta \sim P_z$) те градиентные члены, которые нужно учесть, имеют вид $\sum_{i,k} \delta_{zzik} \frac{\partial \eta}{\partial x_i} \frac{\partial \eta}{\partial x_k}$, где $i, k = 1, 2$ (x и y). Коэффициенты δ_{iklm} составляют тензор четвертого ранга, набор отличных от нуля его компонент определяется точечной группой симметрии симметричной фазы.

Сказанного выше достаточно, чтобы определить равновесную форму

доменов, если спонтанная деформация в соседних доменах одинакова (в противном случае она также влияет на форму домена, см. ниже). Ограничимся случаем пластины одноосного сегнетоэлектрического кристалла с осью поляризации, перпендикулярной плоскости пластины. Пусть в целом кристалл будет полярным, т.е. большую часть его объема занимают области с одной поляризацией и меньшую часть — с другой, противоположной по знаку (обратные домены). Учитывая сказанное выше, естественно ожидать, что обратные домены имеют форму цилиндров, пронизывающих пластину. Определение равновесной формы основания цилиндра требует знания зависимости энергии доменной стенки от направления нормали в плоскости, перпендикулярной спонтанной поляризации. В эксперименте ситуация, как правило, заметно отличается от идеальной. Могут, в частности, найтись причины, мешающие домену, “прорасти” через пластину. Однако тенденция к этому проявляется в вытянутой вдоль полярной оси сигарообразной форме доменов (рис. 10.15).

10.9. Домены в сегнетоэластиках

Как уже отмечалось в гл. 5, фазовый переход в зажатом собственном сегнетоэластике может происходить только в полидоменное состояние. Причина разбиения кристалла на домены здесь вполне аналогична той, что имеет место для незакороченного сегнетоэлектрика — там нужно было уменьшить электрическое поле, создаваемое спонтанной поляризацией, здесь — упругие напряжения, создаваемые спонтанной деформацией.

Поясним сказанное рисунком. Пусть $\eta \sim \chi_{12}$, как на рис. 5.5. При фазовом переходе в свободном кристалле происходит изменение его формы, одна из возможностей показана на рис. 10.16. При зажатии кристалла такое изменение его формы невозможно, более предпочтительным является образование структуры, показанной на рис. 10.17. Конечно, и в такой структуре напряжения возникают, но только вблизи поверхности. Как и в случае сегнетоэлектрика, вопрос о характере структуры вблизи поверхности оказывается сложным, здесь опять неизбежен вывод о ее

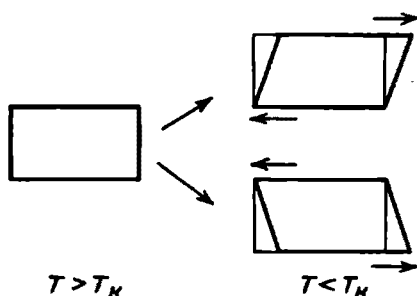


Рис. 10.16. Изменение формы кристалла при сегнетоэлектрическом фазовом переходе

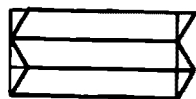


Рис. 10.17. Доменная структура в зажатом сегнетоэластике

ветвлений. Мы не будем обсуждать это более подробно, тем более, что эксперименты с зажатыми кристаллами являются скорее исключением, чем правилом.

Рассмотрим теперь вопрос об ориентации доменной стенки. Подход здесь тот же, что и для сегнетоэлектрика: нужно указать такие ориентации, при которых бы существование стенок не приводило к дополнительным объемным напряжениям. Как видно из рис. 5.5, для рассматриваемого случая это осуществляется для стенок, перпендикулярных оси x или y . Стенка в этих случаях "сшивает" два домена естественно—"без натягивания сшиваемого материала". Этого, однако, нельзя сказать о стенках, расположенных под другими углами к этим осям. На рис. 10.18 штриховой

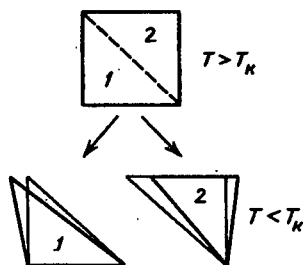


Рис. 10.18. К определению энергетической выгоды произвольно ориентированной доменной стенки в сегнетоэластике

линией изображена плоскость, которую мы хотели бы рассматривать как границу между доменами. Разрежем мысленно кристалл по этой плоскости и переведем его в несимметричную фазу так, чтобы знаки η были противоположны для разных частей кристалла. Видно, что для части кристалла 1 площадь границы уменьшилась, а для 2 - увеличилась, и мы не можем теперь "сшить" две эти части кристалла, не деформируя их. Такой же вывод легко сделать и в отношении границы, перпендикулярной оси z .

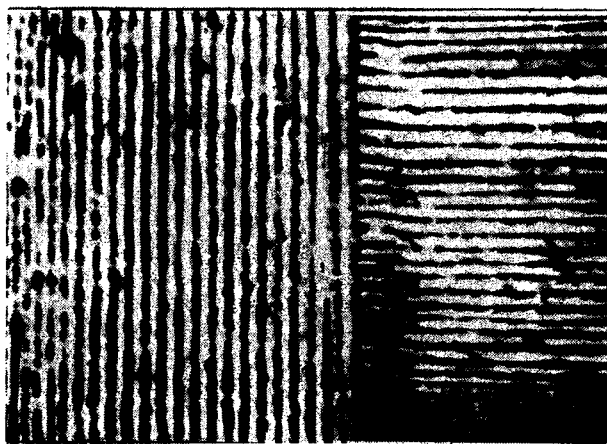


Рис. 10.19. Снимок доменной структуры кристалла KNH_2PO_4 (срез перпендикулярен направлению $P_{\text{сп}}$) [4]

Итак, в рассматриваемом случае стенка может быть перпендикулярна только оси x или y . Мы, следовательно, должны ожидать плоских стенок и слоистых доменов. Этот вывод вполне подтверждается экспериментом (рис. 10.19).

10.10. Домены в многоосных сегнетоэлектриках

Мы начнем обсуждение этого вопроса на примере, рассмотренном в гл. 5: для собственного сегнетоэлектрика с двухкомпонентным параметром порядка. Как уже отмечалось в гл. 5, такой сегнетоэлектрик является также несобственным сегнетоэластиком. Поэтому не случайно параграф о многоосных сегнетоэлектриках помещен после параграфа о сегнетоэластиках.

Ограничимся фазой, определяемой решениями (5.39a). Так как этих решений четыре, существует четыре типа доменов и, казалось бы, 6 типов доменных границ. Однако требование, чтобы граница не вызывала появления дополнительных электрических или упругих полей, уменьшает

их число и накладывает также ограничения на их ориентацию.

Учтем, что равновесные значения компонент параметра порядка пропорциональны компонентам вектора поляризации, и будем в дальнейшем вместо η_1 и η_2 говорить о P_x и P_y . Угол между векторами поляризации в соседних доменах может составлять 180° или 90° . Соответственно говорят о 180° -ных и 90° -ных стенках. Очевидно, что свойства 180° -ной стенки такие

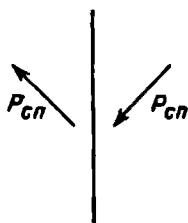


Рис. 10.20. Незаряженная доменная стенка между 90° -ными доменами

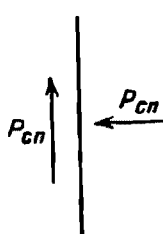


Рис. 10.21. Заряженная доменная стенка между 90° -ными доменами

же, как и у доменной стенки рассмотренной в §10.8 одноосного сегнетоэлектрика, не являющегося сегнетоэластиком. В частности, упругие поля не возникают ни при какой ориентации стенки, так как деформации в обоих доменах одинаковы и пропорциональны квадрату параметра порядка, а электрические поля также не возникают, если стенка параллельна оси спонтанной поляризации. Для 90° -ных стенок электрическое поле не возникает, когда доменная стенка расположена так, как показано на рис. 10.20 (“голова-хвост”), так как в этом случае разность векторов поляризации в разных доменах параллельна стенке и связанный заряд на стенке не возникает. В конфигурациях голова-голова и хвост-хвост неизбежно возникают связанные заряды. Это же справедливо и для общей ориентации стенки голова-хвост (рис. 10.21).

Нам следует теперь проверить, не создает ли незаряженная 90° -ная стенка объемных упругих напряжений? Для этого, воспользовавшись

(5.39), рассмотрим деформации в двух соседних 90° -ных доменах. Легко видеть, что в этих доменах одинакова спонтанная дилатация $u_{11}^0 + u_{22}^0$ - (двумерный аналог объемной деформации) и имеют противоположные знаки деформации $u_{11}^0 - u_{22}^0$ (рис. 10.22); деформация $u_{11} - u_{22}$ — это сдвиговая деформация $u_{1'2'}$ в системе координат x', y' , повернутой относительно исходной на 45° . Итак, в отношении деформаций 90° -ная граница вполне аналогична рассмотренной в §9.10 границе между сегнетоэлектрическими доменами. Мы видим, что при “незаряженной ориентации” 90° -ной границы не возникает дополнительных упругих полей.

Итак, мы установили тип и ориентации тех доменных границ в сегнетоэлектрике с двухкомпонентным параметром порядка, которые не вызывают дополнительных электрических и упругих полей.

Теперь нетрудно рассмотреть и случай сегнетоэлектрика с трехкомпонентным параметром порядка. Очевидно, что 90° -ные границы здесь будут плоскими, потому что для них справедливы ограничения, накладываемые на сегнетоэлектрические границы, а 90° -ные границы могут быть и не плоскими. На рис. 10.23 для иллюстрации приведена фотография доменной структуры кристалла BaTiO_3 и ориентация спонтанной поляризации в различных местах образца.

Наличие доменной структуры определяет большинство практически важных свойств сегнетоэлектриков. Как правило, эти свойства так или иначе связаны со специфической зависимостью поляризации от электрического поля. В случае, если поляризация однородна по образцу, зависимость $P(E)$ дается уравнениями (3.1) и (3.3) и изображена кривой на рис. 3.7.

Как уже отмечалось в гл. 3, из этой зависимости вытекает наличие диэлектрического гистерезиса. Казалось бы, на первый взгляд, что коэрцитивное поле соответствующих петель гистерезиса должно быть близко к полю, отвечающему точке B на рис. 3.7. Однако, как показывает эксперимент, реально наблюдаемые коэрцитивные поля на несколько порядков меньше. Это связано с тем, что переполяризация происходит не в виде однородного по образцу изменения поляризации, а вследствие изменения объема существующих доменов из-за движения доменных стенок и зарождения новых доменов.

Изменения доменной структуры при нагревании и под действием внешних напряжений дают зачастую определяющий вклад соответственно в пиро- и пьезокоэффициенты сегнетоэлектрика. Однако рассмотрение этих перестроек, так же как и вопросов, связанных с зарождением до-

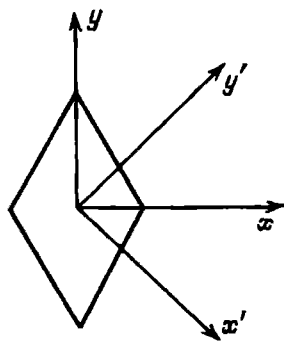


Рис. 10.22. В пояснение эквивалентности деформации $u_{xx} - u_{yy}$ (при $u_{xx} + u_{yy} = 0$) сдвиговой деформации

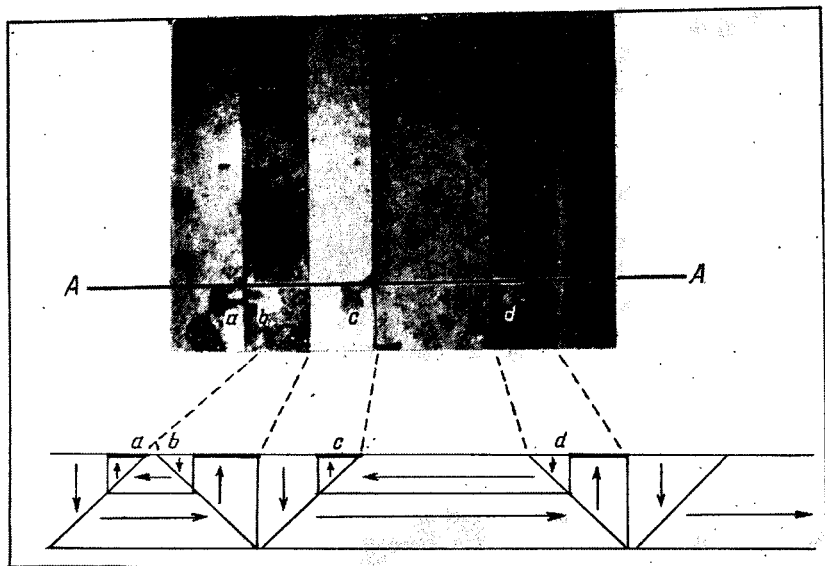


Рис. 10.23. Доменная структура кристалла BaTiO_3 , выявленная поляризационно-оптическим методом [15]

менов и движением доменных границ (последний вопрос отчасти затрагивался выше), увело бы далеко за рамки этой книги, и мы не будем его проводить.

11. Сегнетоэлектрики с несоизмерной фазой

11.1. Фазовые переходы в несоизмерную фазу

В ряде сегнетоэлектриков (NaNO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ и др.) переход в полярную фазу предваряется переходом в довольно своеобразную промежуточную фазу, называемую *несоизмерной*, т. е. при понижении температуры наблюдается следующая последовательность фаз: симметричная—несоизмерная—полярная (соизмерная) (рис. 11.1).

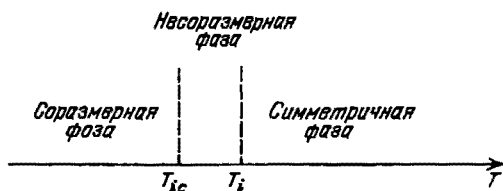


Рис. 11.1. Последовательность фаз и фазовые переходы в кристаллах с несоизмерной фазой

Поясним, что понимается под несоизмерной фазой или фазой с несоизмерной сверхструктурой. Мы говорим о фазе со сверхструктурой, когда при фазовом переходе происходит изменение трансляционной симметрии кристалла, т. е. увеличение числа атомов в элементарной ячейке. В главах 1 и 5 уже рассматривались примеры таких переходов, связанных с удвоением объема элементарной ячейки. На рис. 11.2 воспроизведена модель рис. 1.3, но штриховыми линиями показано, что в данном случае можно говорить о замороженной волне смещений с периодом, вдвое большим параметра ячейки симметричной фазы. Это эквивалентно образованию сверхструктуры с периодом, удвоенным по отношению к исходному. Очевидно, что параметром подобного перехода можно считать нормальную координату, соответствующую $k = \pi/a$ (см. гл. 10), так что штриховые линии на рис. 11.2 как раз и соответствуют волне с таким волновым вектором.

Представим себе теперь, что сама замороженная волна никак не связана с основным периодом решетки. Отношение длины волны λ к параметру элементарной ячейки может быть любым, в том числе иррациональным числом. В этом случае возникает несоизмерная фаза—фаза со сверхструктурой, период которой несоизмерим с основным периодом (рис. 11.3). Первая характерная особенность кристалла в несоизмерной фазе—это отсутствие у него трансляционной симметрии при строго упорядоченном расположении атомов, таком, что электронную плотность

можно представить в виде суммы двух независимых периодических функций.

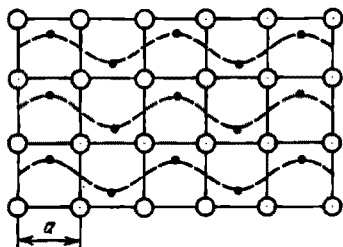


Рис. 11.2. Образование сверхструктуры с периодом, вдвое большим основного периода, как результат “замерзания” волны смещений с длиной $\lambda = 2a$

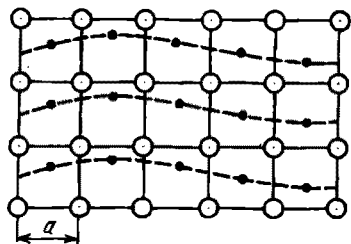


Рис. 11.3. Образование несоизмеримой фазы, как результат “замерзания” волны смещений с длиной, несоизмеримой с параметром элементарной ячейки

С позиций динамической теории кристаллической решетки возможность образования несоизмеримых фаз представляется довольно естественной. Поясним это на примере фазовых переходов типа смещения. Рассматривая переходы без изменения трансляционной симметрии (см. гл. 10), мы установили, что мягкая мода при этом соответствует волновому вектору $k = 0$, так как минимум мягкой оптической ветви соответствовал центру зоны Бриллюэна. С другой стороны, удвоение числа атомов в элементарной ячейке происходит, когда минимум мягкой оптической ветви соответствует краю зоны Бриллюэна. Что определяет нахождение минимума зависимости $\omega^2(\mathbf{k})$ в той или иной точке? В общем виде в динамической теории кристаллической решетки можно доказать лишь, что в случае невырожденной оптической ветви в центре и на границе зоны Бриллюэна имеются экстремумы зависимости $\omega^2(\mathbf{k})$. Будут ли эти экстремумы максимумами или минимумами, а также имеются ли другие экстремумы на зависимости $\omega^2(\mathbf{k})$, определяется спецификой взаимодействия атомов в кристалле. Существование минимумов в произвольных точках зоны Бриллюэна возможно, хотя и не следует из соображений симметрии. Вполне может случиться так, что один из этих минимумов окажется абсолютным, т.е. самым низким, а точка $k = 0$ и граница зоны Бриллюэна отвечают максимумам функции $\omega^2(\mathbf{k})$ (рис. 11.4). Тогда частота, обращающаяся в нуль при температуре фазового перехода, будет отвечать некоторой случайной точке в k -пространстве, и именно этой точке будет отвечать возникающая при переходе замороженная волна смещений—несоизмеримая сверхструктура, несоизмеримая именно в силу этой случайности.

Поскольку в рассматриваемом случае положение минимума функции $\omega^2(\mathbf{k})$ не обусловлено симметрией, естественно ожидать, что точка, изображающая волновой вектор образовавшейся сверхструктуры, при изменении температуры перемещается по зоне Бриллюэна основной струк-

туры, т.е. вектор $\mathbf{k}$ изменяется. Ясно, что существенным является изменение $\mathbf{k}$ по отношению к параметру обратной решетки. Можно ожидать,

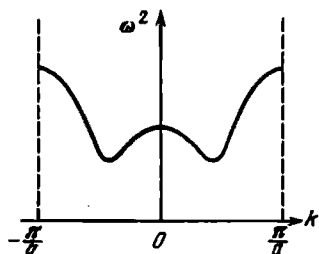


Рис. 11.4. Зависимость частот мягкой оптической ветви от волнового вектора вблизи температуры фазового перехода в несоразмерную фазу

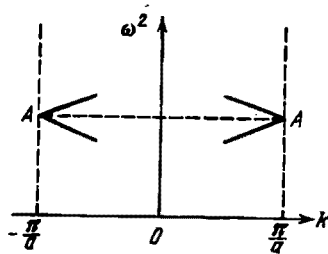


Рис. 11.5. Возможный вид дисперсионных кривых вблизи точек вырождения A (двухкомпонентный параметр порядка) для случая, когда симметрия кристалла допускает инвариант Лифшица в термодинамическом потенциале

что в конце концов вектор $\mathbf{k}$ попадает в «соразмерную» точку (типа $k = \frac{m}{n} \frac{\pi}{a}$, где m, n — небольшие целые числа), где и останется. Происходит фазовый переход несоразмерная — соразмерная фаза. Если эта фаза является полярной, мы говорим о сегнетоэлектрике с несоразмерной фазой. Последняя существует в некотором температурном интервале выше точки сегнетоэлектрического фазового перехода, о чем уже упоминалось выше. Фазовый переход несоразмерная — сегнетоэлектрическая фаза имеет ряд специфических особенностей по сравнению с обычными (собственными и несобственными) сегнетоэлектрическими переходами. Мы рассмотрим этот вопрос ниже.

В рассмотренном случае образование несоразмерной фазы при температуре более высокой, чем температура сегнетоэлектрического перехода, происходило случайно, т.е. не следовало из соображений симметрии. Такой вариант реализуется, например, в кристаллах NaNO_2 . Большой интерес представляет также случай, когда фазовый переход второго рода непосредственно из симметричной в полярную фазу запрещен, и образование несоразмерной фазы можно предвидеть из соображений симметрии.

Выше мы обсуждали случай невырожденной ветви колебаний, когда хотя бы вдоль одного из направлений в k -пространстве кривая $\omega^2(\mathbf{k})$ обязательно имеет экстремум. Однако если мягкая колебательная ветвь вырождена, т.е. одной частоте, отвечающей точке $k = 0$ или границе зоны Бриллюэна, соответствует несколько нормальных координат^{*)}, ситуация может принципиальным образом измениться. Как будет показано в §11.5, при определенных трансформационных свойствах компонент па-

^{*)} Такая ситуация реализуется, когда параметр порядка является многокомпонентной величиной.

параметра порядка для перехода симметричная — полярная фаза (в случае наличия в термодинамическом потенциале так называемого инварианта Лифшица) можно сделать вполне определенные заключения о виде кривых $\omega^2(k)$ вблизи точки вырождения. А именно, этот вид должен быть таким, как показано на рис. 11.5, т. е. к симметричной точке (точке вырождения) две ветви подходят с наклонами, одинаковыми по величине, но противоположными по знаку. Если на основе симметричного анализа мы заключили, что параметром порядка для перехода симметричная — полярная фаза должна быть нормальная координата, отвечающая краю зоны Бриллюэна (типа $k = \pi/a$ на рис. 11.5), то мы имеем дело с несобственным сегнетоэлектриком. Размягчение нормального колебания, соответствующего $k = \pi/a$ означает, что точка А на рис. 11.5 при приближении к точке перехода будет опускаться к оси абсцисс; ясно, что когда точка А будет достаточно низко (но еще не достигнет оси абсцисс!) кривая $\omega^2(k)$ коснется этой оси в другой точке $k \neq \pi/a$. Положение этой точки определяется константами кристалла и может быть любым, т. е. образующаяся фаза будет несоразмерной.

11.2. Феноменологическая теория фазовых переходов в несоразмерную фазу

Обратимся теперь к феноменологической теории фазовых переходов в несоразмерную фазу. Естественный вопрос, который при этом возникает: какую величину в этом случае можно считать параметром фазового перехода? В терминах динамической теории кристаллической решетки ответ представляется очевидным: это нормальная координата, отвечающая той точке $k = k_0$, в которой кривая $\omega^2(k)$ коснется оси k при температуре перехода в несоразмерную фазу ($T = T_i$). (Более точно, в духе теории Ландау, следовало бы сказать: переменная, имеющая те же трансформационные свойства, что и упомянутая нормальная координата; но мы для краткости будем использовать не вполне адекватную терминологию.)

Эффективность теории Ландау состоит как раз в том, что, зная всего лишь трансформационные свойства параметра порядка, можно получить целый ряд заключений о свойствах системы вблизи фазового перехода. Проведем соответствующее рассмотрение, ограничиваясь случаем, когда ситуация, изображенная на рис. 11.4 и 11.5 имеет место лишь для одной из координатных осей кристалла (x). Это означает, что элементы симметрии кристалла не переводят одну ось в другую; будем, например, считать, что кристалл ромбический. Как видно из рис. 11.4 и 11.5, “мягкими” являются две точки на оси k , т. е. мы имеем дело с двумя компонентами параметра порядка: нормальными координатами для точек $k = k_0$ и $k = -k_0$ ($Q(k_0)$ и $Q(-k_0)$).

Как следует из гл. 9, примером нормальной координаты, отвечающей

вектору $\mathbf{k}$, может служить величина $\eta_{\mathbf{k}}$. Мы воспользуемся этим примером, чтобы установить трансформационные свойства нормальной координаты. Из (6.2) вытекает, что

$$\eta_{\mathbf{k}} = \frac{1}{v} \int \eta(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (11.1)$$

Проведем одно из преобразований симметрии—трансляцию на элементарную длину a вдоль рассматриваемой оси, т.е. проведем в (11.1) замену $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{a}$. Поскольку функция $\eta(\mathbf{r})$ задана только на точках решетки, которые совмещаются сами с собой при трансляции, т.е. $\eta(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = \eta(\mathbf{r})$, то при трансляции $\eta_{\mathbf{k}}$ умножается на $e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}}$. Видно также, что если преобразование симметрии переводит $\mathbf{k}$ в $-\mathbf{k}$, то $\eta_{\mathbf{k}}$ переходит в комплексно сопряженную величину $\eta_{\mathbf{k}}^*$. Этих соображений нам достаточно, чтобы установить вид термодинамического потенциала как функции $Q(\mathbf{k}_0)$ и $Q(-\mathbf{k}_0)$ (будем для краткости обозначать эти величины как Q и Q^*).

Учитывая требование трансляционной инвариантности, видим, что возможен лишь один инвариант второго порядка, который мы запишем в виде $(1/2)AQQ^*$. Что касается членов более высокого порядка, то нужно, строго говоря, различать случаи, когда $k_0 a / (2\pi)$ является рациональным или иррациональным числом, т.е. когда k_0 попадает в “соразмерную” или “несоразмерную” точки зоны Бриллюэна. Как мы увидим ниже, эффекты соразмерности сказываются лишь на некотором отдалении от T_i , поэтому будем считать, что k_0 отвечает “несоразмерной” точке. В этом случае только степени QQ^* являются инвариантами по отношению к трансляциям, т.е. если ввести переменные ρ и φ , то $Q = \rho e^{i\varphi}$, и мы приходим к заключению, что

$$\Phi(Q, Q^*) = \Phi(\rho^2) = \Phi_0 + \frac{1}{2} A \rho^2 + \frac{1}{4} \beta \rho^4, \quad (11.2)$$

где, как обычно, $A = A'(T - T_i)$, $\beta = \text{const}$.

Выражение (11.2) относится к пространственно-однородному случаю. Учтем теперь возможность пространственной неоднородности параметра порядка. Используя те же соображения, что и в гл. 6, делаем вывод, что выражение для плотности термодинамического потенциала должно содержать член вида

$$\frac{1}{2} \delta_{i\mathbf{k}} \frac{\partial Q}{\partial x_i} \frac{\partial Q^*}{\partial x_{\mathbf{k}}}, \quad (11.3)$$

причем набор разрешенных компонент тензора $\delta_{i\mathbf{k}}$ зависит от симметрии кристалла. Для дальнейшего достаточно ограничиться простейшей ситуацией, когда выражение (11.3) сводится к

$$\frac{1}{2} \delta (\nabla Q) (\nabla Q^*) = \frac{1}{2} \delta [(\nabla \rho)^2 + \rho^2 (\nabla \varphi)^2]. \quad (11.4)$$

Убедимся, что в нашем случае симметрия допускает еще один инвариант, содержащий пространственные производные от Q . Рассмотрим выражение

$$Q^* \frac{\partial Q}{\partial x} - Q \frac{\partial Q^*}{\partial x}. \quad (11.5)$$

Так как то преобразование симметрии, которое переводит x в $-x$, переводит также Q в Q^* выражение (11.5) является инвариантным. У него существует свое название — *инвариант Лифшица*. Очевидно, что инвариант Лифшица допускается для любой пары нормальных координат $Q(\mathbf{k})$ и $Q(-\mathbf{k})$, где $\mathbf{k}$ лежит на рассматриваемой оси. Но $\mathbf{k}_0$ — это не любой волновой вектор, а специальный, отвечающий точке касания — минимуму кривой $\omega^2(\mathbf{k})$. Это означает, как мы убедимся ниже, что для $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ коэффициент при инварианте Лифшица равен нулю при $T = T_i$. Естественно, что при $T \neq T_i$ коэффициент σ при инварианте Лифшица отличен от нуля. Удерживая в духе теории Ландау лишь члены, линейные по $T - T_i$, имеем

$$\sigma = \sigma'(T - T_i). \quad (11.6)$$

Переходя к переменным ρ и φ , убеждаемся, что инвариант Лифшица записывается в виде

$$\sigma \rho^2 \frac{\partial \varphi}{\partial x}. \quad (11.7)$$

Итак, выражение для термодинамического потенциала имеет вид

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} A \rho^2 + \frac{1}{4} \beta \rho^4 + \frac{1}{2} \delta (\nabla \rho)^2 + \frac{1}{2} \delta \rho^2 (\nabla \varphi)^2 + \sigma \rho^2 \frac{\partial \varphi}{\partial x}. \quad (11.8)$$

Наличие в этом выражении члена с первой производной по φ означает, что при $T < T_i$ осуществляется состояние с пространственно неоднородным параметром порядка Q . Поскольку выражение (11.8) содержит первую производную только фазы φ , разумно предположить, что в равновесии только φ (а не ρ) меняется в пространстве. Убедимся что уравнения для экстремума термодинамического потенциала, плотность которого дается выражением (11.8) (т.е. уравнения Эйлера), действительно, имеют такое решение. Для $\varphi(x)$ получим уравнение

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = 0, \quad (11.9)$$

решение которого имеет вид

$$\varphi = q x + \varphi_0, \quad (11.10)$$

где q и φ_0 — некоторые постоянные. Подставив (11.10) в (11.8), мы видим, что зависящая от φ часть термодинамического потенциала принимает вид

$$\frac{1}{2} \delta \rho^2 q^2 - \sigma \rho^2 q. \quad (11.11)$$

Ее минимуму отвечает

$$q = \frac{\sigma}{\delta} \sim (T - T_i). \quad (11.12)$$

При минимизации по ρ вклад членов, зависящих от φ можно не учитывать.

Действительно, как следует из (11.11) и (11.12) они пропорциональны $(T - T_i)^2$ и, стало быть, их учет при определении равновесного значения ρ является превышением точности теории Ландау. Иными словами, для определения ρ мы используем термодинамический потенциал того же вида, что и в случае однокомпонентного параметра порядка.

Прокомментируем полученный результат. Найденное нами пространственное распределение параметра порядка имеет вид

$$Q(x) = \bar{Q}(k_0)e^{iqx}, \\ Q^*(x) = \bar{Q}^*(k_0)e^{-iqx},$$

где черта сверху означает, что соответствующая величина не зависит от x . Совершим теперь преобразование трансляции и вспомним, что при таком преобразовании $Q(k_0)$ умножается на e^{ik_0a} . Мы приходим к выводу, что $Q(x)$ умножается при трансляции на $\exp[(ik_0 + q)a]$, а $Q^*(x)$ на $\exp[-(ik_0 + q)a]$, т. е. $Q(x)$ и $Q^*(x)$ обладают трансляционными свойствами нормальных координат, отвечающих соответственно $k_0 + q$ и $-k_0 - q$. Отсюда ясно, что если бы при $T = T_i$ коэффициент σ не обращался в нуль, роль точки $k = k_0$ играла бы другая точка, т. е. обращение σ в нуль при $T = T_i$ является отражением того обстоятельства, что точка отвечает именно минимуму $\omega^2(k)$ при $T = T_i$. Отличие величины q от нуля при $T \neq T_i$ и ее зависимость от температуры означает, что волновой вектор “замороженной” волны смещений (см. рис. 11.3) меняется с температурой, причем согласно (11.12) — по линейному закону (вблизи T_i). Это обстоятельство можно, также правильно отразить, сказав, что при $T < T_i$ реализуется пространственно-неоднородное распределение параметра порядка по синусоидальному закону, либо заметив, что по мере изменения температуры роль параметра порядка переходит ко все новым нормальным координатам (подразумевая при этом, что параметр порядка однороден в пространстве).

Амплитуда замороженной волны смещений меняется с температурой так же, как равновесное значение параметра порядка при обычном фазовом переходе.

Поскольку термодинамические переменные “завязаны” именно с этой амплитудой, аномалии всех термодинамических величин при переходе в несоразмерную фазу имеют (в рамках применимости теории Ландау) тот же характер, что и аномалии этих величин при несегнетоэлектрическом и несегнетоэластическом переходе с однокомпонентным параметром порядка.

Покажем, что ни одна новая компонента ни одного материального тензора не возникает при переходе нормальная—несоразмерная фаза,

когда, как в нашем случае, параметр порядка двухкомпонентный, т. е. “замерзает” только одна волна любого материального тензора. Действительно, новая компонента должна быть пропорциональна какой-нибудь комбинации компонент параметра порядка, причем комбинация трансляционно инвариантной, так как материальный тензор не меняется при трансляции. А единственный способ построить такие комбинации в нашем случае—это использовать QQ^* и его степени. Но при этом мы получим не только трансляционные, но и полные инварианты, от которых могут зависеть только компоненты тензоров, допускаемых симметрией симметричной фазы. В частности, в термодинамическом потенциале Ландау возможен инвариант вида $P\rho^2$, если P полносимметричная переменная, и только инвариант $P^2\rho^2$, если это не так. Следовательно, если симметричная фаза неполярна, то при переходе в несоразмерную фазу диэлектрическая постоянная испытывает излом в температурной зависимости, а если полярна—скачок. Это же справедливо и для других материальных тензоров.

Из сказанного может сложиться впечатление, что при переходе в несоразмерную фазу свойства кристалла меняются мало. На самом деле, как мы увидим ниже, это не так, несоразмерная фаза обладает весьма специфическими свойствами. С основной причиной этой специфики мы уже фактически сталкивались. Речь идет об особенности полученного решения для равновесного значения (или равновесного распределения) параметра порядка, где величина φ_0 (см. (11.10)) остается неопределенной, т. е. может принимать произвольное значение. Физический смысл этого обстоятельства легко понять, если принять во внимание, что изменение φ_0 отвечает сдвигу, как целого, замороженной волны смещений. Изменяется ли при этом энергия кристалла? Легко видеть, что нет.

Действительно, из-за несоизмеримости длины этой волны с основным периодом решетки (на рис. 11.3 этот период определяется расположением атомов, изображенных светлыми кружками) величина смещений атомов при переходе от одной ячейки к другой меняется таким образом, что не возникает повторения этой величины, т. е. в бесконечном кристалле мы имеем бесконечный набор величин смещений. Такой же характер будет иметь картина смещений и для передвинутой волны, т. е. энергия взаимодействия атомов, определяемая их взаимным расположением, остается неизменной.

Это и объясняет независимость термодинамического потенциала равновесного состояния от φ_0 . Точнее, следует говорить о равновесных состояниях, которых у системы бесконечное (даже более того, несчетное) число. Говорят, что в этом случае система обладает *непрерывным вырождением*.

Отметим, что и любая система с фазовым переходом типа сегнетоэлектрического обладает вырождением: имеются несколько (в простейшем случае—два) равновесных значений параметра порядка. Но это вырождение—дискретное.

11.3. Особенности колебаний решетки кристалла в несоразмерной фазе

Зачастую подчеркивается, что особенностью несоразмерной фазы является наличие у нее дополнительной акустической ветви колебаний. Поясним, что при этом имеется в виду. Предварительно напомним, что особенностью акустической ветви является обращение в нуль функции $\omega^2(k)$ при значении волнового вектора $k = 0$. Для оптических же ветвей функция $\omega^2(k)$ через нуль не проходит (мы не рассматриваем точку фазового перехода). Обращение в нуль частоты акустической ветви следует из того, что при одновременном смещении всех атомов кристалла на одинаковое расстояние (как это имеет место при акустическом колебании, отвечающем $k = 0$) потенциальная энергия кристалла не меняется, поскольку эта энергия есть энергия взаимодействия атомов, расстояния между которыми не меняются при однородном смещении. Как мы выяснили в предыдущем разделе, аналогичная ситуация имеет место при таком смещении замороженной волны, при котором она не деформируется. Иначе говоря, и в этом случае не возникает смещающей силы, и частота соответствующего колебания равна нулю. Поскольку смещение, как целого, штриховой линии на рис. 11.3 означает изменение фазы замороженной волны, такое колебание называют однородным *фазоном*. Очевидно, что если смещение замороженной волны неоднородно, так что она испытывает деформацию, потенциальная энергия кристалла изменяется. При слабо неоднородной деформации это изменение будет слабым, т. е. частоты слабо неоднородных фазонов или фазонов с малыми волновыми векторами также малы. Более подробное исследование показывает, что зависимость частоты фазона от волнового вектора такая же, как для акустического колебания, т. е. $\omega \sim k$.

Имеется, однако, одно существенное отличие фазона от акустических колебаний. Речь идет о затухании. Из тех же соображений, что использовались при анализе изменения потенциальной энергии при смещениях, отвечающих акустическим колебаниям при $k = 0$, следует, что при $k = 0$ отсутствует и диссипация энергии акустического колебания. Можно показать, что константы затухания акустических колебаний в области малых k пропорциональны k^2 , т. е. добротность акустического нормального колебания (отношение частоты к константе затухания) обращается в бесконечность при $k \rightarrow 0$. Иная ситуация для однородного фазона. Здесь и при однородном смещении замороженной волны происходит перемещение одних атомов относительно других (например, черных относительно белых на рис. 11.3), что всегда связано с диссипацией энергии. Итак, константа затухания фазона остается конечной и при $k = 0$, т. е. добротность фазонной моды равна нулю при $k = 0$.

Это показывает, что говорить о колебаниях решетки, отвечающих фазону, можно только условно. Колебания, для которых константы затухания больше собственной частоты (так называемые передемпфированные колебания), являются уже не колебаниями, а движениями релаксационного типа. Таким образом, фазоны (по крайней мере длинноволновые)

—это тепловые флуктуации в кристалле, имеющие релаксационный характер.

Другим видом смещений атомов, не меняющим однородности волны, изображенной на рис. 11.3, является изменение амплитуды этой волны. Такое колебание называют *амплитудоном*. Очевидно, что изменение амплитуды замороженной волны всегда связано с изменением потенциальной энергии, так что частота однородного амплитудона вполне конечна. Более того, амплитудон аналогичен мягкой моде для обычных фазовых переходов, поскольку именно амплитуда замороженной волны характеризует значение параметра порядка.

Проверим теперь качественные рассуждения прямым расчетом. Для этого нужно прежде всего записать уравнения движения для параметра порядка (Q, Q^*). Фактически мы уже знаем такое уравнение (см. (9.33)). Для рассмотрения в этой главе удобно записать это уравнение в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial K}{\partial \dot{\eta}_i} + \frac{\delta \Phi}{\delta \eta_i} = - \frac{\partial R}{\partial \dot{\eta}_i}, \quad (11.13)$$

где K —кинетическая энергия, $\delta \Phi / \delta \eta_i = \partial \Phi / \partial \eta_i - (d/dx) \partial \Phi / \partial (\partial \eta_i / \partial x)$, R —диссипативная функция (в случае уравнения (11.13) $R = \frac{1}{2} L \dot{\eta}_i^2$). Удобство формы, в которой мы записали уравнение (11.13), состоит в том, что ее можно использовать не только в тех случаях, когда η_i представляет собой линейную комбинацию атомных соединений, но и для любых переменных.

Выразим теперь кинетическую энергию и диссипативную функцию через Q и Q^* (здесь удобно считать, что $Q = Q(\mathbf{k})$, а не $Q(\mathbf{k}_0)$). Учитывая требования трансляционной инвариантности, имеем

$$K = \frac{\tilde{m}}{2} \frac{\partial Q}{\partial t} \frac{\partial Q^*}{\partial t}, \quad (11.14a)$$

$$R = \frac{L}{2} \frac{\partial Q}{\partial t} \frac{\partial Q^*}{\partial t}. \quad (11.14b)$$

Переходя к переменным ρ и φ , получаем

$$K = \frac{\tilde{m}}{2} \dot{\rho}^2 + \frac{\tilde{m}}{2} \rho^2 \dot{\varphi}^2, \quad (11.15a)$$

$$R = \frac{L}{2} \dot{\rho}^2 + \frac{L}{2} \rho^2 \dot{\varphi}^2. \quad (11.15b)$$

Из формулы (11.8) и (11.15) видно, в чем состоит удобство переменных ρ и φ : уравнения для малых колебаний этих величин оказываются независимыми, т. е. величины $\rho' = \rho - \rho_0$, $\rho_0(\varphi - \varphi_0)$ являются нормальными координатами кристалла в несоразмерной фазе. В качестве уравнения для колебаний ρ получаем

$$\tilde{m} \frac{\partial^2 \rho'}{\partial t^2} + L \frac{\partial \rho'}{\partial t} - 2A\rho' - \delta \nabla^2 \rho' = 0. \quad (11.16)$$

Если перейти к фурье-компонентам $\rho(\mathbf{r})$, мы получим уравнение вполне аналогичное (9.33). Видно, что частота однородных колебаний амплитуды ρ есть

$$\omega_0^2 = -\frac{2A}{\tilde{m}} \sim (T_i - T)$$

что совпадает с формулой (9.136). Таким образом, амплитудон, действительно, вполне аналогичен мягкой моде для обычных фазовых переходов.

Уравнение движения для φ имеет вид

$$\tilde{m} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} + L \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \delta \nabla^2 \varphi = 0. \quad (11.17)$$

Полагая $\varphi = \varphi_{\omega, \mathbf{q}} \exp(i\omega t - i\mathbf{q}\mathbf{r})$, получаем

$$-\tilde{m}\omega^2 - iL\omega - \delta q^2 = 0. \quad (11.18)$$

Из этого выражения видно, что если положить $L = 0$, то

$$\omega = q \sqrt{\frac{\delta}{\tilde{m}}}, \quad (11.19)$$

т.е. если бы затухание отсутствовало, то для колебаний фазы был бы справедлив тот же закон дисперсии, что и для акустических колебаний. Однако, как видно из (11.18), коэффициент затухания колебаний фазы равен $L/\tilde{m}$, т.е. не зависит от q . Это означает, что при достаточно малых q , когда частота фазона оказывается равной или меньшей коэффициента затухания, это колебание будет “передемпфированным”.

11.4. Несоразмерная фаза в реальном кристалле

Обсудим теперь другие следствия непрерывного вырождения несоизмерной фазы. Одно следствие дискретного вырождения мы знаем— это возможность доменной структуры, которая возникает именно потому, что идеальный кристалл имеет несколько равновесных состояний. Что же является аналогом доменной структуры, когда число равновесных состояний бесконечно, т.е. в случае непрерывного вырождения?

Рассмотрим сначала некий аналог доменной стенки. Представим себе образец в виде пластины толщиной L и будем считать, что на одной поверхности пластины задана фаза φ_0 ($\varphi(x = -L/2) = \varphi_0$), а на другой— фаза φ_1 ($\varphi(x = L/2) = \varphi_1$). Как будет меняться фаза по толщине пластины? Ответ на этот вопрос дает уравнение (11.10). Согласно этому уравнению фаза меняется линейно по x . Соответствующий коэффициент пропорциональности определяется не из самого уравнения, а из условия минимальности термодинамического потенциала, вычисленного с учетом полученного решения. Естественно, что минимальной энергии будет отвечать минимальная скорость изменения фазы, т.е. в нашем случае $d\varphi/dx = (\varphi_1 - \varphi_0)/L$. Итак, мы выяснили, что “доменная

стенка" в случае несоразмерной фазы имеет ширину, равную ширине образца. Можно сказать также, что ширина доменной стенки бесконечна, поскольку обычно, без специальной оговорки, рассматриваются бесконечные образцы. Вычислим теперь поверхностную энергию стенки так, как мы это делали для обычной доменной стенки в гл. 10, т. е. вычислим разность термодинамических потенциалов неоднородного и однородного состояний, приходящуюся на единицу поверхности (в нашем случае — пластины). Эта разница будет равна $(\delta/2) [\rho_0^2 (\varphi_1 - \varphi_0)^2 / L^2] L \sim 1/L$.

Мы видим, что при $L \rightarrow \infty$ то, что соответствует поверхностной энергии стенки, обращается в нуль.

Вспомним еще об одной знакомой нам характеристике доменной структуры в дискретно вырожденных системах: числе стенок различных видов. Оно равно числу различных пар граничащих доменов, т. е. определяется числом энергетически эквивалентных равновесных состояний идеального кристалла. В непрерывно вырожденной системе это число бесконечно, т. е. то, что является аналогом числа стенок различных видов, равно бесконечности.

Итак, в ответ на вопрос о доменной структуре несоразмерной фазы, мы должны были бы ответить, что в ней имеется бесконечное многообразие доменных стенок бесконечной ширины и бесконечно малой энергии*). Естественно, что в этих условиях само понятие о доменной структуре становится беспредметным. Если в макроскопически неоднородной структуре кристалла, находящегося в фазе с дискретным вырождением, можно выделить области кристалла, соответствующие доменам разного типа, то о кристалле в несоразмерной фазе ничего подобного сказать нельзя и приходится выяснять функцию $\varphi(r)$, которая многозначна, так как фаза определена с точностью до 2π (пространственно-неоднородной может быть, конечно, и амплитуда ρ , но поскольку радиус корреляции амплитуды — "нормальная" величина, т. е. того же порядка, что ширина доменной стенки в дискретно вырожденных системах, то говоря о макроскопических неоднородностях, можно иметь в виду только фазу φ).

Отметим также аналогию этой ситуации с той, которая возникает в теории механических свойств кристаллов с учетом дислокаций. Отклонение структуры кристалла от идеальной там можно описать, задавая смещение каждой точки относительно ее положения в идеальной структуре — функцию $u(r)$. Эта функция неоднозначна, так как смещение на постоянную решетки переводит структуру саму в себя. Отражением этой неоднозначности и является существование дислокаций. Нечто подобное должно быть и в несоразмерной фазе. У нас нет возможности углубляться здесь в этот вопрос, но отсюда можно сделать вывод о сложности

*) Напомним, что мы рассматриваем здесь несоразмерную фазу, в которой возможна замороженная волна смещений только вдоль одного из направлений. Если таких направлений несколько, может случиться, что в разных областях кристалла "замерзают" волны разных направлений. Такие области можно, конечно, называть доменами несоразмерной фазы, но смысл этого термина будет другим, чем в приведенных здесь рассуждениях.

проблем, относящихся к несоизмерной фазе: известно, какое множество работ посвящено дислокациям в кристаллах.

Обратимся еще раз к сравнению свойств дискретно и непрерывно вырожденных систем. Вспомним, что если переход в дискретно вырожденную фазу является несегнетоэлектрическим и несегнетоэластическим, то доменная структура появляется только из-за неидеальности кристалла или его предыстории, т.е. того, что кристалл еще не пришел в равновесное состояние. Это же, естественно, относится и к тому, что является аналогом доменной структуры для несоизмерной фазы — распределению $\varphi(\mathbf{r})$, с той лишь разницей, что поскольку энергия “доменной стенки” в несоизмерной фазе близка к нулю, эти “стенки” должны появляться с гораздо большей легкостью, чем доменные стенки в обычных фазах. Иначе говоря, если кристалл находится в несоизмерной фазе, его границы, дефекты, внутренние напряжения приводят к гораздо более значительным, чем обычно, искажениям его структуры. Этому утверждению можно придать и более четкую формулировку. В §10.6 мы показали для двукратно вырожденной системы, что введение небольшой концентрации случайно расположенных и случайно ориентированных дефектов типа “случайное поле” не приводит к разбиению кристалла на домены, т.е. к фактической ликвидации несимметричной фазы (разрушению дальнего порядка). Проведем теперь аналогичное рассуждение для вырожденной системы.

Отметим прежде всего, что дефект, изображенный на рис. 10.10, является дефектом типа случайное поле и по отношению к фазе φ . Действительно, изменение энергии кристалла при помещении в него примесного атома зависит от положения “черного” атома. Чем больше этот атом смещен от центра, тем легче примесному атому войти в решетку, т.е. энергетически выгодно, чтобы в точке расположения примесного атома замороженная волна имела бы максимум или минимум. Это означает, что примесный атом фиксирует фазу замороженной волны. Если обозначить “желательную” фазу через φ_0 , то энергию примесного центра можно записать в виде $-h_1 \rho \cos(\varphi - \varphi_0)$. Для примесного атома, расположенного в другой точке, “желательная” фаза будет уже, вообще говоря, другой, поэтому энергию системы примесных атомов следует записать в виде

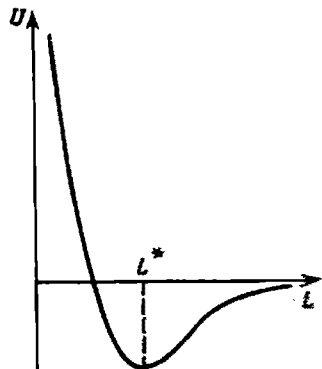


Рис. 11.6. Зависимость полной энергии единицы объема от размера неоднородности параметра решетки

$$\sum_i h_1 \rho \cos [\varphi - \varphi_0(\mathbf{r}_i)].$$

Если примесные атомы расположены случайно, величина $\varphi_0(\mathbf{r})$ также принимает случайные значения.

Представим теперь, что мы уменьшили величину h_1 до нуля (“выключили” дефекты), в результате чего несоразмерная фаза стала однородной. Будем теперь постепенно увеличивать h_1 . Если неоднородность несоразмерной фазы при этом возникнет, она на первых порах будет слабой. Предположим, что на длине L фаза изменяется на величину порядка единицы (от π до 2π). Разобьем кристалл на области размером L . Поскольку кристалл стремится к минимальности энергии, в данной области число примесных атомов, для которых $\cos(\varphi - \varphi_0)$ положителен, больше числа атомов, для которых эта величина отрицательна. Разность чисел двух типов дефектов оценивается так же как в §10.6, т. е. по порядку величины она равна $(NL^3)^{1/2}$, где N —концентрация дефектов. Выигрыш энергии (на единицу объема) из-за подстраивания “замороженной волны” под дефекты оценивается как $h_1\rho(NL^3)^{1/2}/L^3 = h_1\rho N^{1/2}L^{-3/2}$. Проигрыш удельной энергии, связанный с неоднородностью φ оценивается, естественно, как $1/2\delta\rho^2(d\varphi/dx)^2 \approx \delta\rho^2(1/L^2)$. Итак, полное изменение энергии на единицу объема при введении дефектов

$$U(L) = -h_1\rho N^{1/2}L^{-3/2} + \delta\rho^2 \frac{1}{L^2}. \quad (11.20)$$

График этой функции представлен на рис. 11.6. Минимум энергии отвечает

$$L = L^* \sim \frac{\rho^2}{h_1^2 N}. \quad (11.21)$$

Таким образом, в отличие от системы с двукратным вырождением при малой концентрации дефектов размер неоднородности (“домена”) является большим (лежит в физической области, см. §10.6), т. е. кристалл действительно становится пространственно неоднородным, разбиваясь на области размером порядка L со случайными значениями фазы φ . Иными словами, в несоразмерной фазе с дефектами рассматриваемого типа отсутствует дальний порядок. Это рассмотрение явно подтверждает наше ожидание, что “доменная структура” несоразмерной фазы возникает гораздо легче, чем в фазе с дискретным вырождением.

11.5. Переход соразмерная— несоразмерная фаза—особый тип фазового перехода

В начале главы отмечалось, что в сегнетоэлектриках несоразмерная фаза наблюдается обычно как промежуточная между симметричной (неполярной) и полярной фазами. Низкотемпературная фаза может быть

и несегнетоэлектрической, а, скажем, сегнетоэластической, или ни той, ни другой, но, как правило, ее структура такова, что она могла бы возникнуть в результате перехода второго рода симметричная — несимметричная (соразмерная) фаза, если бы возникновение несоразмерной фазы не опередило это событие.

Коль скоро несоразмерная фаза является промежуточной, попасть в нее можно двумя способами, понижая и повышая температуру. В §11.2 — 11.4 мы рассматривали переход симметричная — несоразмерная фаза и убедились, что для понимания основных свойств кристалла в окрестности этого перехода достаточно использовать теорию Ландау с должным учетом, конечно, особенностей рассматриваемого случая.

Совсем иная ситуация возникает при рассмотрении перехода соразмерная — несоразмерная фаза, которому посвящен настоящий параграф. Этот переход имеет совсем другую природу, к нему оказываются неприложимыми некоторые из тех понятий и определений, которые мы успешно использовали в предыдущих главах книги. Так, бессодержательным оказывается вопрос, какая физическая величина является параметром порядка этого перехода, если, конечно, термину “параметр порядка” мы не придумаем какое-то новое значение.

Главная особенность перехода соразмерная — несоразмерная фаза заключена в утверждении, что этот переход связан со спонтанным рождением доменных стенок^{*)}. О возможности таких переходов уже шла речь в гл. 1. Здесь мы проведем более детальное обсуждение проблемы.

Итак, повторяя вначале гл. 1, предположим, что при повышении температуры полярной фазы достигается такая температура ($T = T_{ic}$), при которой энергия доменной стенки обращается в нуль (хотя спонтанная поляризация все еще конечна). В §11.6 мы рассмотрим конкретную модель и продемонстрируем такую возможность явно, а пока ограничимся сформулированным предположением, которое ничему не противоречит и поэтому ничто не мешает его сделать. При $T > T_{ic}$ энергия доменной стенки становится отрицательной и кристаллу невыгодно оставаться монодоменным: возникновение доменной стенки понижает его энергию. Могло бы показаться, что чем больше возникает доменных стенок, тем сильнее понизится энергия кристалла. Это, однако, может оказаться неверным: в таком рассуждении не учитывается взаимодействие между стенками. Происхождение этого взаимодействия будет рассмотрено в следующем параграфе, здесь же нам достаточно учесть, что энергия взаимодействия двух стенок экспоненциально убывает при увеличении расстояния между ними. Действительно, стенки действуют друг на друга в той мере, в которой перекрываются “хвосты” неоднородных распределений параметра порядка, соответствующих этим стенкам. Поскольку, как было показано в гл. 10 неоднородность параметра порядка, вызванная стенкой, спадает вдали от стенки по экспоненциальному закону, ясно,

^{*)} В литературе такие доменные стенки, возникают в несоразмерной фазе вблизи фазового перехода в соразмерную фазу и обладающие отрицательной энергией, называют солитонами.

что по такому же закону будет спадать и энергия взаимодействия между стенками.

Предположим, что доменные стенки отталкиваются. Тогда переход со спонтанным образованием доменных стенок при $T = T_{ic}$ будет непрерывным. Действительно, при температуре бесконечно близкой к T_{ic} , (но большей ее) выигрыш энергии за счет образования доменов бесконечно мал и требуется бесконечно малая энергия отталкивания, приходящаяся на одну стенку, чтобы стабилизировать структуру, т.е. расстояние между стенками бесконечно велико. Если же на больших расстояниях стенки притягиваются (на малых расстояниях взаимодействие должно быть все-таки отталкивательным), переход будет скачкообразным. В любом случае при повышении температуры от $T = T_{ic}$ плотность стенок увеличивается и в конце концов расстояние между ними станет сравнимым с их шириной. Теперь уже нельзя провести различия между границей и объемом домена, и распределение параметра порядка приобретает характер замороженной волны (см. рис. 11.3), т.е. мы попадаем в ту область, свойства которой уже обсуждались выше.

Рассмотрим теперь свойства кристалла в окрестности $T = T_{ic}$ предположив, что доменные стенки отталкиваются. Для энергии этого отталкивания, в соответствии со сказанным выше, можно записать:

$$W \approx a_2 \exp(-l/\kappa), \quad (11.22)$$

где l —расстояние между соседними стенками, κ —величина порядка ширины доменной стенки, a_2 — коэффициент, который не должен заметно зависеть от температуры в окрестности $T = T_{ic}$. Для этой окрестности термодинамический потенциал единицы объема можно записать в виде

$$\Phi = a_1 (T_{ic} - T)n + a_2 n \exp\left(-\frac{1}{n\kappa}\right). \quad (11.23)$$

Здесь $n = 1/l$ —число стенок на единицу длины, $a_1(T_{ic} - T)$ поверхностная энергия стенки. Минимизируя выражение (11.23) по n , находим

$$\frac{a_1}{a_2} (T - T_{ic}) = \left(1 + \frac{1}{n\kappa}\right) \exp\left(-\frac{1}{n\kappa}\right). \quad (11.24)$$

Поскольку нас интересует случай, когда $l \gg \kappa$ ($n \rightarrow 0$), можно пренебречь единицей в скобках в правой части (11.24). Логарифмируя затем обе части (11.24), находим

$$\ln \frac{a_1}{a_2} (T - T_{ic}) = -\frac{l}{\kappa} + \ln \frac{l}{\kappa}. \quad (11.25)$$

В нулевом приближении можно пренебречь $\ln \frac{l}{\kappa}$ по сравнению с $\frac{l}{\kappa}$, и в итоге находим для равновесного значения l

$$l_0 = \kappa \ln \frac{a_2/a_1}{T - T_{ic}}. \quad (11.26)$$

Мы видим, что, как и ожидалось, равновесное расстояние между доменными стенками стремится к бесконечности при $T \rightarrow T_{ic}$. Приближенное выражение (11.26) дает правильное представление о температурной зависимости l , но оно недостаточно точно, чтобы найти аномалии термодинамических величин. Действительно, если подставить l из выражения (11.26) в (11.23), мы получим для термодинамического потенциала значение, равное нулю, т.е. в нашем приближении несоизмерная фаза даже при $T > T_{ic}$ оказывается не более энергетически выгодной, чем соразмерная. Этот вывод, конечно, означает только недостаточность нашего приближения. Решим теперь уравнение (11.25) с большей точностью.

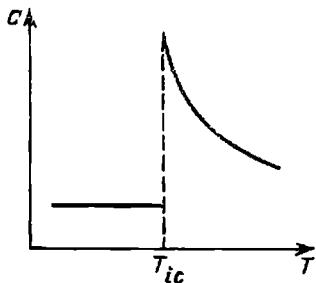


Рис. 11.7. Температурная зависимость теплоемкости несоизмерной фазы вблизи T_{ic}

Положим $l = l_0 + l'$. Пренебрегая l' по сравнению с l_0 под знаком логарифма, получаем

$$l' = \kappa \ln \frac{l_0}{\kappa} = \kappa \ln \ln \frac{a_2/a_1}{T - T_{ic}}. \quad (11.27)$$

Таким образом, уточненное выражение для равновесного l_0 имеет вид

$$l_0 = \kappa \ln \frac{a_2/a_1}{T - T_{ic}} + \kappa \ln \ln \frac{a_2/a_1}{T - T_{ic}} + \dots \quad (11.28)$$

где многоточием обозначены члены, имеющие более слабую температурную зависимость (эти члены могут быть найдены в следующих приближениях). Из (11.24), (11.23) и (11.28) следует, что равновесное значение термодинамического потенциала равно

$$\Phi = \frac{a_2}{\kappa} \exp\left(-\frac{l}{\kappa}\right) = \frac{a_1}{\kappa} (T - T_{ic}) \left[\ln \frac{a_2/a_1}{T - T_{ic}} \right]^{-1} \quad (11.29)$$

Используя формулу (2.6), находим для теплоемкости несоизмерной фазы

$$C \approx \frac{T a_1}{\kappa} \left[\ln \frac{a_2/a_1}{T - T_{ic}} \right]^{-2} \frac{1}{T - T_{ic}}. \quad (11.30)$$

Мы видим, что теплоемкость несоизмерной фазы резко увеличивается при $T \rightarrow T_{ic}$ по закону, близкому к закону Кюри-Вейсса (рис. 11.7).

Рассмотрим теперь случай, когда соразмерная фаза полярна, и при $T = T_{ic}$ меняет знак энергии стенки, разделяющей домены с противоположными направлениями вектора поляризации P_{cp} (заметим, что в полярной фазе несоизмерного сегнетоэлектрика возможны разные домены с одинаковой поляризацией). Несоразмерная фаза будет представлять собой правильную доменную структуру, в которой соседствуют

домены с противоположно направленной поляризацией. Довольно просто показать, что аномалия диэлектрической постоянной при переходе несоразмерная—соразмерная фаза должна быть похожа на рассмотренную выше аномалию теплоемкости. Действительно, смещение доменных стенок при наложении электрического поля происходит тем свободнее, чем дальше эти стенки друг от друга, т.е. чем меньше взаимодействие стенок. Поэтому при приближении (сверху) T к T_{ic} диэлектрическая постоянная кристалла должна увеличиваться.

Проверим эти соображения непосредственным расчетом. Предположим, что при наложении электрического поля E ширина доменов с положительной поляризацией (т.е. направленной вдоль поля) увеличилась на Δl и, соответственно, на эту же величину уменьшилась ширина доменов с отрицательной поляризацией. Изменение термодинамического потенциала происходит за счет той его части, которая отвечает взаимодействию доменных стенок и за счет работы, совершенной электрическим полем. Отнесенное к единице длины это изменение составляет:

$$\Delta \Phi = \frac{a_2}{2l} \left[\exp\left(-\frac{l_0 + \Delta l}{\kappa}\right) + \exp\left(-\frac{l_0 - \Delta l}{\kappa}\right) - 2 \exp\left(-\frac{l_0}{\kappa}\right) \right] - \frac{2 P_{cp} \Delta l E}{2 l_0}. \quad (11.31)$$

Минимизируя выражение (11.31) по Δl , находим

$$\Delta l^* = \frac{2 P_{cp} \kappa^2}{a_2} E \exp\left(\frac{l_0}{\kappa}\right). \quad (11.32)$$

Поляризация, связанная со сдвигом доменных стенок, равна

$$P = \frac{2 P_{cp} \Delta l^*}{2l} = \frac{P_{cp}}{l} \Delta l^* = \frac{P_{cp}^2 \kappa^2}{a_2 l} \exp\left(\frac{l_0}{\kappa}\right) E. \quad (11.33)$$

Используя выражение (11.28) для l_0 , находим

$$\chi = \frac{dP}{dE} = \frac{P_{cp}^2 \kappa}{a_1 (T - T_{ic})} + \dots, \quad (11.34)$$

где многоточием отмечены члены, имеющие более слабую особенность при $T \rightarrow T_{ic}$. Итак, диэлектрическая постоянная несоразмерной фазы стремится к бесконечности при $T \rightarrow T_{ic}$, если переход в соразмерную фазу непрерывен. Отметим, что диэлектрическая постоянная соразмерной фазы не испытывает никакой аномалии—это диэлектрическая постоянная монокристаллического сегнетоэлектрика вдали от точки Кюри. На рис. 11.8 изображены температурная зависимость диэлектрической постоянной и поляризации в области перехода соразмерная—несоразмерная фаза. Обращает на себя внимание, что поляризация меняется скачком, хотя переход непрерывен. Это вполне естественно, поскольку речь, в сущности, идет о переходе из монокристаллического состояния в состояние с правильной доменной структурой, в которой количество доменов с противоположными направлениями поляризации одинаково.

Закончив рассуждения об ожидаемых аномалиях различных величин

при переходе соразмерная—несоразмерная фаза, естественно, казалось бы, сравнить наши результаты с экспериментом. Можно, однако, сразу сказать, что эксперимент будет заметно расходиться с теорией. Действительно, то, что до сих пор рассматривалось—это, по существу, температурная эволюция равновесной доменной структуры. Однако в экспериментальных условиях доменная структура практически никогда не бывает равновесной, иначе говоря, время релаксации доменной структуры к равновесию чрезвычайно велико.

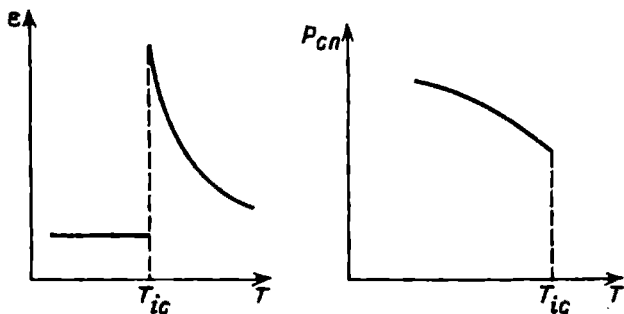


Рис. 11.8. Температурная зависимость диэлектрической постоянной и спонтанной поляризации в области фазового перехода несоразмерная—соразмерная фаза

Рассмотрим, например, кристалл с одной доменной стенкой, энергия которой положительна. Кристаллу выгодно “избавиться” от этой стенки, т. е. можно не сомневаться, что в конце концов стенка покинет кристалл. Однако как она может это сделать? Какие силы двигают стенку? Здесь можно представить себе несколько возможностей. Одна из них—граница кристалла устроена таким образом, что она притягивает к себе стенку. Естественно, что стенка сильнее притягивается к той границе, к которой она ближе, она подойдет к этой границе и исчезнет. Однако сила взаимодействия стенки и границы спадает экспоненциально, как функция расстояния между ними, иначе говоря, в кристалле макроскопических размеров со стенкой где-то посередине кристалла эта сила будет крайне мала. Кроме того, стенка при своем движении под действием этой ничтожной силы должна будет преодолевать барьеры, связанные с наличием дефектов и с дискретностью кристаллической решетки. Конечно, при $T \neq 0$ стенка в конце концов преодолеет эти барьеры благодаря тепловому движению термоактивационным образом, но случится это очень и очень нескоро.

Обратимся теперь к несоразмерной фазе и начнем с зависимости от температуры плотности доменных стенок n . Пусть перед началом эксперимента кристалл находился столь долгое время при фиксированной температуре, что плотность доменных стенок приняла равновесное значение. Начнем охлаждать кристалл. Равновесная плотность стенок при этом уменьшается, т. е. с точки зрения энергетической выгоды часть

доменных стенок должна уйти из кристалла, а остальные—раздвинуться. Однако поскольку все эти перемещения, а возможно, и исчезновения стенок на границе кристалла, связаны с преодолением энергетических барьеров, их скорость будет весьма малой, пока разность между равновесной и фактической плотностью доменных стенок не станет достаточно

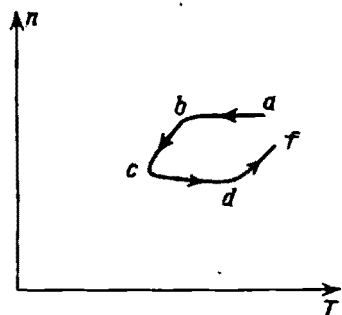


Рис. 11.9. Температурная зависимость плотности доменных стенок в реальном кристалле с несоизмерной фазой

большой. Иначе говоря, при охлаждении кристалла мы вначале не будем отмечать изменения плотности доменных стенок и только затем, при достижении определенного переохлаждения, их плотность начнет заметно меняться. Конечно, это переохлаждение зависит от скорости изменения температуры, а также от качества кристалла: чем больше дефектов, тем больше будет препятствий для любых перестроек доменной структуры. Итак, при охлаждении зависимость $n(T)$ в нашем эксперименте будет изображаться чем-то вроде кривой abc на рис. 11.9, где точка b отмечает начало “заметных” изменений доменной структуры.

Представим себе, что, достигнув точки c , мы прекратили охлаждение и стали нагревать кристалл, т.е. увеличивать равновесное значение плотности доменных стенок. Вначале это увеличение приведет лишь к уменьшению переохлаждения, которое имело место, когда мы оказались в точке c , т.е. новые стенки заведомо не рождаются. Не происходит это и сразу же после того, как кристалл нагреется выше температуры, при которой плотность доменных стенок, существующая в кристалле, достигнувшем точки c , является равновесной, т.е. когда переохлаждение сменится перегревом. В этих условиях выгодно, чтобы зарождались новые стенки; ясно, однако, что имеется барьер для зарождения, причем зарождается не вся стенка (или их группа) сразу, а сначала небольшой участок (или группа участков), который затем вырастает и образует полноценную стенку. Ясно также, что и этот этап образования стенки связан с преодолением барьеров. Итак, сразу после перехода от охлаждения к нагреву новые доменные стенки не появляются и нужно достичь определенного перегрева, чтобы их плотность начала заметно меняться. Иначе говоря, зависимость $n(T)$ при нагревании будет изображена кривой типа cdf на рис. 11.9. Таким образом, экспериментально в зависимости $n(T)$ в несоизмерной фазе наблюдается гистерезис.

Естественно, что гистерезис будет наблюдаться и для других величин и не только в температурных зависимостях. Мы обсудим для примера температурную зависимость диэлектрической постоянной в том случае, когда соразмерная фаза—сегнетоэлектрическая. Рассмотрим сначала зависимость $\epsilon(T)$ при охлаждении. Как следует из предыдущих рассуждений, при понижении температуры ϵ увеличивается (поскольку плот-

ность доменных стенок уменьшается), но при достижении температуры T_{ic} диэлектрическая проницаемость остается конечной, так как плотность доменных стенок вовсе не будет равна нулю, как это было бы в равновесии. Остается она конечной и при охлаждении кристалла до $T < T_{ic}$. При дальнейшем охлаждении энергия стенок (которая теперь положительна) все увеличивается и кристалл стремится избавиться от них. Следует ожидать, что при охлаждении до температур, существенно меньших T_{ic} плотность стенок станет очень малой. Какой же вид будет иметь $\epsilon(T)$ при охлаждении в области температур $T < T_{ic}$? Для этого нужно вспомнить обсуждение зависимости $\epsilon(T)$ в несоизмерной фазе. Было выяснено, что увеличение ϵ при $T \rightarrow T_{ic}$ связано с тем, что из-за уменьшения n доменные стенки смещаются все более свободно при приложении поля, т.е. считалось, что единственным фактором, привязывающим стенку к своему месту и создающим “жесткость” относительно смещений стенок, является взаимодействие между ними.

В рамках таких рассуждений изолированную доменную стенку нужно считать абсолютно свободной. Это на первый взгляд ошибочно, поскольку, как уже отмечалось в гл. 10, стенка закрепляется (“пиннингуется”) и дефектами, и периодическим потенциальным рельефом кристаллической решетки. Представление о свободной одиночной стенке правильно для строго статических полей т.е. для случая, когда время, прошедшее от момента включения измерительного поля до момента проведения эксперимента, бесконечно велико. В этом случае у стенки есть время преодолеть любые барьеры и уйти бесконечно далеко от первоначального положения. Однако в реальной жизни статических полей не бывает, т.е. измерительное поле всегда отвечает не равной нулю частоте. Вполне может оказаться и, как правило, оказывается, что за период изменения (или за время включения) поля стенка не успевает преодолеть барьеры, т.е. ее нужно считать закрепленной, естественно, не “намертво”, а как бы прикрепленной некоторой пружиной к первоначальному положению. Действие этой пружины мы будем называть эффектом индивидуального пиннинга.

Вернемся теперь к зависимости $\epsilon(T)$ при охлаждении. Если при попадании в температурную область соразмерной фазы плотность доменных стенок еще не стала столь малой, что взаимодействие между ними все еще более существенно ограничивает их смещение, чем индивидуальный пиннинг, то при охлаждении, т.е. при уменьшении n величина ϵ будет возрастать. Однако когда среднее расстояние между стенками увеличится настолько, что определяющим фактором, мешающим смещениям стенок, является не взаимодействие стенок, а индивидуальный пиннинг, то ϵ будет убывать при понижении температуры, т.е. при уменьшении n .

Представим теперь, что после охлаждения кристалла глубоко в соразмерную фазу температура его увеличивается. Пока кристалл находится в соразмерной фазе, энергия доменных стенок положительна, и у них нет причин для зарождения. Поэтому диэлектрическая постоянная остается практически постоянной и относительно небольшой — это

диэлектрическая постоянная монокристаллического сегнетоэлектрика далеко от точки перехода. В области температур $T > T_{ic}$, где энергия доменной стенки отрицательна, зарождение новых стенок практически не происходит, пока разность $T - T_{ic}$ мала и становится заметным только после достижения некоторого определенного перегрева. С появлением первых стенок диэлектрическая постоянная резко увеличивается, а затем, по мере увеличения их плотности, уменьшается. Экспериментально наблюдаемые зависимости $\epsilon(T)$ вполне согласуются с представленным выше сценарием (см. рис. 11.10).

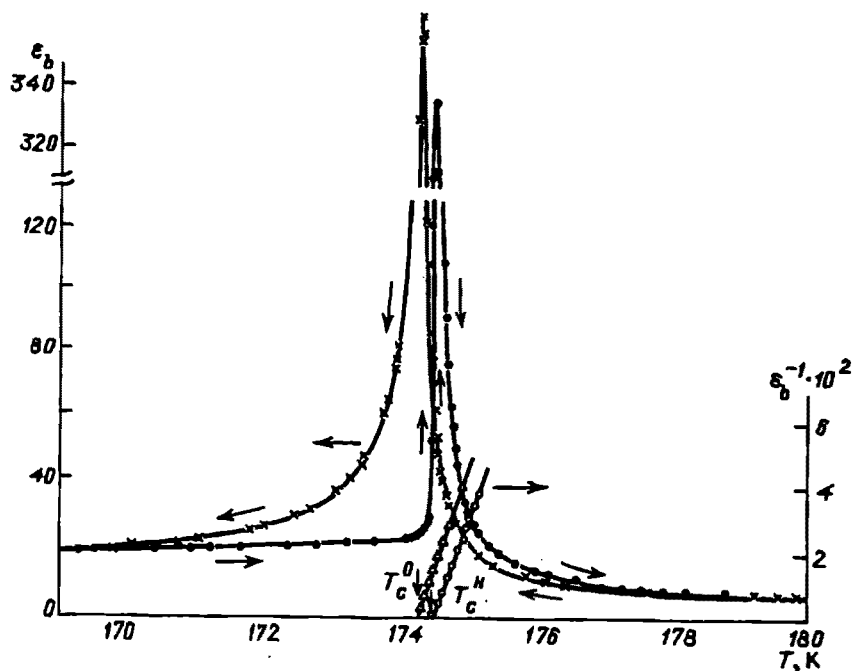


Рис. 11.10. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ в области перехода несоизмерная—соизмерная фаза [16]

Заканчивая этот параграф, обратим еще раз внимание на то, что мы рассматривали все время непрерывный переход несоизмерная—соизмерная фаза, т.е. считали, что доменные стенки, энергия которых меняет знак при $T = T_{ic}$, отталкиваются. В эксперименте же, как правило, переход несоизмерная—соизмерная фаза оказывается скачкообразным, плотность доменных стенок при охлаждении скачком уменьшается, а при нагревании сразу возникает вполне конечная их плотность n .

Это означает, что в большинстве случаев взаимодействие между стенками имеет знакопеременный характер, т.е. существует хотя бы один

интервал значений расстояния между стенками, которому отвечает их притяжение, а не отталкивание.

11.6. Эволюция структуры несоизмерной фазы (общая картина)

Выше мы рассматривали переходы в несоизмерную фазу с двух сторон—со стороны нормальной и со стороны соизмерной фаз. При этом мы обнаружили существенно разные картины: в первом случае—это синусоидальная замороженная волна смещений, во втором—регулярная доменная структура, период которой закономерно меняется с температурой. Легко представить себе качественную картину преобразований одной картины в другую: по мере удаления от температуры перехода из соизмерной фазы ширина доменов уменьшается и становится в конце концов сравнимой с шириной доменной стенки. Такую структуру уже трудно назвать доменной, это “волна” атомных смещений, нечто вроде того, что изображено на рис. 11.3

Из сказанного вытекает необходимость построения теории, в которой можно было бы явно проследить эволюцию структуры несоизмерной фазы и описать оба фазовых перехода (нормальная—несоизмерная фаза и несоизмерная—соизмерная фаза) в рамках единого подхода. Для этого следует рассмотреть термодинамический потенциал Ландау как функцию параметра порядка перехода нормальная—соизмерная фаза (этот переход не наблюдается в действительности, но ничто не мешает рассматривать его параметр). Для температур, соответствующих области существования соизмерной фазы, минимуму термодинамического потенциала должно отвечать пространственно-однородное распределение параметра порядка, а для температур, соответствующих несоизмерной фазе,—пространственно неоднородное распределение, доменная структура, “волна” параметра порядка (еще раз напомним, что речь идет о параметре порядка перехода, который в действительности не реализуется). Поскольку температурная область существования несоизмерной фазы обычно довольно мала, можно надеяться, что всю эволюцию структуры несоизмерной фазы можно будет считать следствием температурной зависимости одного коэффициента термодинамического потенциала.

Преимуществом такой теории будет ее относительная простота, недостатком—то, что такая теория не учитывает одно очень важное обстоятельство. Впрочем, это обстоятельство не учитывалось и в том рассмотрении, которое проводилось до сих пор: мы имеем в виду дискретность структуры кристалла. Практически это уже отмечалось в §11.2. Мы считали, что волновой вектор, образующийся при фазовом переходе “замороженной” волны, отвечает несоизмерной точке, т.е. его отношение к соответствующему вектору обратной решетки ($k_0 a/2\pi$) является иррациональным числом. Мы, правда, тут же выяснили, что k_0 меняется при изменении температуры, а это означает, что он пробегает все значения: и “несоизмерные” (иррациональные значения величины $k_0 a/2\pi$)

и “соразмерные”) (рациональные отношения $(k_0 a / 2\pi)$). Последним обстоятельством (т.е. эффектами соразмерности) мы пренебрегли в §11.2, обещав показать, что вблизи T_i эти эффекты несущественны. Попробуем теперь показать, что это действительно так.

Для этого нужно задаться вопросом: чем будет отличаться от формулы (11.2) то выражение для термодинамического потенциала, в котором в качестве параметра порядка фигурирует $Q(\mathbf{k})$ с соразмерным волновым вектором $\mathbf{k} = (2\pi/a)(m/n)$ (m, n — целые числа)? В то время как (11.2) представляет собой ряд по степеням $Q(\mathbf{k})Q^*(\mathbf{k})$ поскольку это единственный инвариант при несоразмерном $\mathbf{k}$, в нашем случае имеются дополнительные инварианты. Действительно, величина $Q^n(\mathbf{k})$ при преобразовании трансляции $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} + \mathbf{a}$ умножается на $[\exp(i(2\pi/a)(m/n))]^n$ т.е. остается инвариантной. Инвариантом относительно всех преобразований групп симметрии (только такие инварианты и входят в термодинамический потенциал) могут быть $Q^n(\mathbf{k}) + Q^{*n}(\mathbf{k})$, $Q^n(\mathbf{k}) - Q^{*n}(\mathbf{k})$, оба эти выражения и разность их квадратов. Так или иначе, в термодинамическом потенциале появляются члены зависящие не только от ρ , но и от φ , например, $Q^n(\mathbf{k}) + Q^{*n}(\mathbf{k}) = 2\rho^n \cos(n\varphi)$ или $[Q^n(\mathbf{k}) + Q^{*n}(\mathbf{k})]^2 - [Q^n(\mathbf{k}) - Q^{*n}(\mathbf{k})]^2 = 4\rho^{2n} \cos(2n\varphi)$.

Теперь при определении равновесного значения параметра порядка нужно минимизировать термодинамический потенциал не только по ρ , но и по φ . Пусть инвариантной будет величина $\rho^n \cos(n\varphi)$. Тогда в зависимости от знака коэффициента перед этим инвариантом минимуму термодинамического потенциала будет отвечать значение $\cos(n\varphi)$ равное $+1$ или -1 . В любом случае уменьшение термодинамического потенциала, обусловленное рассмотренным “эффектом соразмерности”, пропорционально ρ^n , т.е. $(T - T_i)^{n/2}$ или $(T - T_i)^n$, если инвариантом является только $\rho^{2n} \cos(2n\varphi)$. Напомним, что вклад в термодинамический потенциал членов, учтенных в формуле (11.2) пропорционален $(T - T_i)^2$. Таким образом, если n велико, а $(T - T_i)$ мало, термодинамические потенциалы двух фаз—соразмерной и несоразмерной—с практически совпадающими векторами отличаются очень мало. Сказанное справедливо и в отношении других свойств, например, для колебаний фазы φ . Повторяя рассуждения §11.3, находим, что частота фазона в соразмерной фазе не обращается в нуль для близких к нулю волновых векторов, а остается конечной. Однако эта частота пропорциональна ρ^{n-2} (или ρ^{2n-2}), т.е. очень мала, и при больших n соответствующая мода практически необнаружима в эксперименте.

Обратим, тем не менее, еще раз внимание на одно из сделанных нами только что замечаний. Мы видели, что если сравнить термодинамические потенциалы двух фаз, для которых волновые векторы замороженной волны бесконечно близки друг к другу, но один из волновых векторов—“несоразмерный”, а другой—“соразмерный” (напомним, что в сколь угодно малой окрестности иррационального числа имеется бесконечное количество рациональных чисел), то термодинамический потенциал соразмерной фазы оказывается меньшим, чем несоразмерной.

Из этого вытекает, что волновому вектору “замороженной” волны невыгодно принимать несоразмерные значения: всегда найдется бесконечно близкое к нему, но соразмерное значение. Таким образом, изменяясь с температурой, волновой вектор “замороженной” волны будет “избегать” несоразмерные значения, принимая только соразмерные. Иначе говоря, то, что мы называли несоразмерной фазой,— это фактически последовательность соразмерных фаз, причем последовательность бесконечная, так как каждому рациональному значению $ka/(2\pi)$ отвечает возможная фаза.

Попав в данную соразмерную фазу, кристалл задерживается в ней в некотором температурном интервале. Действительно, представим себе, что мы “выключили” эффекты соразмерности. Тогда волновой вектор замороженной волны k выберет то значение, которое ему диктует формула (11.12). Пусть это значение будет случайно соразмерным, т. е. $ka/2\pi = m/n$. “Включим” теперь соразмерность частично, т. е. будем считать, что коэффициент при члене $\rho^n \cos(n\rho)$ отличен от нуля. Тогда энергия кристалла понизится на некоторую (конечную) величину. Изменим теперь величину σ . Если бы эффекты соразмерности отсутствовали, то и вектор k немедленно изменился бы. А благодаря выигрышу энергии из-за эффектов соразмерности вектор k остается прежним, соразмерным и в том случае, если величина σ уже другая, и с точки зрения термодинамического потенциала (11.12) прежний вектор k уже не выгоден. Конечно, это справедливо лишь до тех пор, пока проигрыш энергии из-за того, что вектор k не самый выгодный, с лихвой компенсируется выигрышем энергии благодаря эффектам соразмерности. Мы сравнивали сейчас энергии (термодинамические потенциалы), отвечающие соразмерному и несоразмерному волновым векторам. Сравним теперь “исходный” соразмерный и другие соразмерные волновые векторы. Может ли быть, что при изменении σ волновому вектору выгодно принять без задержки другое соразмерное значение? На этот вопрос следует ответить отрицательно (точнее, как правило, отрицательно). Действительно, если рассмотреть рациональные числа, очень близкие к данному рациональному числу, они будут, как правило иметь, большие знаменатели, чем исходное число. Поэтому выигрыш энергии благодаря эффектам соразмерности будет для них меньшим.

Мы приходим к выводу, что волновой вектор замороженной волны меняется при изменении температуры чрезвычайно сложным образом. Он принимает только соразмерные значения, задерживаясь на них в конечном температурном интервале. Характеризуя такую зависимость, говорят о “*дьявольской лестнице*”. Этот математический термин обозначает такую зависимость $y(x)$, когда при изменении x величина y остается постоянной в некотором интервале значений для каждого рационального значения y . Из приведенных выше рассуждений вытекает, что волновой вектор k , меняясь при изменении температуры, вовсе не обязательно проходит все ступени дьявольской лестницы, что, конечно, не мешает зависимости $k(T)$ быть вполне дьявольской по своей сложности. Правда,

как уже отмечалось, эти сложности остаются в основном вне пределов точности соответствующих экспериментов. Нужно, тем не менее, помнить о них: возможность соприкоснуться с ними вовсе не исключена.

Внимательный читатель, вероятно, уже отметил, что обсуждая эффекты соразмерности, мы делали неявно одно предположение: считали, что замороженная волна синусоидальна. Фактически это, конечно, не так: эффекты соразмерности меняют не только энергию замороженной волны, но и ее форму. Более того, мы уже встречались с несинусоидальной замороженной волной: именно такой является доменная структура, которую мы обсуждали в §11.5, считая кристалл сплошной средой. Учтем теперь и в этой картине эффекты соразмерности (дискретности кристаллической решетки). Для этого рассмотрим сначала изолированную доменную стенку. Если бы кристалл был сплошной средой, энергия этой стенки не зависела бы от ее положения. Однако в действительности эта энергия будет разной в зависимости от того, находится ли середина стенки (в простейшем случае—точка, где в приближении сплошной среды параметр порядка обращается в нуль (см. рис. 10.1), посередине между атомными слоями или совпадает с атомным слоем. Одно из этих положений должно отвечать минимуму энергии. Это означает, что стенка может изменять свое положение не непрерывно, а скачками—не менее, чем на длину элементарной трансляции вдоль направления, перпендикулярного к стенке. Это означает также, что сверхрешетка доменных стенок при прочих равных условиях стремится образовать соразмерную структуру с периодом, кратным упоминавшейся трансляции. “При прочих равных условиях” означает фактически: если такое расположение будет выгодным с точки зрения энергии взаимодействия стенок. Пусть при некоторой температуре это действительно так. Изменим теперь слегка температуру. Взаимодействие стенок изменится и, соответственно, изменится и оптимальное расстояние между стенками, которое уже не будет более кратным элементарной трансляции. Как же расположить стенки, чтобы достичь минимума энергии? Расположить их на расстоянии, наиболее выгодном с точки зрения энергии взаимодействия—значит, вывести их из соразмерных положений, что означает большой проигрыш энергии. Есть другой выход: изменить расстояние (на элементарную трансляцию), скажем, между каждой миллионной и миллион плюс первой стенками. Тогда среднее расстояние несколько изменится, и новая конфигурация будет, возможно, энергетически более выгодной, чем прежняя. Чтобы ответить на вопросы, как и какие именно расстояния менять, нужно учесть не только взаимодействие ближайших стенок, (что мы делали в §11.5), но и взаимодействия очень далеких друг от друга стенок. Очевидно, что эти взаимодействия очень малы, как и сопутствующие эффекты вряд ли доступны экспериментальному наблюдению. Добавим еще, что мы везде думали о минимуме неполного термодинамического потенциала, описывающего распределение смещений в “замороженной волне” и пренебрегли тепловыми флуктуациями, эффектами хаотичности в расположении доменных стенок. Могло бы, в принципе, оказаться,

что системе невыгодно поддерживать дальний порядок в расположении доменных стенок, т.е. равновесному состоянию системы отвечает случайное их расположение. К таким выводам приходят некоторые авторы, говоря о “хаотической фазе” вблизи $T = T_{ic}$. Главное же, с точки зрения экспериментатора, это то, что мы обсуждали здесь равновесные конфигурации системы и видели, что переход между ними (например, при изменении температуры) чрезвычайно труден. Скажем, чтобы изменить расстояния между редкими парами стенок, оставив остальные расстояния неизменными, мы должны сдвинуть все стенки! Иначе говоря, в эксперименте мы будем реально иметь дело с неравновесными состояниями, время релаксации которых к равновесию чрезвычайно велико. В целом, ситуация достаточно сложная, и это заставляет по другому взглянуть на теорию, использующую приближение сплошной среды. Ее приближенный характер представляется уже не недостатком, а достоинством. Нужно только не забывать, что теория описывает равновесные состояния, которые в эксперименте могут оказаться трудно достижимыми. Отметим, что если в эксперименте явно наблюдаются эффекты неравновесности (например, гистерезис), это вовсе не означает, что для объяснения эксперимента нужно учитывать именно дискретность кристалла. Как уже отмечалось выше, задержки с установлением равновесия неизбежны при наличии в кристалле дефектов. Так что неполное соответствие теории эксперименту, использующей представление об идеальном кристалле как об однородной сплошной среде, может быть связано, в основном, не с тем, что кристалл на самом деле дискретен, а с тем, что он, как правило, далеко не идеален.

11.7. Эволюция структуры несоразмерной фазы (континуальное приближение)

Мы начнем с первого из рассмотренных в § 11.1 случаев перехода в несоразмерную фазу когда положение минимума на мягкой оптической ветви не обусловлено симметрией (см. рис. 11.3, 11.4). Будем считать, что соразмерной фазой здесь является фаза, в которой смещение атомов, изображенных темными кружочками, одинаково во всех элементарных ячейках. Обозначим это смещение η . Теперь нам нужно записать термодинамический потенциал как функцию η с учетом пространственно-неоднородных состояний. По существу, мы уже получали такого рода выражение—это формула (6.8). Как следует из гл. 6, η_k —нормальные координаты, отвечающие окрестности минимума мягкой ветви, при этом $|k|$ —расстояние до минимума, а величина $A + \delta k^2$ пропорциональна квадрату оптической частоты колебаний. Для того чтобы описать интересующий нас случай, соответствующий рис. 11.4, нужно, очевидно, изменить характер температурной зависимости коэффициента при $\eta_k \eta_{-k}$, например, положить, что этот коэффициент равен $A + \delta k^2 + g k^4$. Таким образом, выражение (6.8) примет вид

$$\Phi(p, T, \eta_{\mathbf{k}}) = \varphi_0 v + \frac{v}{2} \sum_{\mathbf{k}} (A + \delta k^2 + g k^4) \eta_{\mathbf{k}} \eta_{-\mathbf{k}} + \frac{v\beta}{4} \sum_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4 = 0} \eta_{\mathbf{k}_1} \eta_{\mathbf{k}_2} \eta_{\mathbf{k}_3} \eta_{\mathbf{k}_4}, \quad (11.35)$$

где теперь, как видно из рис. 11.4, коэффициент $\delta < 0$. Если минимум функции $\omega^2(\mathbf{k})$ лежит достаточно близко к точке $\mathbf{k} = 0$, уравнение $\omega^2 = A + \delta k^2 + g k^4$ достаточно точно описывает ход функции $\omega^2(\mathbf{k})$, причем минимум ее отвечает значению

$$k_0^2 = -\delta/2g \quad (11.36)$$

и равен

$$A - \delta^2/4g = A - \alpha_0. \quad (11.37)$$

Именно эта величина обращается в нуль в точке фазового перехода из симметричной в несоразмерную фазу, т. е. при $T = T_i$. Мы будем предполагать, как и ранее, что в (11.35) $A = \alpha(T - T_K)$, а остальные коэффициенты от температуры не зависят; отметим, что из факта существования фазового перехода следует лишь, что выражение (11.37) обращается в нуль в точке перехода, и, конечно, совершенно не ясно, происходит ли это за счет температурной зависимости A или δ и g . Естественно, что T_K уже не имеет теперь смысла температуры фазового перехода. Таким образом, наше предположение означает нечто большее, чем допущения, которые обычно делаются в теории Ландау. Соответственно за ее рамки будут выходить и некоторые результаты; однако, как будет видно ниже, они согласуются с экспериментальными данными, например, по кристаллам NaNO_2 . Наше предположение означает фактически, что оптическая ветвь на рис. 11.4 опускается при $T \rightarrow T_i$ как целое (по крайней мере в области небольших k); она касается оси волновых векторов при

$$T_i - T_K = \delta^2/(4g\alpha). \quad (11.38)$$

Чтобы определить, какая из нормальных координат $\eta_{\mathbf{k}}$ является параметром порядка, подсчитаем термодинамический потенциал, отвечающий некоторой замерзшей волне с волновым вектором $\mathbf{q}$

$$\eta(\mathbf{r}) = \eta_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} + \eta_{-\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}. \quad (11.39)$$

Для этого в первую очередь необходимо определить, сколько слагаемых в каждой сумме, фигурирующей в (11.35), содержит лишь $\eta_{\mathbf{q}}$ и $\eta_{-\mathbf{q}}$. Очевидно, что в первой сумме таких членов всего два, и они отвечают значениям $\mathbf{k} = \mathbf{q}$ и $-\mathbf{q}$. Что касается второй суммы, то она представляет собой фурье-представление величины $(\beta/4) \int \eta^4 d\mathbf{r}$; поэтому целесообразно возвести в четвертую степень обе части равенства (11.39) и подсчитать коэффициент при $(\eta_{\mathbf{q}} \eta_{-\mathbf{q}})^2$. В результате имеем

$$\Phi(\eta_{\mathbf{q}} \eta_{-\mathbf{q}}) = \Phi_0 + (A + \delta q^2 + g q^4) \eta_{\mathbf{q}} \eta_{-\mathbf{q}} + \frac{3\beta}{2} (\eta_{\mathbf{q}} \eta_{-\mathbf{q}})^2. \quad (11.40)$$

Найдем теперь значение амплитуды замерзшей волны, отвечающее минимуму термодинамического потенциала. Из (11.40) получаем

$$\eta_q \eta_{-q} = -A(q)/(3\beta) \quad \text{при} \quad A(q) < 0, \quad (11.41)$$

где $A(q) = A + \delta q^2 + gq^4$. Подставляя (11.41) в (11.40), имеем для термодинамического потенциала несоразмерной фазы

$$\Phi = \Phi_0 - A^2(q)/(6\beta), \quad (11.42)$$

откуда видно, что энергетически выгодно замерзание такой волны смещений, которая отвечает наибольшему по модулю отрицательному значению $A(q)$, т. е. минимуму этой функции. Как мы уже показывали, в точке минимума $q = k_0$ (см. (11.36)), т. е. в использованном приближении равновесное значение η_q (обозначим его через η_q^0) дается выражением

$$\eta_q^0 \eta_{-q}^0 = A(T - T_i)/(3\beta), \quad (11.43)$$

а термодинамический потенциал несоразмерной фазы можно записать в виде

$$\Phi = \Phi_0 - \alpha^2(T - T_i)^2/(6\beta). \quad (11.44)$$

Сравним это выражение с выражением для термодинамического потенциала соразмерной (полярной) фазы, которое легко получить, подставив в неполный термодинамический потенциал Ландау равновесное значение параметра порядка. Как следует из гл. 2,

$$\eta_0^2 = -\alpha(T - T_K)/\beta, \quad (11.45)$$

$$\Phi = \Phi_0 - \alpha^2(T - T_K)^2/(4\beta). \quad (11.46)$$

Графики температурных зависимостей (11.44) и (11.46) представлены на рис. 11.11. Видно, что при некоторой температуре эти графики пересекаются, и термодинамический потенциал соразмерной фазы делается меньше термодинамического потенциала несоразмерной фазы. Таким образом, согласно нашим результатам, при $T = T_{ic}$ происходит переход I рода из несоразмерной в соразмерную фазу (см. рис. 11.1), а температура перехода определяется условием

$$\frac{1}{6}(T_{ic} - T_i)^2 = \frac{1}{4}(T_{ic} - T_K)^2. \quad (11.47)$$

Естественно, что эта формула является приближенной, как и все проведенное рассмотрение.

Наше приближение состояло в переходе от (11.35) к (11.40), т. е. в предположении возможности такого решения уравнений, определяющих минимум термодинамического потенциала, для которого равны нулю все фурье-компоненты параметра порядка, кроме одной. Покажем, что это предположение действительно является приближением, т. е. возникают и другие фурье-компоненты. Действительно, в термодинамическом потенциале (11.35) во второй сумме имеются, например, члены типа $\eta_{3q} \eta_{-q} \eta_{-q} \eta_{-q} = \eta_{3q} \eta_{-q}^3$. Если удержать в выражении (11.35) существенные члены, содержащие η_{3q} ,

$$A(3q)\eta_{3q}\eta_{-3q} + \beta(\eta_{3q}\eta_{-q}^3 + \eta_{-3q}\eta_q^3), \quad (11.48)$$

и проминизировать термодинамический потенциал по η_{3q} , η_{-3q} , мы найдем, что

$$\eta_{3q}^0 = -\beta\eta_q^3/A(3q). \quad (11.49)$$

Из (11.43) следует, что $\eta_{3q}^0 \sim (T - T_i)^{3/2}$ и $\eta_{3q}^0/\eta_q^0 \sim (T - T_i)$. Видно, что

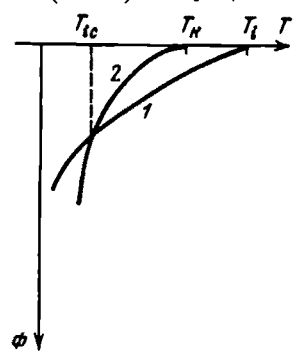


Рис. 11.11. Температурная зависимость термодинамических потенциалов: 1—несоразмерной и 2—соразмерной фаз

учитывать вклады в термодинамический потенциал “высших гармоник”. Так, учитывая (11.48) и (11.49), имеем

$$\Phi = \Phi_0 - \frac{1}{6\beta}A^2(q) + \frac{1}{216\beta} \frac{A^3(q)}{A(3q)}. \quad (11.50)$$

Реализующаяся в несоразмерной фазе структура отвечает значению q , при котором выражение (11.50) минимально. Мы не будем приводить здесь результаты хотя и простой, но громоздкой процедуры минимизации. Обсудим лишь основные ее следствия.

Из этой формулы видно, во-первых, что термодинамический потенциал несоразмерной фазы меньше, чем это следует из (11.44). Это вполне естественно. Наше первое приближение состояло в том, что мы минимизировали потенциал только по одной фурье-компоненте параметра порядка, запретив меняться остальным. Теперь мы ослабили наш запрет, допустив изменения и η_{3q} . Естественно, что это обеспечит системе дополнительные возможности в достижении состояния с наименьшим термодинамическим потенциалом. Подчеркнем, что достаточно далеко от T_i дополнительный вклад становится заметным, и в результате кривые для термодинамического потенциала двух фаз будут расположены вблизи точки пересечения ближе друг к другу. Учет более высоких гармоник будет только увеличивать эту близость. Какой будет ситуация для точного решения, учитывающего сколь угодно высокие гармоники, мы, строго говоря, не знаем. Есть, однако, основания ожидать (учитывая, в частности,

другие фурье-компоненты возникают, но, по крайней мере, вблизи T_i амплитуда “третьей гармоники” гораздо меньше амплитуды “основного тона” несоразмерной структуры. Это тем более справедливо по отношению к еще более высоким гармоникам, которые также появляются в несоразмерной фазе. Например, благодаря наличию в (11.35) члена типа $\eta_{5q}\eta_{-3q}\eta_{-q}^2$, отлична от нуля величина η_{5q}^0 , причем, как легко видеть, $\eta_{5q} \sim (T - T_i)^{5/2}$.

Мы приходим к выводу, что формула (11.44) является достаточно точной только при малых величинах $T - T_i$; при увеличении $T - T_i$ необходимо

результаты численных расчетов), что для рассмотренной нами континуальной модели переход в несоразмерную фазу является переходом I рода.

Будем теперь считать, что появление несоразмерной фазы связано с неустойчивостью при $q = k_0$ в полярной оптической ветви (см. рис. 11.4), т.е. $\eta \sim P$. Определим температурную зависимость диэлектрической постоянной в области $T \approx T_i$. В соответствии со сказанным в § 11.2 температурная зависимость диэлектрической постоянной должна испытывать излом при $T = T_i$.

Убедимся, что это действительно так. Для этого в выражение для неполного термодинамического потенциала подставим $\eta(\mathbf{r}) = \eta_{q=0} + \eta_q e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} + \eta_{-q} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}$ и добавим член $-a\eta_{q=0}E$. В результате получаем

$$\Phi(\eta_{q=0}, \eta_q, \eta_{-q}, E) = (A(q) + 3\beta\eta_{q=0}^2)\eta_q\eta_{-q} + \frac{3}{2}\beta(\eta_q\eta_{-q})^2 + \frac{1}{2}A\eta_{q=0}^2 - a\eta_{q=0}E. \quad (11.51)$$

В симметричной фазе $\eta_q = \eta_{-q} = 0$ и

$$\Phi = \frac{1}{2}A\eta_{q=0}^2 - a\eta_{q=0}E. \quad (11.52)$$

Для несимметричной фазы нужно подставить в (11.51) выражения (11.41) с заменой $A(q)$ на $A(q) + 3\beta\eta_{q=0}^2$. В результате получим

$$\Phi = \frac{1}{2}[A - 2(A - \alpha_0)]\eta_{q=0}^2 - a\eta_{q=0}E. \quad (11.53)$$

Из (11.52), (11.53) и результатов гл. 3 следует, что вблизи T_i диэлектрическая проницаемость меняется по закону Кюри-Вейсса с одинаковыми постоянными Кюри в обеих фазах, причем при $T = T_i$ она конечна и непрерывна. Таким образом, как и ожидалось, зависимость $\epsilon(T)$ испытывает излом при $T = T_i$ (рис. 11.12). Но наша модель дала нам нечто большее, чем просто наличие излома: мы получили вывод о законе Кюри-Вейсса и о равенстве постоянных Кюри для $T > T_i$ и $T < T_i$.

В принципе в нашей модели заложено поведение $\epsilon(T)$ и в окрестности температуры перехода в соразмерную фазу. Однако для этой области простое рассмотрение, учитывающее только синусоидальное распределение величины η , не дает полного согласия с экспериментом, который показывает острый максимум ϵ при $T = T_i$ (кривая на рис. 1.22а). Причина расхождения может состоять в принципе как в неточности теории (отсутствие должного учета всех высших гармоник), так и в том, что наша модель недостаточно реалистична. У нас нет возможности, однако, углубляться в этот вопрос.

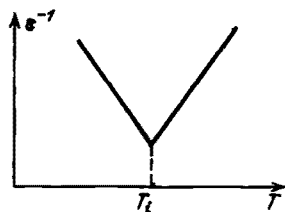


Рис. 11.12. Температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости ϵ^{-1} вблизи точки перехода T_i из симметричной в несоразмерную фазу

Мы обратимся теперь ко второму случаю, рассмотренному в § 11.1, когда мягкая колебательная ветвь вырождена. Для наглядности обсудим конкретный (хотя и не отвечающий ни одному из известных экспериментов) пример. Рассмотрим собственный сегнетоэлектрический переход с возникновением спонтанной поляризации в плоскости xu , перпендикулярной оси четвертого порядка z . Параметр такого перехода — двухкомпонентный, его компоненты η_1 и η_2 преобразуются как x - и y -компоненты вектора (который можно, конечно, считать вектором поляризации (P_x, P_y)). Трансформационные свойства параметра порядка и некоторых его комбинаций показаны в табл. 11.1.

Таблица 11.1

1	4	2	4^{-1}
P_x	P_y	$-P_x$	$-P_y$
P_y	$-P_x$	$-P_y$	P_x
$P_x^2 - P_y^2$	$-P_x^2 + P_y^2$	$P_x^2 - P_y^2$	$-P_x^2 + P_y^2$
$P_x P_y$	$-P_x P_y$	$P_x P_y$	$-P_x P_y$
$\frac{dP_x}{dz} P_y - \frac{dP_y}{dz} P_x$	$\frac{dP_x}{dz} P_y - \frac{dP_y}{dz} P_x$	$\frac{dP_x}{dz} P_y - \frac{dP_y}{dz} P_x$	$\frac{dP_x}{dz} P_y - \frac{dP_y}{dz} P_x$

Используя эту таблицу, запишем термодинамический потенциал Ландау для этого случая:

$$\begin{aligned} \Phi(P_x, P_y) = & \Phi_0 + \frac{A}{2}(P_x^2 + P_y^2) + \frac{1}{4}B_1(P_x^2 + P_y^2)^2 + \\ & + 2B_2P_x^2P_y^2 + B_3(P_x^2 - P_y^2)P_xP_y + \\ & + \sigma\left(\frac{\partial P_x}{\partial z}P_y - P_x\frac{\partial P_y}{\partial z}\right) + \frac{\delta}{2}\left[\left(\frac{\partial P_x}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial P_y}{\partial z}\right)^2\right]. \end{aligned} \quad (11.54)$$

Как обычно, положим $A = \alpha(T - T_K)$, а остальные коэффициенты будем пока считать постоянными. Убедимся теперь, что в нашем случае T_K не имеет смысла температуры перехода, так как из-за наличия в термодинамическом потенциале инварианта Лифшица (предпоследний член в правой части (11.54)) фазовый переход второго рода $C_4 \rightarrow C_1$ оказывается невозможным.

Рассмотрим пространственно-неоднородные флуктуации P_x и P_y , считая, что эти величины зависят только от z . Используя, как и в гл. 6, разложение Фурье для неполного термодинамического потенциала, имеем

$$\Phi = \varphi_0 v + \frac{v}{2} \sum_{\mathbf{k}} [(A + \delta k^2)(P_{x,\mathbf{k}}P_{x,-\mathbf{k}} + P_{y,\mathbf{k}}P_{y,-\mathbf{k}}) + 4i\sigma k P_{x,\mathbf{k}}P_{y,-\mathbf{k}}]. \quad (11.55)$$

Для вычисления флуктуаций, отвечающих данной величине $\mathbf{k}$, выделим в сумме в (11.55) два слагаемых, отвечающих значениям $\mathbf{k}$, одинаковым

по значению, но противоположным по знаку:

$$v[(A + \delta k^2)(P_{x,k}P_{x,-k} + P_{y,k}P_{y,-k}) + 4i\sigma k P_{x,k}P_{y,-k} - 4i\sigma k P_{x,-k}P_{y,k}]. \quad (11.56)$$

(k принимает теперь только положительные значения). Введем в рассмотрение, как и в гл. 6, действительные и мнимые части величин $P_{x,k}$, $P_{y,k}$:

$$\begin{aligned} P_{x,k} &= a_k + ib_k, & P_{y,k} &= c_k + id_k, \\ P_{x,-k} &= a_k - ib_k, & P_{y,-k} &= c_k - id_k. \end{aligned}$$

В новых переменных выражение (11.56) принимает вид

$$v[(A + \delta k^2)(a_k^2 + d_k^2 + 4\sigma k a_k d_k) + (A + \delta k^2)(b_k^2 + c_k^2) - 4\sigma k b_k c_k]. \quad (11.57)$$

Можно упростить это выражение, перейдя к новым переменным. Положим

$$a_k = \frac{a'_k + d'_k}{\sqrt{2}}, \quad d_k = \frac{a'_k - d'_k}{\sqrt{2}}. \quad (11.58)$$

Аналогичную замену нужно, конечно, сделать и для b_k , c_k . Тогда вместо (11.56) получаем

$$v\left\{[(A + \delta k^2) - 2\sigma k](d_k'^2 + b_k'^2) + [(A + \delta k^2) + 2\sigma k](a_k'^2 + c_k'^2)\right\}. \quad (11.59)$$

Теперь для вычисления флуктуаций воспользуемся формулами (6.1 а, б). Находим

$$\langle a_k'^2 \rangle = \langle c_k'^2 \rangle = \frac{k_B T}{v(A + \delta k^2 + 2\sigma k)}, \quad (11.60)$$

$$\langle d_k'^2 \rangle = \langle b_k'^2 \rangle = \frac{k_B T}{v(A + \delta k^2 - 2\sigma k)}. \quad (11.61)$$

Если $\sigma > 0$, то флуктуации d'_k и b'_k больше, чем флуктуации a'_k и c'_k . Они имеют наибольшее значение при минимуме знаменателя в (11.61); это значение $k = k_0 = \sigma/\delta$. Видно, что при $A = \sigma^2/(2\delta)$ флуктуации d'_{k_0} и b'_{k_0} обращаются в бесконечность. При меньших значениях A (т. е. меньших значениях $T - T_K$) формула (11.61) делается бессмысленной: заведомо положительная величина — квадратичная флуктуация — согласно этой формуле отрицательна. Это означает фактически, что стало неверным то выражение для термодинамического потенциала (11.55), которое мы использовали для вычисления флуктуаций и в котором предполагалось, что равновесные значения $P_x(z)$ и $P_y(z)$ равны нулю (поэтому и отбрасывались члены более высокого порядка). Иными словами, равновесные значения $P_x(z)$ и $P_y(z)$ больше не равны нулю, т. е. произошел некий фазовый переход при температуре

$$T_i = T_K - \frac{\sigma^2}{2\delta\alpha}. \quad (11.62)$$

В гл. 6 мы видели, что флуктуация параметра порядка становится бесконечной в точке фазового перехода. Мы убедились сейчас в справедливости в обратном в известном смысле утверждении: когда некоторая флуктуация становится бесконечной, фаза достигает предела своей устойчивости. Дальнейшее сколь угодно малое изменение внешних условий приводит к переходу в другую фазу. То изменение структуры, которое при этом имеет место, определяется из анализа термодинамического потенциала, но его можно предсказать и исходя из того, какая именно флуктуация обращается в бесконечность. В гл. 6 это была пространственно-однородная флуктуация η , и изменение структуры при фазовом переходе состояло в возникновении отличного от нуля параметра порядка, одинакового во всех точках пространства. В нашем случае нарастают флуктуации комбинаций фурье-компонент ("амплитуд волн") P_x и P_y , т. е. следует ожидать, что в новой фазе осуществится пространственно-неоднородное распределение P_x и P_y . Другими словами, мы приходим к некой замороженной волне, т. е. к несоразмерной фазе. Иногда эту фазу называют пространственно-неоднородной. Следует, однако, понимать сугубую условность такого названия. Оно явилось результатом описания фазового перехода нормальная—несоразмерная фаза с использованием параметра фазового перехода, который "не смог состояться" из-за наличия в термодинамическом потенциале инварианта Лифшица.

Чтобы определить структуру новой фазы, нужно найти распределение $P_x(z)$, $P_y(z)$, отвечающее минимуму термодинамического потенциала, т. е. нужно найти решения уравнений Эйлера и выбрать из них наиболее подходящее. Для последующего удобно ввести полярные координаты на плоскости P_x , P_y :

$$P_x = P \cos \psi, \quad P_y = P \sin \psi. \quad (11.63)$$

Тогда формула для термодинамического потенциала принимает вид

$$\Phi = \varphi_0 v + \frac{A}{2} P^2 + \frac{\tilde{B}_1}{4} P^4 + \tilde{B}_2 P^4 \sin^2[2(\psi - \psi_0)] - \sigma P^2 \frac{d\psi}{dz} + \frac{1}{2} \delta \left[\left(\frac{dP}{dz} \right)^2 + P^2 \left(\frac{d\psi}{dz} \right)^2 \right], \quad (11.64)$$

где $\tilde{B}_1 = B_1 + B_2 - (B_2^2 + B_3^2)^{1/2}$, $\tilde{B}_2 = \frac{1}{2}(B_2^2 + B_3^2)^{1/2}$, $\psi_0 = \frac{1}{4} \arctg(-B_3/B_2)$. Получить точное решение уравнения Эйлера для этого термодинамического потенциала не удастся, и нам придется ограничиться качественным анализом.

Заметим прежде всего, что при $\tilde{B} = 0$ мы получаем уже рассматривавшийся в § 11.2 термодинамический потенциал. Пользуясь результатами этого параграфа находим ($k_0 = |\sigma|/\delta$)

$$P^2 = \frac{A_0 - A}{B} \sim (T_i - T), \quad \psi = k_0 z. \quad (11.65)$$

Это решение описывает “винтовую” (говорят еще—геликоидальную) “замороженную” волну вектора поляризации с периодом $L = 2\pi/k_0$, т.е. при изменении z вектор поляризации вращается в плоскости равномерно и без изменения своей длины с “угловой скоростью”, равной k_0 . Естественно, что при $\tilde{B}_2 \neq 0$ равномерность вращения нарушится. Оценим, при каких условиях неравномерность становится заметной. Для этого сравним среднее по объему значение членов $\tilde{B}_2 P^4 \sin^2[2(\psi - \psi_0)]$ и $\sigma P^2 \partial\psi/\partial z$ при подстановке туда выражения для ψ из формулы (11.65). Так как среднее значение $\sin^2[2(\psi - \psi_0)]$ равно $1/2$, первый член оценивается как $\frac{1}{2}\tilde{B}_2 P^4$, а второй, естественно, равен $\sigma P^2 k_0 = \sigma^2/(2\delta)P^2$. Мы видим, что речь идет о сравнении $\tilde{B}_2 P^2$ и $\sigma^2/(2\delta)$. Ясно, что вблизи T_i , когда P мало, первым членом можно пренебречь, т.е. “геликоидальное” решение является хорошим приближением.

Что же произойдет, когда $\tilde{B}_2 P^2$ увеличится до $\sigma^2/(2\delta)$? Вращение, конечно, станет неравномерным, но можно надеяться, что длина вектора P останется приблизительно постоянной, если анизотропия мала, т.е. $\tilde{B}_2 \ll \tilde{B}_1$. Вспомним, что мы уже рассматривали такой случай, обсуждая структуру доменной стенки в § 10.3.

Если сравнить формулы (10.21) и (11.64), мы увидим, что они почти одинаковы с точностью до замены ψ на $\psi - \psi_0$ и отсутствия инварианта Лифшица в формуле (10.21). Но если P (или ρ) не меняется в пространстве, ни инвариант Лифшица, ни ψ_0 в уравнении Эйлера не фигурируют, т.е. и в рассматриваемом случае мы имеем уравнение Эйлера (10.23) с заменой ψ на $\psi - \psi_0$. Аналогия с маятником помогает нам просмотреть все решения этого уравнения—это все возможные движения маятника. Из них нужно отобрать такое, которое отвечает минимуму термодинамического потенциала. Оно и дает нам равновесное распределение $\psi(z)$. В этом отборе инвариант Лифшица уже играет важную роль. Как видно из формулы (11.64), если, например, $\sigma > 0$, то выгодно, чтобы величина $d\psi/dz$ была бы положительной, т.е. выгодно такое состояние, чтобы маятник все время вращался бы в одну сторону. Это легко осуществимо вблизи $T = T_i$, поскольку, как видно из уравнения (10.24), “сила тяжести” обращается в нуль при $T = T_i$. Заметим, что слишком быстрым это вращение быть не может, это означало бы увеличение вклада последнего члена в формуле (11.64). По мере отхода от $T = T_i$ в сторону более низких температур “сила тяжести” возрастает и противостоит стремлению маятника вращаться (в силу того, что потенциальная энергия маятника—это пространственно-однородная часть термодинамического потенциала со знаком минус (см. гл. 10), равновесному положению маятника отвечает позиция “вверх ногами”). В конце концов из-за возросшей силы тяжести маятнику станет выгодно остановиться. Это и будет переход в соразмерную фазу. Если сравнить равновесное состояние несоразмерной фазы (маятник все время стоит “вверх ногами”) и состояние, в котором маятник прокручивается один раз (в ту же сторону, что и в несоразмерной фазе) и потом останавливается, то последнее состояние, естественно, окажется энергетически менее

выгодным. Оно отвечает соразмерной фазе с доменной стенкой. Разность энергий (термодинамических потенциалов) этих двух состояний—это энергия стенки. Мы уже вычисляли энергию доменной стенки для случая термодинамического потенциала (10.21). Для случая, отвечающего (11.64), нужно дополнительно учесть вклад члена с инвариантом Лифшица. Для единицы площади стенки тогда имеем

$$\sigma P^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\psi}{dz} dz = \sigma P^2 (\psi(+\infty) - \psi(-\infty)) = \sigma P^2 \frac{\pi}{4}. \quad (11.66)$$

Мы учли здесь, что полный оборот маятника—это изменение ψ от 0 до 2π , и рассмотрели стенку с таким направлением вращения, что вклад инварианта Лифшица отрицателен. Суммарная энергия доменной стенки теперь оценивается как

$$\frac{2\pi}{4} \left(\frac{\delta}{\tilde{B}_2 P^2} \right)^{1/2} \tilde{B}_2 P^4 - \sigma P^2 \frac{\pi}{2}. \quad (11.67)$$

Эта энергия обращается в нуль при

$$P^2 = \frac{\sigma}{\delta \tilde{B}_2}. \quad (11.68)$$

Напомним, что выражение для первого слагаемого в формуле (11.67) было получено не строго, а с помощью оценки. Математически строгий расчет (в предположении постоянства P) приводит к формуле, отличающейся от (11.68) множителем $1/2$. Таким образом, фазовый переход соразмерная-несоразмерная фаза происходит при температуре

$$T_{ic} = T_K - \frac{\sigma^2 \tilde{B}_1}{2\delta \tilde{B}_2 \alpha}. \quad (11.69)$$

При получении этой формулы мы учли, что $\tilde{B}_2 \ll \tilde{B}_1$. Запишем выражение (10.25) для ширины доменной стенки в соразмерной фазе в виде

$$l = \frac{a}{\sqrt{|T - T_K|}}, \quad \text{где} \quad a = \frac{\pi}{2} \left(\frac{\tilde{B}_1}{\tilde{B}_2} \right)^{1/2} \frac{\delta^{1/2}}{\alpha^{1/2}}. \quad (11.70)$$

Используя (11.69) и (11.70), убеждаемся, что

$$k_0^2 a^2 \cdot \frac{2}{\pi} = T_K - T_{ic}. \quad (11.71)$$

Поскольку, как видно из сравнений формул (11.62) и (11.68), $T_K - T_{ic} \gg T_i - T_K$ (если, конечно, выполняется условие малой анизотропии, которое использовалось при всех вычислениях), то $T_i - T_{ic} \approx T_K - T_{ic}$. Таким образом, мы нашли связь между тремя экспериментально измеряемыми величинами: коэффициентом, характеризующим температурную зависимость ширины доменной стенки в несоразмерной фазе, длиной замороженной волны, возникавшей при переходе из нормальной в несоразмерную фазу, и температурным интервалом существования несоразмерной

фазы. Конечно, такая связь получена благодаря определенным упрощениям: мы считали зависящим от температуры только коэффициент A в формуле (11.64). Законность пренебрежения температурной зависимостью остальных коэффициентов заранее не очевидна и должна, в принципе, специально исследоваться. Мы не будем, однако, углубляться в этот вопрос, заметив лишь, что для переходов типа смещения, для которых характерным масштабом температурных зависимостей является $T_{ат}$ (см. гл. 7), пренебрежение температурной зависимостью всех коэффициентов, кроме A , вполне законно, если σ специально мало, т.е. длина замороженной волны гораздо больше постоянной решетки. Для большинства переходов в несоразмерную фазу реализуется именно такая ситуация.

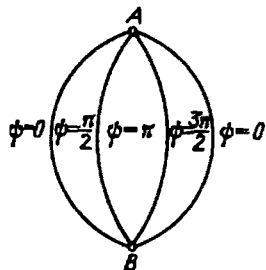


Рис. 11.13. Зародыш несоразмерной фазы для случая, обсуждаемого в тексте

Этим не исчерпываются те результаты нашей модели, которые не вытекают из общих рассмотрений в § 11.2 и 11.5. Мы заключаем, например, что доменные стенки зарождаются в соразмерной фазе “четверками”. Действительно, пусть равновесное состояние соразмерной фазы отвечает, например, $\psi = 0$. Представим теперь, что где-то появился элементарный зародыш несоразмерной фазы. Это не может быть изолированная доменная стенка, поскольку стенка с $d\psi/dz > 0$ разделяет домены с $\psi = 0$ и $\psi = \pi/2$. Изменение ψ от нуля до 2π при $d\psi/dz > 0$ возможно, если имеется последовательность четырех доменных стенок, как это показано на рис. 11.13. Точки A и B являются проекцией на плоскость рисунка дислокационных линий: обход по замкнутому контуру каждой из этих точек приводит к изменению фазы ψ на 2π . Естественно, что в рамках нашей модели мы получим для структуры несоразмерной фазы не только геликоидальную волну (вблизи T_i) и последовательность доменов (вблизи T_{ic}), но и промежуточные между этими крайними случаями пространственные распределения ψ . Мы можем, конечно, и не ограничивать себя условиями математической простоты теории, а, используя современные компьютеры, отказаться от условия малой анизотропии и постоянства P и получать более адекватные действительности теоретические выводы о свойствах несоразмерной фазы.

12. Сегнетоэлектрические жидкие кристаллы

12.1. Основные типы ориентационного упорядочения в жидких кристаллах

В предыдущих главах мы рассматривали явления, связанные с возникновением спонтанной поляризации в кристаллических средах. Основные механизмы, приводящие к сегнетоэлектричеству, были связаны с самопроизвольными смещениями заряженных частиц в элементарных ячейках, либо с перераспределением вероятностей их локализации в определенных позициях. Характерной особенностью таких переходов является изменение симметрии кристалла в группу с особым полярным направлением, причем и исходная, и полярная фазы принадлежат к одной из 32 дискретных кристаллографических групп.

Возникает вопрос: могут ли существовать сегнетоэлектрические свойства в системах, обладающих симметрией одной из предельных групп; другими словами, могут ли существовать жидкие сегнетоэлектрики? Поиск, очевидно, следует вести среди жидкостей, состоящих из полярных, т. е. обладающих постоянным дипольным моментом, молекул. Изотропной жидкости, состоящей из беспорядочно ориентированных полярных молекул, мы можем приписать симметрию сферы—бесконечное число осей бесконечного порядка и столько же плоскостей симметрии, т. е. группу $\infty\infty m$. Вполне возможно, что в отсутствие внешнего электрического поля молекулы жидкости, между которыми существует определенное взаимодействие, при некоторой температуре “выстраиваются” таким образом, что возникает дипольное упорядочение по типу “голова к хвосту”. В результате в жидкости возникнет спонтанная поляризация, и симметрия системы понизится: $\infty\infty m \rightarrow \infty m$.

Однако такая возможность до сих пор не нашла экспериментального подтверждения. Оказывается, что при понижении температуры жидкости кристаллизуются раньше, чем выполняются условия, необходимые для реализации такого фазового перехода; ориентирующего взаимодействия полярных молекул не хватает для преодоления разупорядочивающего воздействия теплового движения. Можно сказать, что в настоящее время не известно ни одного примера фазового перехода в полярных жидкостях, связанных со спонтанным возникновением макроскопической электрической поляризации.

Весьма специфические явления, связанные с необычными типами дипольного упорядочения происходят, однако, в “нетрадиционных” средах—*жидких кристаллах*, веществах, которые по своим физическим свойствам находятся в промежуточном состоянии между жидкостями и

анизотропными кристаллами. Обладая способностью течь, образовывать капли, не оказывая, подобно жидкостям, сопротивления напряжению сдвига, жидкие кристаллы проявляют ярко выраженную анизотропию оптических, электрических, магнитных свойств, которая связана с определенными типами упорядочения молекул.

Жидкие кристаллы принадлежат, как правило, к органическим соединениям, главной особенностью которых является сильно вытянутая форма молекул, связанная, например, с последовательностью бензольных колец как элементами их структуры. Такие вещества при плавлении из обычного кристаллического состояния не сразу переходят в состояние изотропной жидкости; последовательно появляются одна или несколько анизотропных промежуточных фаз (мезофаз), в которых осуществляется специфическая упорядоченность в расположении молекул. Каждая жидкокристаллическая фаза имеет вполне определенную макросимметрию, которая обуславливается как типом упорядочения, так и симметрией самих молекул. Существенным оказывается наличие или отсутствие у последних плоскостей симметрии: молекулы, не содержащие плоскостей симметрии, могут быть "правыми" и "левыми" (рис. 12.1) и называются *хиральными*. Соответственно и точечная макросимметрия жидких кристаллов, состоящих из таких молекул, не содержит плоскостей симметрии.

Некоторые типы ориентационного упорядочения молекул в жидких кристаллах представлены в табл. 12.1, первая строка которой показывает неупорядоченную изотропную жидкость, которая не содержит плоскостей симметрии, если молекулы хиральны: отражение в плоскости переводило бы "правые" молекулы в "левые" и наоборот. В таблице отсутствию таких плоскостей условно соответствует геометрический объект в виде сферы, у которой радиусы вращаются по или против часовой стрелки (если смотреть вдоль радиуса к центру сферы). Такая сфера имеет симметрию ∞/∞ .

Вторая строка соответствует жидким кристаллам, которые характеризуются преимущественной ориентацией длинных осей молекул вдоль одного направления, определяемого единичным вектором директора $\mathbf{n}$. Такие жидкие кристаллы называются *нематическими*; капле нематика, состоящего из нехиральных молекул, можно приписать симметрию покоящегося цилиндра ∞/m , имеется одна ось симметрии бесконечного порядка, совпадающая по направлению с вектором $\mathbf{n}$ которая, однако, не является полярной, поскольку перпендикулярная ей плоскость делает концы этой оси физически эквивалентными. Напротив, в нематическом

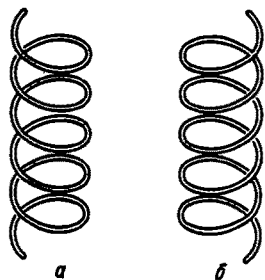
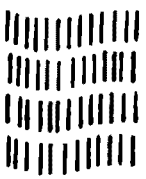
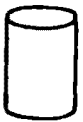
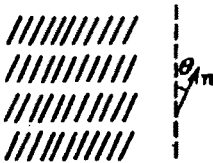


Рис. 12.1. "Правые" (а) и "левые" (б) хиральные молекулы жидкого кристалла (схематическое изображение)

жидком кристалле, состоящем из хиральных молекул, плоскости симметрии отсутствуют и остается лишь бесконечно большое количество осей второго порядка, перпендикулярных оси ∞ (симметрия $\infty/2$). Как видно из таблицы, в нематических жидких кристаллах центры тяжести молекул расположены в пространстве совершенно беспорядочно, а анизотропия возникает за счет преимущественной ориентации осей молекул, т. е. носит исключительно ориентационный характер.

Таблица 12.1.

	Тип упорядочения (a)	Симметрия	
		Нехиральные молекулы (б)	Хиральные молекулы (в)
I		 $\infty \infty m$	 ∞/∞
II		 ∞/m	 $\infty/2$
III		 ∞/m	 $\infty/2$
IV		 $2/m$	 2

В третьей и четвертой строках таблицы представлены жидкие кристаллы, которые называют *сметическими*. Как видно, в этих веществах имеется дополнительное упорядочение в виде слоистого расположения центров масс молекул при сохранении нематического ориентационного порядка; при этом сметические фазы могут отличаться ориентацией век-

тора директора. В смектической A -фазе (смектик A) молекулы в среднем ориентированы перпендикулярно к плоскостям слоев (третья строка таблицы), в то время как в смектической C -фазе (смектик C) вектор директора наклонен по отношению к нормали к плоскостям слоев на некоторый угол θ (четвертая строка таблицы). Следует обратить внимание на следующее важное обстоятельство: смектический C жидкий кристалл, состоящий из хиральных молекул, имеет особенное полярное направление, лежащее в плоскости смектических слоев.

12.2. Условия существования дипольного упорядочения в жидких кристаллах

Анализируя различные варианты дипольного упорядочения в жидких кристаллах, следовало бы обсудить уже упоминавшуюся возможность появления в нематических либо в смектических A -фазах жидких кристаллов однородной электрической поляризации, связанной с дипольными моментами молекул, направленными вдоль их длинных осей. Однако и здесь эта возможность является чисто гипотетической, так как спонтанно поляризованных жидкокристаллических систем с симметрией ∞m до сих пор не обнаружено: даже при наличии у молекул постоянного дипольного момента, в нематической и смектической A -фазе среднее число диполей, направленных "вверх" и "вниз", всегда одинаково, и спонтанная поляризация не возникает.

С точки зрения симметрии это означает, что в результате фазового перехода в нематическое состояние сохраняется плоскость симметрии, перпендикулярная направлению оси ∞ , а параметром фазового перехода с изменением симметрии $\infty\infty m \rightarrow \infty m$ (см. табл. 12.1) будет тензорная величина, характеризующая степень упорядоченности в расположении длинных осей молекул. Отметим, что если молекулы не имеют плоскостей симметрии, т. е. хиральны, образующаяся жидкокристаллическая фаза обладает дополнительно спиральным упорядочением и симметрией $\infty/2$. При этом направление вектора директора $\mathbf{n}$ изменяется в пространстве регулярным образом, так что вдоль оси спирали z $n_x = \cos(q_0 z + \varphi_0)$, $n_y = \sin(q_0 z + \varphi_0)$, $n_z = 0$. Геликоидальные структуры такого типа, периодические вдоль оси z с периодом $L = 2\pi/q_0$, называют холестерическими.

Как уже отмечено выше, с точки зрения возможности дипольного упорядочения в жидкокристаллических системах могут представлять интерес фазовые переходы типа

хиральный смектик A ($C_m A^*$) $\rightarrow$ хиральный смектик C ($C_m C^*$)

с изменением симметрии $\infty/2 \rightarrow 2$. Последняя группа является полярной. Легко понять, что ось ∞ при таком переходе теряется в результате возникающего при некоторой температуре отклонения вектора директора $\mathbf{n}$ от направления, нормального к плоскости смектических слоев.

При этом симметрия жидкого кристалла в $C_m C^*$ -фазе является по-

лярной независимо от наличия или отсутствия у молекул постоянного дипольного момента. Для возникновения спонтанной поляризации вдоль полярной оси 2 необходимо, чтобы молекулы имели поперечный дипольный момент, лежащий в плоскости смектического слоя.

В настоящее время известно около двух десятков органических веществ, обладающих фазовыми переходами указанного типа. Из них

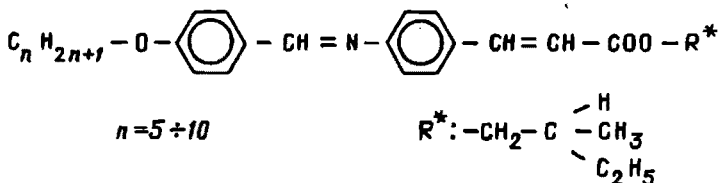


Рис. 12.2. Формульное изображение молекулы сегнетоэлектрического жидкого кристалла DOBAMBC

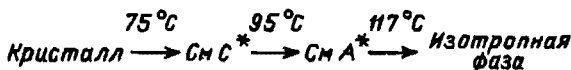


Рис. 12.3. Последовательность фазовых превращений в хиральном жидком кристалле DOBAMBC

наиболее хорошо исследовано соединение с аббревиатурным названием DOBAMBC, молекула которого представлена на рис. 12.2, а последовательность фазовых переходов при охлаждении—на рис. 12.3.

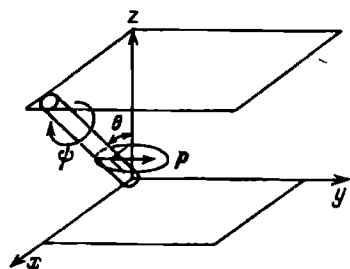


Рис. 12.4. Преимущественная ориентация дипольного момента молекулы хирального СмС* жидкого кристалла в плоскости смектических слоев xy : "почти" свободное вращение вокруг длинной оси с азимутальным углом ψ ; θ — угол наклона молекул в плоскости смектических слоев

Характерна сильно вытянутая форма молекулы, наличие двух бензольных колец, длинного алкильного "хвоста" $C_n H_{2n+1}$ и хиральной группы R^* , устраняющей плоскость симметрии. Поперечный дипольный момент молекулы связан с группами $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}=\text{N}$, CH_3-C и распределен по длине молекулы. Хотя этот момент имеет величину порядка $1D$, в суммарную спонтанную поляризацию жидкого кристалла (для DOBAMBC $P_{\text{сп}} = 10^{-9} \text{ Кл/см}^2$) каждой молекулой вносится не более $0,01 D$. Это означает, что в отличие от смектической А*-фазы, где существует свободное вращение молекул вокруг их длинных осей, в С*-фазе происходит лишь частичное перераспределение вероятности раз-

личных направлений поперечного дипольного момента (рис. 12.4) таким образом, что одна из коротких осей молекулы, вдоль которой направлен

ее дипольный момент, проводит несколько больше времени в азимуте, соответствующем оси смектического слоя.

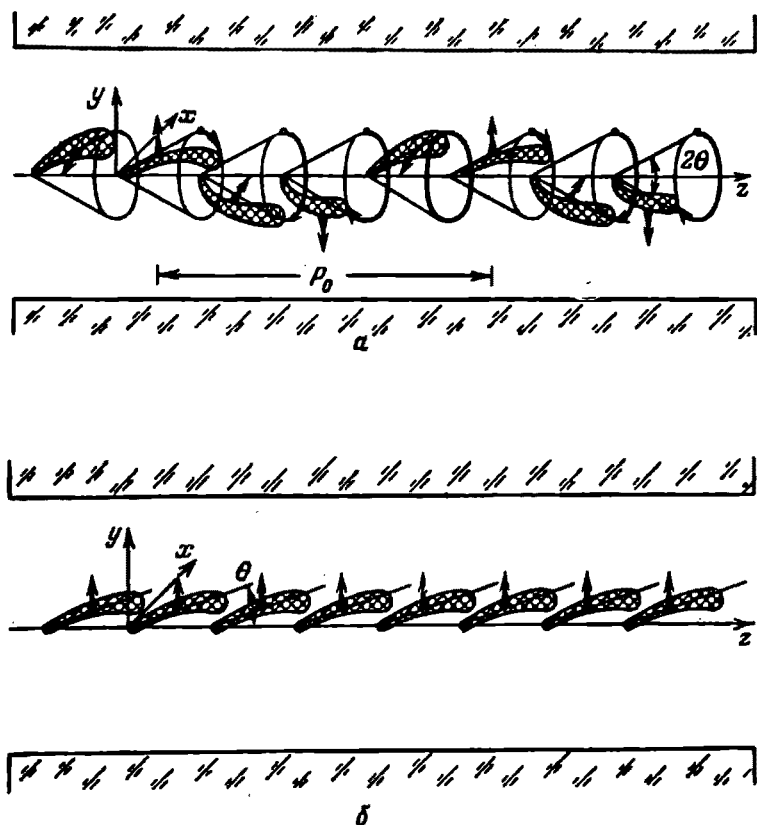


Рис. 12.5. Расположение молекул и их поперечных дипольных моментов в SmC^* -фазе жидкого кристалла (смектические слои параллельны плоскости xy , внутри слоев длинные оси молекул повернуты на угол θ по отношению к нормали и к смектическим слоям): а—случай $E=0$; б—однородная поляризация во внешнем электрическом поле, направленном вдоль плоскости смектических слоев

Следует иметь в виду, что большинство хиральных сегнетоэлектрических смектиков имеют своих нехиральных аналогов, имеющих ту же последовательность фазовых переходов, но не обладающих спонтанной поляризацией в "наклонной" C -фазе; вообще, различие в термодинамических свойствах простых (нехиральных) и сегнетоэлектрических (хиральных) смектиков практически отсутствует. Характерной особенно-

стью дипольного упорядочения в хиральных SmC^* жидких кристаллах является то, что при фазовом переходе $\text{SmA}^* \rightarrow \text{SmC}^*$ электрический момент каждого смектического слоя xu оказывается повернутым на некоторый угол; в результате возникает макроскопическая пространственная спиральная модуляция—*геликоид поляризации*—с некоторым равновесным шагом спирали $p_0 = 5 \div 10$ мкм вдоль оси z (рис. 12.5). В результате средняя по объему поляризация жидкого кристалла оказывается равной нулю, и в этом смысле SmC^* -фаза является аналогом несоразмерной фазы в собственных сегнетоэлектриках (см. гл. 11). Различие заключается лишь в том, что в рассматриваемом случае шаг пространственно-модулированной структуры имеет указанные выше макроскопические значения, и вопрос о кратности или не кратности межслоевого расстояния шагу геликоида не имеет реального смысла.

Таким образом, мы констатируем, что спонтанная поляризация возникает здесь только в пределах каждого смектического слоя; в целом же модулированная несоразмерная фаза имеет симметрию высокотемпературной SmA^* -фазы и макроскопической спонтанной поляризацией не обладает. Поэтому ясно, что SmC^* -фаза жидкого кристалла может быть названа сегнетоэлектрической только условно; некоторым оправданием может служить то обстоятельство, что поляризационный геликоид может быть “раскручен” приложением вдоль плоскостей смектических слоев сравнительно небольшого электрического поля. В результате жидкокристаллический образец переходит в состояние с однородной электрической поляризацией, свойственной сегнетоэлектрикам. В низкочастотных переменных полях зависимость электрической поляризации от электрического поля в SmC^* -фазе имеет вид петли гистерезиса, поскольку “закручивание” геликоида и исчезновение поляризации при уменьшении поля до нуля—сравнительно медленный процесс (рис. 12.6).

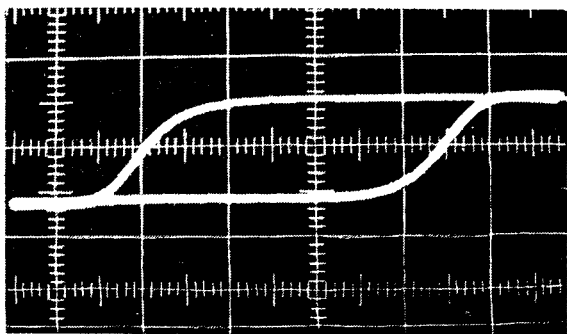


Рис. 12.6. Зависимость поляризации от электрического поля в SmC^* -фазе жидкого кристалла [17]

Фазовые переходы сопровождаются аномалиями диэлектрической проницаемости, к которым мы вернемся после рассмотрения имеющихся в

настоящее время вариантов конкретизации теории фазовых переходов Ландау для описания фазовых переходов типа $СмА^* \rightarrow СмС^*$ в жидких кристаллах.

12.3. Феноменологическая теория фазового перехода $СмА^* \rightarrow СмС^*$

Как уже отмечалось выше, интересующий нас тип фазового превращения сопровождается гипотетическим изменением симметрии $\infty/2 \rightarrow 2$; понижение симметрии в низкотемпературной фазе связано с возникновением наклона молекул в смектических слоях и спонтанной электрической поляризации—в плоскости смектических слоев. Для анализа явлений, связанных с этим типом фазовых переходов II рода может быть использована теория Ландау; параметром такого фазового перехода должна служить физическая величина, трансформационные свойства которой обеспечивают необходимое изменение симметрии. Особенностью рассматриваемой ситуации является то, что симметрия высокотемпературной фазы является непрерывной (предельной), а гипотетическая симметрия низкотемпературной фазы—дискретной. Первая содержит в качестве элементов симметрии повороты на произвольный угол φ вокруг оси бесконечного порядка и повороты на угол π вокруг осей второго порядка, перпендикулярных оси ∞ .

Формально параметром фазового перехода в данном случае может быть двухкомпонентная векторная величина $\mathbf{P} = iP_x + jP_y$, имеющая смысл вектора поляризации, лежащего в плоскости смектического слоя. Из рис. 12.7 видно, что ориентация вектора директора задается углами θ и φ , так что

$$n_1 = \sin \theta \cos \varphi, \quad n_2 = \sin \theta \sin \varphi, \quad n_3 = \cos \theta$$

и $\theta = [\mathbf{k} \times \mathbf{n}]$ (i, j, k —единичные векторы, направленные соответственно вдоль осей x, y, z). Вектор $\mathbf{P}$, так же как и θ , нормален к плоскости, в которой лежат векторы $\mathbf{k}$ и $\mathbf{n}$; его проекции на оси x и y равны:

$$P_x = -P \sin \varphi, \quad P_y = P \cos \varphi. \quad (12.1)$$

Под действием операций симметрии эти величины преобразуются как компоненты вектора директора n_2 и n_1 . Таким же образом преобразуются и квадратичные комбинации компонент вектора директора $n_3 n_2$ и $n_3 n_1$, определяющие его наклон по отношению к нормали к плоскостям смектических слоев, т. е. ориентацию длинных осей молекул.

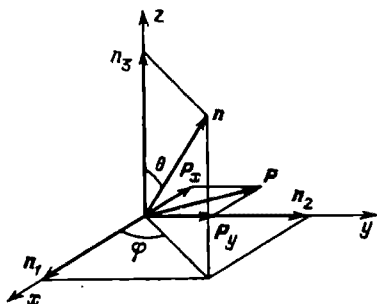


Рис. 12.7. Расположение векторов директора и спонтанной поляризации в $СмС^*$ -жидком кристалле (xy —плоскость смектического слоя)

Итак, согласно логике теории Ландау, параметром фазового перехода $СмА^* \rightarrow СмС^*$ могут служить как величины P_x, P_y , так и

$$\xi_1 = n_3 n_1 = \frac{1}{2} \sin(2\theta) \cos\varphi, \quad (12.2a)$$

$$\xi_2 = n_3 n_2 = \frac{1}{2} \sin(2\theta) \sin\varphi. \quad (12.26)$$

Выше мы, характеризуя симметрию $СмС^*$ -фазы употребили термин "гипотетическая". Имелось в виду, что теория Ландау запрещает фазовый переход II рода с изменением симметрии $\infty/2 \rightarrow 2$, поскольку из компонент параметра порядка для такого перехода может быть составлен инвариант Лифшица

$$P_x \frac{\partial P_y}{\partial z} - P_y \frac{\partial P_x}{\partial z},$$

либо

$$\xi_1 \frac{\partial \xi_2}{\partial z} - \xi_2 \frac{\partial \xi_1}{\partial z}.$$

Обращаясь к выводам предыдущей главы, мы заключаем, что наличие таких инвариантов должно и в данном случае привести к возникновению ниже температуры фазового перехода несоразмерной модуляции — того самого геликоидального закручивания вектора $\mathbf{P}$ вокруг оси z , которое наблюдается на эксперименте (см. рис. 12.5).

Очевидно, что выражение для термодинамического потенциала может быть в данном случае записано в виде, даваемом уравнением (11.8), из которого должен быть исключен четвертый член в правой части с переобозначением $\rho \rightarrow P$. Как было показано, из стандартного анализа полученного выражения следуют такие характерные для $СмС^*$ -фазы свойства, как геликоидальное закручивание поляризации вокруг оси z с постоянной "угловой скоростью" $q_0 = \sigma/\delta$ и температурной зависимостью модуля параметра порядка $P^2 \sim (T_i - T)$. Характерным отличием жидкокристаллической несоразмерной фазы от кристаллической является отсутствие в термодинамическом потенциале анизотропных инвариантов, приводящих к возникновению при понижении температуры узких доменных стенок.

Отметим, что с равным успехом в качестве компонент параметра порядка можно было бы выбрать величины ξ_1 и ξ_2 , и в этом случае их инвариантные комбинации определяются как

$$\xi_1^2 + \xi_2^2 = \frac{1}{4} \sin^2(2\theta) \approx \theta^2, \quad (12.3)$$

$$(\xi_1^2 + \xi_2^2)^2 \approx \theta^4, \quad (12.4)$$

$$\xi_1 \frac{\partial \xi_2}{\partial z} - \xi_2 \frac{\partial \xi_1}{\partial z} = \theta^2 \frac{\partial \varphi}{\partial z}, \quad (12.5)$$

$$\left(\frac{\partial \xi_1}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial \xi_2}{\partial z}\right)^2 = \theta^2 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2, \quad (12.6)$$

а плотность термодинамического потенциала имеет вид

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}A\theta^2 + \frac{1}{4}\beta\theta^4 + \frac{1}{2}\delta\theta^2\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2 + \sigma\theta^2\frac{\partial\varphi}{\partial z}. \quad (12.7)$$

Последнее выражение с точностью до переобозначения $\rho \rightarrow \theta$ совпадает с уравнением (11.8), и все сделанные выше выводы остаются естественно в силе.

Мы показали, что выбор в качестве параметра фазового перехода той или иной физической величины с одинаковыми трансформационными свойствами не меняет (и не может изменить) общей картины фазового перехода $СмА^* \rightarrow СмС^*$. Эта картина может быть несколько дополнена, если ввести в термодинамический потенциал одновременно оба двухкомпонентных параметра перехода. Таким образом, предлагается рассматривать смектическую C^* -фазу как псевдособственную (см. гл. 4). При этом “истинным” параметром порядка можно считать отклонение длинных осей молекул от направления нормали к плоскостям смектических слоев, а возникающую при этом поляризацию полагать “вторичным” эффектом. Оправданием для такого рассмотрения может служить то очевидное обстоятельство, что отсутствие поляризации (условие $P = 0$) не является препятствием для фазового перехода и возникновения спонтанного наклона молекул, тогда как условие “при постоянном наклоне” приводит к устранению перехода. Взаимосвязь между двумя параметрами порядка в данном случае определяется двумя возможными проявлениями своеобразного “пьезоэффекта”— *электроклинного эффекта*, когда искусственное создание наклона молекул приводит к поляризации жидкого кристалла ($P \sim \theta$) и *флексозлектрического эффекта*, когда электрическая поляризация появляется как результат неоднородного распределения в пространстве вектора директора—его изгиба и закручивания. В этом случае компоненты вектора поляризации оказываются пропорциональными пространственным производным ориентационного параметра порядка:

$$P_x \sim \frac{\partial \xi_1}{\partial z}, \quad P_y \sim \frac{\partial \xi_2}{\partial z}. \quad (12.8)$$

Учитывая идентичные трансформационные свойства “первичного” и “вторичного” параметров порядка, их перекрестные члены в термодинамическом потенциале можно записать в виде

$$P_x \xi_2 - P_y \xi_1 = \theta P, \quad (12.9)$$

$$P_x \frac{\partial \xi_1}{\partial z} + P_y \frac{\partial \xi_2}{\partial z} = \theta P \frac{\partial \varphi}{\partial z}. \quad (12.10)$$

Неполный термодинамический потенциал жидкого кристалла будет, таким образом, иметь следующий вид:

$$\begin{aligned}\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}\alpha(T - T_0)(\xi_1^2 + \xi_2^2) + \frac{1}{4}\beta(\xi_1^2 + \xi_2^2) + \\ + \sigma(\xi_1 \frac{\partial \xi_2}{\partial z} - \xi_2 \frac{\partial \xi_1}{\partial z}) + \frac{1}{2\chi_0}(P_x^2 + P_y^2) - \\ - \mu_1(P_x \xi_2 - P_y \xi_1) - \mu_2(P_x \frac{\partial \xi_1}{\partial z} + P_y \frac{\partial \xi_2}{\partial z}) + \\ + \frac{1}{2}\delta[(\frac{\partial \xi_1}{\partial z})^2 + (\frac{\partial \xi_2}{\partial z})^2]. \quad (12.11)\end{aligned}$$

Здесь α , β , δ , χ_0 — постоянные, μ_1 и μ_2 — “пьезомодули”, описывающие, соответственно, электроклинный и флексоэлектрический эффекты. Для анализа поведения системы во внешнем электрическом поле к (12.11) необходимо добавить член $-\mathbf{E}\mathbf{P}$. Выражение (12.11) в переменных θ и φ имеет следующий вид (учитывается малость величины θ):

$$\begin{aligned}\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}\alpha(T - T_0)\theta^2 + \frac{1}{4}\beta\theta^4 + \sigma\theta^2 \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \\ + \frac{1}{2\chi_0}P^2 - \mu_1\theta P - \mu_2\theta P \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{1}{2}\delta\theta^2(\frac{\partial \varphi}{\partial z})^2. \quad (12.12)\end{aligned}$$

По существу, выражение (12.12) отличается от рассмотренного ранее (12.7) только тем, что оба рассматриваемых параметра являются двухкомпонентными величинами и что учтены в явном виде пространственные производные компонент ориентационного параметра порядка.

Величина и характер температурной и координатной (от z) зависимости θ , P , φ определяются минимумом функционала

$$\int_L \Phi(\theta, P, \varphi, \frac{\partial \varphi}{\partial z}) dz. \quad (12.13)$$

Составляя, как и ранее, уравнение Эйлера, например, для функции $\varphi(z)$ имеем $d^2\varphi/dz^2 = 0$, и это означает, что $\varphi = qz + \varphi_0$. Соответствующие уравнения для определения равновесных значений q , P , θ сводятся к уравнениям:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial q} = \sigma\theta_0^2 - \mu_2\theta_0 P_0 + \delta\theta_0^2 q_0 = 0; \quad (12.14)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P} = \chi_0^{-1}P_0 - \mu_1\theta_0 - \mu_2\theta_0 q_0 = 0; \quad (12.15)$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Phi}{\partial \theta} = \alpha(T - T_0)\theta_0 + \beta\theta_0^3 - \mu_1 P_0 + \\ + 2\sigma\theta_0 q_0 - \mu_2 P_0 q_0 + \delta\theta_0 q_0^2 = 0. \quad (12.16)\end{aligned}$$

Из (12.14) находим

$$q_0 = \frac{\mu_2 \theta_0 P_0 - \sigma \theta_0^2}{\delta \theta_0^2}, \quad (12.17)$$

а из (12.15)

$$P_0 = \chi_0 (\mu_1 - \mu_2 q_0) \theta_0, \quad (12.18)$$

откуда

$$q_0 = \frac{\chi_0 \mu_1 \mu_2 - \sigma}{\delta - \chi_0 \mu_2^2} \quad (12.19)$$

—равновесное значение “волнового числа” геликоида; как видно, в принятом приближении эта величина не зависит от температуры. Подставляя (12.18) и (12.19) в (12.16) находим уравнение для определения равновесного значения угла наклона молекул к плоскости слоев:

$$\alpha(T - T_K) \theta_0 + \beta \theta_0^3 = 0 \quad (12.20)$$

где

$$T_K = T_0 + \frac{1}{\alpha} [(\delta - \chi_0 \mu_2^2) q_0^2 + \chi_0 \mu_1^2] \quad (12.21)$$

—температура фазового перехода $\text{См}A^* \rightarrow \text{См}C^*$.

Из (12.20) немедленно получаем интересные нас решения:

$$\theta_0 = 0 \text{ — для фазы } \text{См}A^* \quad (T > T_K), \quad (12.22a)$$

$$\theta_0^2 = \pm \left[-\frac{\alpha(T - T_K)}{\beta} \right] \text{ — для фазы } \text{См}C^* \quad (T < T_K). \quad (12.22b)$$

Легко видеть, что термодинамический потенциал (12.15) качественно описывает основные закономерности термодинамического поведения хирального смектического жидкого кристалла в области фазового перехода в спонтанно поляризованное состояние: возникновение угла наклона молекул к нормали к плоскостям смектических слоев и пропорциональной ему поляризации, лежащей в этих плоскостях; геликоидальную “закрутку” вектора директора и спонтанной поляризации вокруг оси z , нормальной к плоскостям смектических слоев; характерную для теории Ландау корневую зависимость угла наклона молекул θ и, соответственно, спонтанной поляризации от $T_K - T$.

Шаг геликоида p_0 (рис. 12.5), равный $2\pi/q_0$, оказался не зависящим от температуры.

Отметим, что спиралеподобное упорядочение дипольных моментов молекул отвечает минимуму термодинамического потенциала системы, и в этом смысле шаг геликоида является аналогом периода пространственно-модулированной структуры в несоизмерной фазе кристаллических сегнетоэлектриков. В отличие от последних, в жидких кристаллах шаг спирали велик и составляет $5 \div 10$ мкм, т.е. тысячи смектических слоев; таким образом, наличие геликоидальной структуры легко может быть зафиксировано прямыми оптическими наблюдениями. Кроме того, угол

наклона молекул определяет ориентацию оптической индикатрисы в жидком кристалле с однородной поляризацией, т. е. во внешнем электрическом поле, направленном вдоль смектических слоев и достаточном для “раскрутки” геликоида. Таким образом, используя измерения величины $P_{\text{сп}}$ по петлям гистерезиса (см. рис. 12.6), ориентацию оптической индикатрисы (с помощью обычных кристаллооптических методов), а также период пространственной модуляции—шаг геликоида (с помощью прямых наблюдений либо с использованием дифракционных явлений) можно определить температурные зависимости этих величин.



Рис. 12.8. Жидкокристаллическая ячейка для исследования оптических и электрических свойств жидкокристаллического объекта

Не ставя себе цели подробного анализа весьма специфических методических вопросов, связанных с жидкокристаллическим экспериментом, отметим лишь, что их особенность заключается в необходимости помещения образца между опорными плоскостями—обычно в плоском капилляре, чаще всего из стекла. Расстояние между опорными плоскостями задается прокладками с калиброванной толщиной, ориентация вектора директора—специальной (химической, механической) обработкой опорных поверхностей или воздействием внешних полей—магнитного либо электрического. Таким образом, можно создавать на характерных тол-

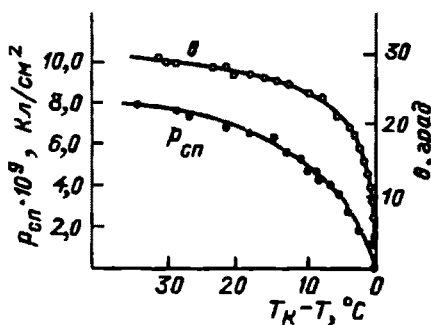


Рис. 12.9. Температурные зависимости $P_{\text{сп}}$ и θ в жидком кристалле DOBAMBC [18]

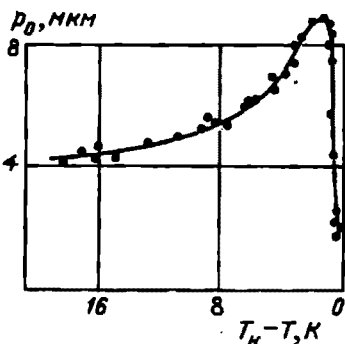


Рис. 12.10. Температурная зависимость шага геликоида жидкого кристалла DOBAMBC [19]

щинах прокладок $4 \div 100$ мкм заданную ориентацию вектора $\mathbf{n}$, параллельную опорным плоскостям (планарную) либо перпендикулярную им (гомеотропную). Объектом исследования обычно является жидко-

кристаллическая ячейка, схематически представленная на рис. 12.8.

На рис. 12.9 показана температурная зависимость спонтанной поляризации $P_{\text{сп}}$ и угла θ для жидкого кристалла DOBAMBC вблизи температуры фазового перехода $\text{СМА}^* \rightarrow \text{СмС}^*$; их качественное сходство очевидно, хотя имеются экспериментальные данные, указывающие на то, что коэффициент пропорциональности, связывающий эти две величины, зависит от температуры и имеет аномалию вблизи T_K . Эксперимент показывает также, что шаг геликоида отнюдь не является постоянной величиной, как это следует из уравнения (12.9). На рис. 12.10 показано, как изменяется с температурой величина p_0 . Видно, что шаг геликоида слегка возрастает с приближением снизу к точке фазового перехода, достигает довольно острого максимума при $T \sim T_K - 1\text{К}$ и затем резко уменьшается к точке фазового перехода. Очевидно, такого рода зависимость не может быть объяснена в рамках рассмотренной выше теории. Имеющиеся в литературе попытки описания этого эффекта связаны с введением в термодинамический потенциал инвариантов более высокого порядка.

Нельзя не отметить важного обстоятельства, следующего из уравнения (12.19) в уже исследованном приближении: в принципе не является невозможным такой подбор параметров смектического хирального жидкого кристалла, при котором $\chi_0 \mu_1 \mu_2 - \sigma \sim 0$ и величина $p_0 = 2\pi/q_0$ становится бесконечно большой, что соответствует однородной поляризации жидкого кристалла. Реализация этой возможности чрезвычайно важна для многочисленных практических приложений сегнетоэлектрических жидких кристаллов.

12.4. Поведение сегнетоэлектрического смектического жидкого кристалла во внешнем электрическом поле

Рассмотрим, каким образом описанные выше особенности строения смектических хиральных жидких кристаллов определяют их поведение в электрическом поле; основными характеристиками здесь являются зависимости электрической поляризации от поля $P(E)$ и диэлектрический "отклик" — температурная и частотная зависимости диэлектрической проницаемости, измеряемой в малом электрическом поле.

Выше мы уже отмечали, что в СмС^* -фазе зависимость поляризации от электрического поля, направленного вдоль плоскости смектического слоя перпендикулярно оси геликоида, имеет вид петли гистерезиса, характерной для сегнетоэлектриков; при этом полной поляризации образца отвечает полная "раскрутка" геликоида, т. е. обращение его "шага" в бесконечность.

В дальнейшем рассмотрении будем придерживаться системы координат, принятой на рис. 12.5 и 12.7; электрическое поле направлено вдоль оси y перпендикулярно оси геликоида. Ясно, что диэлектриче-

ский отклик системы связан с поведением геликоида в электрическом поле: возникающая макроскопическая поляризация $\langle P \rangle$ может определяться двумя типами искажений геликоида: первый вызывается возмущением в распределении азимутального угла $\varphi(z, E) - \varphi_0(z)$ при постоянном значении угла наклона молекул θ_0 относительно оси z , а второй — периодическим возмущением $\theta_1(z, E)$ угла наклона молекул $\theta(z, E) = \theta_0 + \theta_1(z, E)$ при невозмущенном шаге геликоида.

Для количественного анализа ситуации мы можем использовать термодинамический потенциал в виде (12.12) с добавлением двух членов: — $\mathbf{P} \mathbf{E}$, учитывающем взаимодействие поляризации с электрическим полем $\mathbf{E}(0, E, 0)$ и $1/2 g (\partial\theta/\partial z)^2$, описывающего возрастание термодинамического потенциала при возникновении в электрическом поле пространственно-неоднородного распределения угла наклона молекул — упругую энергию, связанную с возмущением этого угла.

Таким образом, анализу подлежит термодинамический потенциал, имеющий следующий вид:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \alpha (T - T_0) \theta^2 + \frac{1}{4} \beta \theta^4 + \frac{1}{2\chi_0} (P_x^2 + P_y^2) - \\ - (P_x \sin \varphi - P_y \cos \varphi) (\mu_1 - \mu_2 \frac{\partial \varphi}{\partial z}) \theta + \sigma \theta^2 \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \\ + \frac{1}{2} \delta \theta^2 (\frac{\partial \varphi}{\partial z})^2 + \frac{1}{2} g (\frac{\partial \theta}{\partial z})^2 - \mathbf{E} \mathbf{P}. \quad (12.23)$$

Ясно, что при $E = 0$ $\varphi = q_0 z$ и $\theta(z) = \theta_0 = \text{const}$, и мы вернемся к уже рассмотренному случаю; теперь же необходимо минимизировать функционал

$$\int_0^L \Phi(\theta, \varphi, P_x, P_y, \frac{\partial \varphi}{\partial z}, \frac{\partial \theta}{\partial z}, E_y) dz.$$

Уравнения Эйлера для P_x и P_y сводятся к $\partial\Phi/\partial P_x = 0$ и $\partial\Phi/\partial P_y = 0$, откуда имеем

$$P_x = \chi_0 \theta (\mu_1 - \mu_2 \frac{\partial \varphi}{\partial z}) \sin \varphi, \quad (12.24)$$

$$P_y = \chi_0 E_y - \chi_0 \theta (\mu_1 - \mu_2 \frac{\partial \varphi}{\partial z}) \cos \varphi. \quad (12.25)$$

Подставляя эти значения в (12.23) и минимизируя функционал по $\varphi(z)$ и $\theta(z)$, приходим к следующей системе уравнений:

$$\delta \theta_0^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \chi_0 E (\mu_1 \theta_0 \sin \varphi - \mu_2 \frac{\partial \theta}{\partial z} \cos \varphi) = 0, \quad (12.26)$$

$$-2\tilde{\alpha} \theta_1 - g \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \tilde{\delta} \theta_0 (\frac{\partial \varphi}{\partial z} - q_0)^2 + \chi_0 E (\mu_1 - \mu_2 \frac{\partial \varphi}{\partial z}) \cos \varphi = 0, \quad (12.27)$$

где

$$\theta = \theta_0 + \theta_1, \quad \theta_1 \ll \theta_0, \quad \tilde{\delta} = \delta - \chi_0 \mu_2^2 \\ \tilde{\alpha} = \alpha (T - T_0) - \chi_0 \mu_1^2 - \tilde{\delta} q_0^2.$$

В малых электрических полях ($E \ll E_p$, E_p — поле, вызывающее полную раскрутку геликоида) эти уравнения можно записать в упрощенном виде

$$\tilde{\delta}\theta_0 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \chi_0 E \mu_1 \sin \varphi = 0, \quad (12.28)$$

$$-2\tilde{\alpha}\theta_1 + g \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial z^2} - \chi_0 E (\mu_1 - \mu_2 \frac{\partial \varphi}{\partial z}) \cos \varphi = 0. \quad (12.29)$$

Легко убедиться, что при $E \ll (\delta_3 q_0^2 \theta_0) / (2\chi_0 \mu_1)$ система имеет следующие периодические решения:

$$\varphi = q_0 z + \frac{\chi_0 \mu_1 E}{\tilde{\delta}_3 q_0^2 \theta_0} \sin(q_0 z), \quad (12.30)$$

$$\theta_1 = \frac{\chi_0 (\mu_1 - \mu_2 q_0)}{2\tilde{\alpha} - g q_0^2} \cos(q_0 z), \quad (12.31)$$

и эти решения могут быть использованы для нахождения макроскопической (усредненной) поляризации $\langle P \rangle$ и диэлектрической проницаемости.

Используя (12.30) и (12.31) вместе с (12.25), находим для $T < T_K$:

$$\langle P_y \rangle = (\chi_0 + \delta\chi) E, \quad \delta\chi|_{T < T_K} = \frac{\chi_0^2}{2} \left[\frac{\mu_1^2}{\tilde{\delta} q_0^2} + \frac{(\mu_1 - \mu_2 q_0)^2}{g q_0^2 - 2\tilde{\alpha}} \right]. \quad (12.32)$$

Выше точки фазового перехода $\theta_0 = 0$; однородное внешнее электрическое поле E_y обуславливает однородное отклонение вектора $\mathbf{n}$ от направления нормали к плоскости смектического слоя. В этом случае в малых полях

$$P_y = \frac{\chi_0 \mu_1^2 E}{\tilde{\alpha} + \tilde{\delta} q_0^2}, \quad (12.33)$$

и диэлектрическая восприимчивость

$$\delta\chi|_{T > T_K} = \frac{\chi_0^2 \mu_1^2}{\tilde{\delta} q_0^2 + \tilde{\alpha}}. \quad (12.34)$$

Таким образом, в параэлектрической фазе величина $\delta\chi$ определяется только пьезоэлектрическим коэффициентом μ_1 , поскольку отсутствует макроскопическая закрученность ориентации молекул, а, следовательно, и флексоэлектрический эффект. Из (12.32) и (12.34) видно, что диэлектрическая восприимчивость не обращается в бесконечность при $T \rightarrow T_K$ (где $\tilde{\alpha} = 0$), так как низкотемпературная фаза пространственно модулирована и, следовательно, бесконечно большим может быть только отклик системы на соответствующим образом модулированное внешнее поле. Только при $\tilde{\alpha} \gg \tilde{\delta} q_0^2$ зависимости (12.32) и (12.34) будут близки к закону Кюри-Вейсса; при приближении к точке фазового перехода среда уже не является ориентационно-однородной и начинается преобладание

вклада, связанного с макроскопической закрученностью структуры. В полярной фазе этот вклад, связанный с полярными (угол θ) и азимутальными (угол φ) возмущениями геликоида, остается преобладающим. Если каким-либо образом исключить геликоидальное закручивание структуры

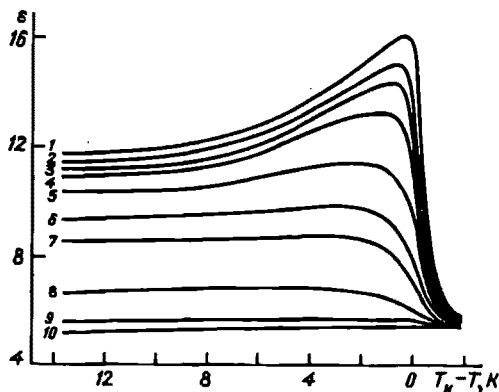


Рис. 12.11. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости на различных частотах измерительного поля в DOBAMBC: 1-40, 2-60, 3-80, 4-120, 5-200, 6-300, 7-400, 8-800, 9-3000, 10-8000 Гц [19]

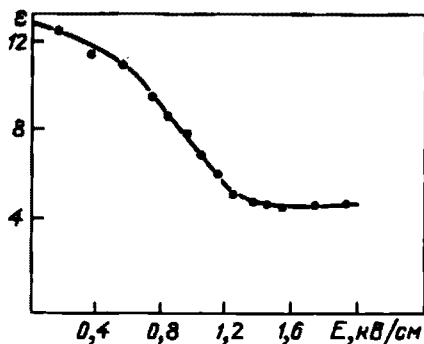


Рис. 12.12. Зависимость диэлектрической проницаемости от электрического поля для жидкого кристалла DOBAMBC ($T_K - T = 2, 10^\circ \text{C}$, $f=80$ Гц, $E_p = 1,28$ кВ/см) [20]

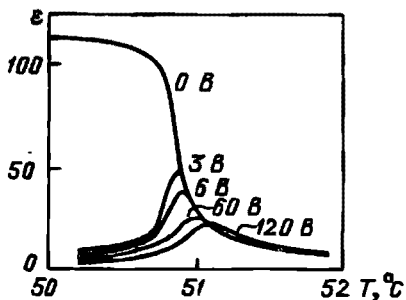


Рис. 12.13. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрического жидкого кристалла 3М2СРООВ при различных электрических напряжениях, приложенных к жидкокристаллической ячейке толщиной 250 мкм, $f=300$ Гц [21]

(например, наложением помимо малого переменного большого постоянного смещающего поля, полностью “раскручивающего” геликоид, либо подбором определенной концентрации “правых” и “левых” хиральных молекул жидкого кристалла, обеспечивающей макроскопическую одно-

родность образца), диэлектрический отклик будет определяться изменением полярного угла и соответствующей поляризацией, возникающих под действием электрического поля.

Эксперимент, в целом, подтверждает изложенные соображения. На рис. 12.11 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости, измеренной в малом переменном электрическом поле на разных частотах в жидком кристалле DOBAMBC. Видно, что диэлектрический отклик жидкого кристалла резко увеличивается при переходе в геликоидальную фазу. При этом ясно прослеживается сильная зависимость диэлектрической проницаемости от частоты, свидетельствующая

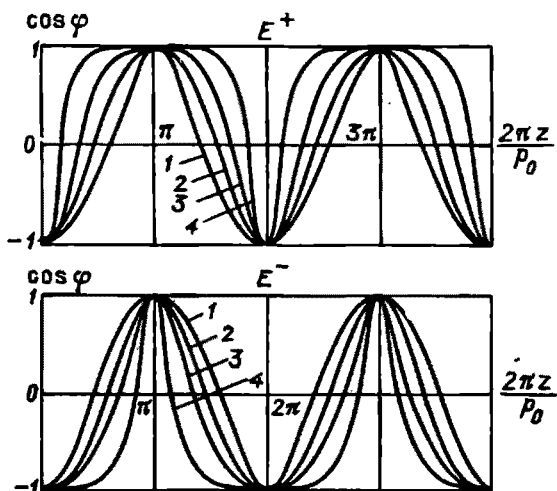


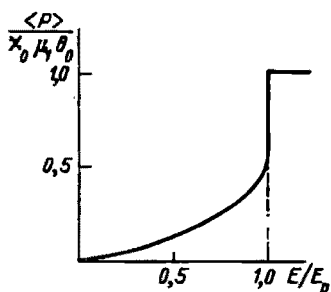
Рис. 12.14. Изменение распределения косинуса угла φ поворота молекул в плоскости xy , характеризующего переориентацию молекул в геликоидальном смектике C , при различных значениях E/E_r : 0–(1); 0,54–(2); 0,92–(3); 0,99–(4) [22]

о релаксационных процессах, проявляющихся на весьма низких частотах ($f_{\text{рел}} \sim 10^2 \text{ Гц}$). Как было показано выше, взаимодействие переменного электрического поля с геликоидальной структурой проявляется в периодическом изменении параметров геликоида; при увеличении частоты измерительного поля эти процессы не успевают происходить из-за достаточно большой динамической вязкости жидкого кристалла. Наложение большого постоянного электрического поля приводит к резкому уменьшению ϵ в сегнетоэлектрической фазе, причем диэлектрическая дисперсия полностью исчезает, когда $E > E_r$, и геликоид “раскручивается” (рис. 12.12).

Жидкий сегнетоэлектрический кристалл DOBAMBC является модельным объектом, на котором выполнены основные экспериментальные исследования, позволившие выявить все наиболее характерные свойства этих “нетрадиционных” объектов. Как уже отмечалось, спонтанная по-

ляризация DOBAMBC имеет величину ~ 10 нКл/см² и $\epsilon \sim 15$. В последние годы обнаружены новые классы жидких кристаллов, у которых $P_{\text{сп}} \sim (1 \div 5) \cdot 10^2$ нКл/см² и $\epsilon \sim 10^3 \div 10^4$. На рис. 12.13 показана температурная зависимость ϵ для такого материала, имеющего сокращенное название 3М2СРООВ ($T_K \sim 51^\circ\text{C}$) при различных значениях постоянного электрического напряжения, приложенного к жидкому кристаллу. Видно, что при $U = 0$ зависимость $\epsilon(T)$ качественно аналогична приведенной на рис. 12.11 для кристалла DOBAMBC; $E_p = 1,2$ кВ/см для этого жидкого кристалла и уже напряжение $U = 1$ В ($E \sim 10^4$ В/см) достаточно для “раскрутки” геликоида, однако в отличие от DOBAMBC, в этом случае видно, что в однородно поляризованном жидком кристалле в области фазового перехода наблюдается пик диэлектрической проницаемости, не исчезающий вплоть до частот ~ 50 кГц. Более того, $\epsilon(T)$ выше и ниже точки фазового перехода следует закону $|T - T_K|^{-1}$, т.е. закону Кюри-Вейсса. Возможность такого поведения следует из приведенных выше соображений.

Рассмотрим теперь поведение хирального смектика C^* в больших электрических полях, когда приближенные решения уравнений (12.28),



(12.29) в виде (12.30), (12.31) не являются приемлемыми, и искажения геликоида достаточно велики. Особый интерес представляют свойства жидкого кристалла при $E > E_p$. В этом случае уравнения (11.28), (11.29) не решаются в элементарных функциях, и для их анализа применяются численные методы. Результаты численного интегрирования показывают, что под действием электрического поля гармоническая зависимость величины P_y от z существенно искажается, так как угол φ уже не является линейной функцией этой координаты. По мере увеличения электрического поля происходит преимущественная переориентация диполей молекул в направлении поля. На рис. 12.14 представлена полученная численными методами зависимость $\cos \varphi$ от $q_0 z$ при различных значениях E/E_p ; при этом поле полной “раскрутки” геликоида принималось равным

Рис. 12.15. Зависимость приведенной макроскопической поляризации в C^* -фазе от величины E/E_p [23]

$$E_p = \frac{\pi^2 q_0 \bar{\delta} \theta_0}{16 \chi_0 \mu_1} \quad (12.35)$$

и соответствующим состоянию с однородной поляризацией ($\varphi = \varphi_0 = \text{const}$).

Из рисунка наглядно видно, как, по мере увеличения E (вернее, отношения E/E_p где E_p — поле “раскрутки” геликоида) происходит преимущественная ориентация диполей в направлении поля (число таких диполей пропорционально площади под кривой $\cos \varphi(z, E)$). При $E = \pm E_p$

функция $\cos\varphi$ принимает значения ± 1 , что и соответствует состояниям с однородной поляризацией, отвечающим изменению направления внешнего электрического поля на противоположное.

На рис. 12.15 приведена полученная таким образом зависимость приведенной макроскопической поляризации $\langle P \rangle / (\chi_0 \mu_1 \theta_0) = \langle \cos\varphi(z, E) \rangle$. Отметим резкое возрастание этой величины при $E \rightarrow E_p$ и дальнейшее постоянное значение поляризации при больших значениях электрического поля; кроме того, зависимость $\langle P \rangle$ от электрического поля обратима, т. е. не показывает гистерезиса. На эксперименте же, как видно

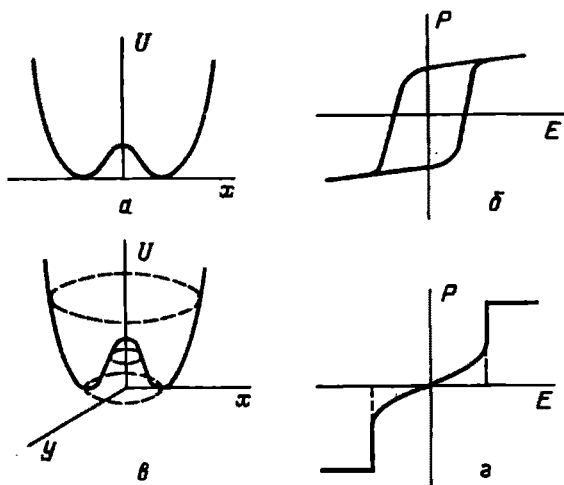


Рис. 12.16. Схема, иллюстрирующая процессы переполаризации в сегнетоэлектриках: а—потенциальный рельеф для кристаллического сегнетоэлектрика; б—петля гистерезиса кристаллического сегнетоэлектрика; в—потенциальный рельеф смектика C^* ; г—кривая переполаризации смектика C^* [24]

из рис. 12.6, имеет место гистерезис, причем вид его весьма сходен с соответствующими зависимостями для кристаллических сегнетоэлектриков. По-видимому, в данном случае возникновение гистерезисных явлений связано с большими временами релаксации перехода из однородного состояния в геликоидальное и обратно. Полная обратимость процесса переполаризации SmC^* -жидкого кристалла может быть в принципе достигнута при очень медленном изменении электрического поля; вследствие конечной проводимости жидкокристаллических образцов измерения поляризационных зарядов становится в этом случае весьма сложной задачей.

Зависимость $P(E)$ в сегнетоэлектрических жидких кристаллах в принципе должна быть безгистерезисной, поскольку исходная симметрия—симметрия параэлектрической смектической A^* -фазы—описывается предельной точечной группой $\infty/2$. В этом случае переориентация диполей не должна сопровождаться энергетическими затратами (как это происхо-

дит в кристаллических сегнетоэлектриках), связанными с преодолением потенциального барьера. Можно сказать, что в жидком кристалле, имеющем ось бесконечного порядка, потенциальный рельеф представляет собой поверхность вращения (рис. 12.16), и процесс переполяризации может происходить путем движения частиц по потенциальному минимуму в обход барьера. Эксперимент показывает, что "коэрцитивное поле" E_c кристаллов DOBAMBC уменьшается при уменьшении частоты f электрического поля, вызывающего переполяризацию, причем зависимость $E_c(f)$ почти линейна (рис. 12.17); экстраполяция этой зависимости к $f = 0$ приводит к нулевому "коэрцитивному полю". Этот факт подтверждает приведенные выше соображения.

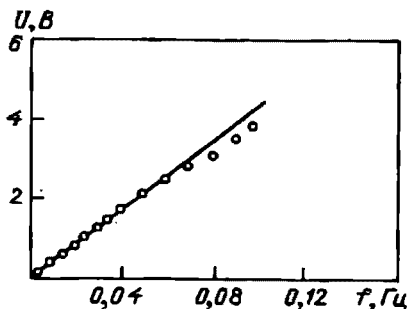


Рис. 12.17. Частотная зависимость коэрцитивного поля образца DOBAMBC при $T = 85^\circ \text{C}$ [25]

ляризованных жидкокристаллических фаз; влияние границ твердой фазы, контактирующих с жидким кристаллом, а также толщины пленочных жидкокристаллических образцов. Нужно, однако иметь в виду, что и физика сегнетоэлектриков, и физика жидких кристаллов являются вполне самостоятельными разделами физики конденсированного состояния вещества. Достаточно экзотические жидкокристаллические объекты, которые были рассмотрены выше, оказались "мостиком", связывающим эти два раздела. Нашей целью было показать интересные и необычные физические проявления сегнетоэлектрических явлений в жидких кристаллах и те возможности, которые предоставляет для их анализа теория Ландау.

В заключение этой главы отметим, что сегнетоэлектрические жидкие кристаллы и материалы на их основе приобретают все большее значение как для более глубокого понимания процессов электрического упорядочения в диэлектриках, так и для разнообразных практических применений. Мы не затронули такие интересные вопросы, как электрооптические свойства этих материалов; возможные интерпретации аномальной температурной зависимости шага геликоида; практические возможности создания однородно поляризованных жидкокристаллических фаз; влияние границ твердой фазы, контактирующих с жидким кристаллом, а также толщины пленочных жидкокристаллических образцов.

13. Кристаллохимические аспекты теории сегнетоэлектрических явлений

13.1. Вычисление констант гамильтонианов конкретных кристаллов

В главах 8, 9, рассматривая микроскопическую теорию фазовых переходов, мы использовали простые модельные гамильтонианы: (7.1) для фазовых переходов типа смещения и (8.8) для переходов типа порядок – беспорядок. Вид этих гамильтонианов задавался таким образом, чтобы теория была максимально простой. Требовалось только, чтобы в модельной системе был фазовый переход. Естественно, что коэффициенты в гамильтонианах оставались неопределенными, высказывались лишь некие правдоподобные соображения относительно порядков их величин. Естественно, что такой подход не достаточен для объяснения предсказаний свойств конкретных кристаллов. Поэтому, возникает задача о нахождении гамильтонианов пусть и не столь простых, как (7.1) и (8.8), но зато более точно отражающих свойства конкретных кристаллов.

Нахождение этих гамильтонианов, вычисление их коэффициентов является содержанием того, что принято называть кристаллохимическим аспектом или кристаллохимическим направлением теории сегнетоэлектричества и вообще теории структурных фазовых переходов. В идеальном случае предполагается, что можно определить коэффициенты модельного гамильтониана, зная лишь химический состав кристалла. Умея решать такую задачу, мы получили бы, в принципе, возможность выяснить, используя методы статистической физики, будет ли кристалл данного состава сегнетоэлектриком, рассчитать температуру фазового перехода в нем и т.п. В принципе, можно было бы синтезировать кристалл, заранее зная, что он будет обладать необходимыми свойствами. Реально, однако, решение такой задачи относится в настоящее время скорее к области мечтаний.

Длинный путь ее воплощения в жизнь удобно обсудить, условно разделив его на несколько этапов. Мы начнем проходить эти этапы почти с конца, представив себе, что получены гамильтонианы типа (7.1) или (8.8), но более “реалистичные”. Смысл последнего определения мы обсудим ниже, а сейчас зададимся вопросом: как, имея такие гамильто-

нианы, определить параметры кристалла: температуру перехода, константу Кюри-Вейсса и т.п.? В главах 7 и 8 мы именно этим и занимались. Но при этом нам пришлось использовать определенные приближения.

Конечно, избегая громоздкости, мы использовали самые простые приближения, можно было бы “побороться” и за большую точность, но многого здесь (в плане вычисления параметров кристалла) все равно бы мы не достигли; вообще, без приближений обойтись не удастся—и это даже для самых простых гамильтонианов. (Исключение, своего рода чудо, составляет точное вычисление статистической суммы, т.е. свободной энергии для двумерной системы с гамильтонианом (8.8) в случае взаимодействия только с ближайшими соседями). Конечно, используя современные численные методы, компьютерную технику, можно добиться впечатляющей точности при расчетах термодинамических характеристик систем с простыми гамильтонианами, но если мы поставили своей задачей изучение конкретных кристаллов, стоит обратиться к вопросу о том, насколько “реалистичные гамильтонианы” являются более сложными, чем те, которые даются формулами (7.1) и (8.8). В дальнейшем мы будем иметь в виду только гамильтониан (7.1), поскольку, как мы уже видели в гл. 7, в качестве частного случая при этом получается и гамильтониан (8.8).

Итак, предположим, что задачей является определение интересующих нас параметров для кристалла, состоящего из атомов двух сортов и подобного тому, который рассматривался в гл. 7. Какие упрощения мы сделали, записывая для такого кристалла гамильтониан (7.1)? Мы ограничились в этом гамильтониане только переменными, отвечающими смещениям атомов A вдоль оси z , для членов, не содержащих произведений смещений в разных ячейках, учли только вторую и четвертую степени смещений, сильно ограничили вид членов, содержащих произведения смещений в разных ячейках (модель пружинок, подчиняющихся закону Гука и соединяющих ионы A только в соседних позициях).

Попробуем сделать этот гамильтониан более реалистичным, оставя пока что в нем тот же набор переменных. Естественно, что гамильтониан, относящийся к реальному кристаллу, будет содержать и члены более высокого порядка. Существенно ли это для вычисления, например, температуры перехода? Если в первую скобку уравнения (7.1) добавить член, пропорциональный u_R^6 , то в коэффициент при $\eta_{k=0}^2$ вычисляемый в гл. 7, добавится член, пропорциональный T^2 . Предположим, что все коэффициенты гамильтониана имеют нормальный, атомный порядок величины (кроме, конечно, коэффициента a), тогда отношение нового члена ко второму в левой части (7.20) по порядку величины будет равно $T/T_{ат}$ т.е. им можно пренебречь. Конечно, такое заключение справедливо

лишь для систем с фазовыми переходами типа смещения. В большинстве же случаев фазовые переходы — нечто среднее между переходами типа смещения и типа порядок-беспорядок. Тем не менее, можно по крайней мере указать случаи, когда членами более высокого порядка можно пренебречь.

Другое дело — учет членов четвертого порядка, зависящих от смещений в различных элементарных ячейках. Так, учет членов типа $u_R^2 (u_{R-a_1} - u_R)^2$ приводит к тому, что второе слагаемое в формуле (7.18) приобретает вид

$$\frac{3}{N} \sum_k (b + b_1 k^2) \langle (u_k u_{-k}) \rangle. \quad (13.1)$$

Если мы повторим те же вычисления, которые проводили в гл. 7, то в правой части формулы (7.21) получим два слагаемых, и при этом нет оснований считать второе меньшим, чем первое. Далее, может оказаться заметным взаимодействие не только между ближайшими ячейками, которому отвечают, например, члены $u_R^2 (u_{R-2a_1} - u_R)^2$. В результате этого в скобках в выражении (13.1) появятся новые члены. Иначе говоря, в выражение для температуры перехода должно входить существенно больше констант гамильтониана, чем три, как это имеет место в формуле (7.21).

В качестве следующего этапа начнем снимать ограничения на число переменных гамильтониана. Напомним, что до сих пор мы учитывали лишь смещения атома A вдоль оси z . Снимем это ограничение, т. е. “позволим” атому A двигаться в других направлениях и “отпустим” атомы B . Число переменных гамильтониана увеличится при этом в шесть раз, гамильтониан будет, конечно, еще более сложным, будет, в частности, содержать произведения различных перемещений; короче говоря, различные переменные будут в нем основательно “перепутаны”. Можно, конечно, вернуться к прежнему набору переменных, проинтегрировав в выражении для статистической суммы Z (см. (2.11)) по всем переменным, кроме смещений атома A вдоль оси z . Умноженный на $(-k_B T)$ логарифм частично проинтегрированной статистической суммы Z (см. гл. 2) будет играть роль гамильтониана, зависящего от прежнего ограниченного набора переменных. Правда, коэффициенты этого гамильтониана будут зависеть от температуры (такой гамильтониан называют эффективным, это фактически неполный термодинамический потенциал (см. гл. 2)), и это обстоятельство нужно теперь учитывать при определении температуры перехода. Вполне может оказаться, что значение температуры перехода определяется, главным образом, именно температурной зависимостью коэффициентов эффективного гамильтониана, которая не учитывалась в гл. 7 и которая обусловлена связью смещений атомов A вдоль оси z с другими степенями свободы кристалла. В свете этого замечания становится ясной определенная условность наших заключений об обла-

сти применимости теории Ландау для фазовых переходов типа порядок—беспорядок и типа смещения: эти заключения делались на основании простых моделей, а реальные системы значительно сложнее.

Продолжим однако снятие ограничений на число переменных нашего гамильтониана. До сих пор мы считали атомы (или ионы) A и B твердыми шариками, которые перемещаются как целое. Естественно, что это—серьезное упрощение реальной ситуации. Атомы состоят из ядер и электронов и говорить об атоме или ионе в твердом теле можно лишь условно: при образовании кристалла происходит обобществление всех электронов всеми ядрами. Правда, в ярко выраженных ионных кристаллах можно говорить об электронном облаке данного иона (естественно, приближенно). В этом случае можно учесть дополнительные электронные степени свободы, представляя, например, ион как совокупность жесткой “сердцевинки”, к которой “пружиной” прикреплена внешняя электронная оболочка. Жесткость этой пружины может быть определена из экспериментальных данных об электронной поляризуемости иона, т.е. из вклада иона в показатель преломления среды, но наиболее последовательным было бы перейти от классической механики, которую мы до сих пор использовали, к квантовой (в принципе, и при рассмотрении теплового движения атомов и ионов следует использовать квантовую статистическую физику, особенно когда речь идет о низких температурах). Мы ограничились классическими представлениями, поскольку сегнетоэлектрические фазовые переходы происходят обычно при температурах, сравнимых с дебаевскими, когда при обсуждении качественных вопросов вполне можно удовлетвориться формулами классической статистической физики.

Очевидно, что кристаллы существуют благодаря электронному облаку, без него положительно заряженные ядра попросту разлетелись бы. Но роль электронов отнюдь не сводится только к компенсации зарядов ядер.

Чистой электростатикой здесь не обойтись: система классических заряженных частиц, взаимодействующих между собой по закону Кулона, всегда неустойчива. Так что квантовомеханический характер законов, которым подчиняются электроны—это центральный момент в понимании самой возможности существования кристалла и, конечно, выявления его возможных фаз, определения его материальных констант. При изучении свойств электронной системы используется множество подходов, большинство из которых предусматривает конструирование правдоподобных моделей и приближений, использование (иногда весьма изобретательное) экспериментальных данных об изучаемой и родственных системах. У нас нет возможности обсуждать здесь эти вопросы.

Упомянем лишь о расчетах “из первых принципов”, когда никакие экспериментальные данные о кристалле (кроме, конечно, его состава) не используются.

Если интересоваться лишь термодинамическими характеристиками кристалла (в частности, температурами фазовых переходов в нем), то можно ограничиться определением зависимости энергии кристалла от положений атомных ядер. Таким образом, задача состоит в определении энергии электронного облака, находящегося в электрическом поле фиксированных точечных зарядов, при различных положениях этих зарядов. В полную энергию кристалла входит, конечно, еще и энергия электростатического взаимодействия этих точечных зарядов и энергия взаимодействия зарядов ядер и электронного облака (распределение плотности электронов при данных положениях ядер тоже, конечно, нужно найти).

Интересно, что если каким-то образом известно распределение плотности электронного облака, то этой информации достаточно, в принципе, для определения его энергии. Такое утверждение строго доказано, и оно весьма нетривиально. Действительно, можно было бы думать, что при одном и том же распределении плотности электронного облака его энергия будет разной из-за того, что возможны различные корреляционные функции—средние типа $\langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle$, где $n(\mathbf{r})$ —локальная плотность электронов. К счастью, это не так. Хотя, конечно, справедливость упомянутой теоремы—весьма относительное облегчение. Остается нерешенной не только задача нахождения самого распределения плотности электронного облака, но и зависимости от значений плотности в разных местах полной энергии облака. Здесь возможны разные приближения.

Одно из наиболее естественных—считать, что зависимость энергии от значения плотности в данной точке такая же, как если бы электронный газ был бы однородным. Зависимость же энергии однородного электронного газа от его плотности известна довольно хорошо в результате расчетов с использованием численных методов. Само же распределение плотности облака можно определить, например, следующим образом: использовать результаты расчетов распределения плотности в электронных облаках изолированных ионов (в таких расчетах также достигнута относительно большая точность) и считать, что совместное облако получается в результате перекрытия индивидуальных ионов без их деформации.

Хотя такие расчеты дают иногда результаты, близкие к экспериментальным, их точность зачастую оказывается недостаточной для того, чтобы объяснить наличие фазовых переходов в кристалле и тем более для того, чтобы рассчитать константы гамильтониана, необходимые для дальнейшего определения температуры перехода и других, представляющих интерес, параметров. В настоящее время используются другие

методы, дающие более высокую точность. Мы, однако, не имеем возможности их обсуждать, так как нам пришлось бы выйти далеко за рамки этой книги.

Отметим лишь, что в плане сравнения с экспериментальными данными речь идет, в основном, о том, чтобы, например, убедиться на основании расчетов, что ромбоэдрическая структура титаната бария является при $T = 0$ более энергетически выгодной, чем кубическая или тетрагональная. Рассчитать же, скажем, температуры фазовых переходов в этом кристалле — это уже значительно более сложная задача, мы видели как много констант эффективного гамильтониана входят при этом в рассмотрение. Для надежного вычисления большинства из них требуется большая точность, чем достигается сейчас, так что осуществление задачи, сформулированной в начале параграфа, дело будущего. Есть, однако, и некий общий итог развития таких расчетов. Он состоит в том, что не потеряли своего значения те сравнительно простые подходы, которые в начале века использовались для анализа свойств ионных кристаллов, и восходят они к работам Лорентца, выполненным еще в конце прошлого века. Достижения последних лет сводятся во многом к уточнению соответствующих понятий и вычислению констант. К обсуждению этих подходов мы сейчас и переходим.

13.2. Подход, основанный на классической теории ионных кристаллов

Классические представления особенно эффективны в случае ионных кристаллов. Теоретические основы расчета их энергии были заложены еще до создания квантовой механики. Это связано с тем, что природа сил сцепления атомов в ионном кристалле в целом понятна с точки зрения классической физики. Прежде всего — это кулоновские силы, действующие между заряженными ионами. Однако этих сил недостаточно, мы уже отмечали, что система, в которой частицы взаимодействуют только через кулоновское поле, неустойчива. Необходимы, таким образом, дополнительные силы. В случае ионного кристалла ими являются силы отталкивания, которые становятся существенными, когда ионы начинают (“соприкасаться”) (последнее слово взято в кавычки, так как ион — это ядро, окруженное электронным облаком, плотность которого быстро спадает на достаточном удалении от ядра, но, строго говоря, нигде не обращается в нуль).

Природа сил отталкивания может быть выяснена только в рамках квантовой механики. Естественно, что, как и во всякой другой многоэлектронной задаче, расчеты здесь связаны с большими трудностями. Ре-

ально чаще принимают для зависимости сил отталкивания от расстояния определенный эмпирический закон (степенной или экспоненциальный). Кроме сил отталкивания к некулоновским силам относятся силы притяжения Ван-дер-Ваальса (флуктуационно-дипольные силы), которые действуют и между нейтральными атомами. В качестве примера потенциальной энергии некулоновского взаимодействия ионов можно привести формулу Ленарда – Джонса

$$U(r) = -\frac{\alpha_1}{r^6} + \frac{\alpha_2}{r^{12}}, \quad (13.2)$$

где r —расстояние между центрами взаимодействующих ионов, а α_1 и α_2 —некоторые определяемые эмпирически коэффициенты.

При вычислении кулоновских сил, действующих между ионами, в некоторых случаях заменяют ион точечным зарядом (приближение жестких сферических ионов). Чаще учитывается то обстоятельство, что ион—это не точечный заряд, а заряженная область, причем вовсе не сферическая, и распределение заряда иона характеризуют дипольным и высшими мультипольными (квадрупольным, октупольным) моментами. Эти моменты рассматриваются либо как фиксированные, либо как меняющиеся под влиянием действующего на ион поля, которое зависит, конечно, от положения и распределения зарядов в других ионах. В этом случае говорят о приближении поляризуемых ионов. Естественно, что ионные параметры, определяющие кулоновское взаимодействие ионов (эффективный заряд, дипольная, квадрупольная и т.д. поляризуемости), сами подлежат вычислению с помощью квантовой механики многочастичных систем, что, как отмечалось, представляет сложную задачу. Поэтому обычно параметры, определяющие кулоновское взаимодействие ионов, не рассчитывают, а оставляют “свободными” параметрами, и затем выбирают их из условия наилучшего согласования теории и эксперимента. Это, конечно, уменьшает эвристическую ценность теории, тем не менее такой подход оправдан, если с помощью небольшого числа параметров удастся описать значительную совокупность экспериментальных данных. Зачастую для сегнетоэлектриков учитывают лишь эффективные заряды и дипольные моменты ионов, т.е. их поляризуемость.

На первый взгляд поляризуемость иона можно определить, измеряя коэффициент преломления газа, состоящего из соответствующих ионов. Однако ион в решетке нельзя считать эквивалентным свободному иону, хотя и можно надеяться, что их поляризуемости различаются не слишком сильно, и, по крайней мере, соотношения между поляризуемостями ионов разного сорта примерно такие же, как и для свободных ионов. В настоящее время имеются и расчеты поляризуемости ионов в решетке. Оказывается, они могут заметно (до 50%) отличаться от поляризуемости свободных ионов. Такого рода расчеты особенно важны, когда тот

или иной ион не удается исследовать в свободном состоянии, как, например, ион O^{2-} , входящий в состав $BaTiO_3$ (и других перовскитов) и играющий, согласно представлениям ряда авторов, важную роль в проявлениях сегнетоэлектрических свойств этих кристаллов. Естественно, что и нецелочисленность ионного заряда является специфически квантовым эффектом и связана с частичной ковалентностью связей атомов в кристаллической решетке.

Несмотря на ограниченность метода, использующего полуэмпирические законы взаимодействия ионов, на этом пути часто удается установить микроскопическую причину фазового перехода. Для переходов типа смещения это эквивалентно доказательству того, что симметричная структура неустойчива при $T = 0$ (на языке модельного гамильтониана (7.1) этому отвечает условие $a < 0$).

Общую качественную причину отрицательности a указать несложно. Очевидно, что этой причиной является итоговый баланс сил, действующих на ионы. Мы видели уже, что между ионами действуют силы разной природы. Каждый из видов сил дает свой вклад в коэффициенты гамильтониана типа (7.1), и вполне разумно предположить, что эти вклады могут быть разных знаков. Тогда в зависимости от того, какой из вкладов окажется доминирующим, знак того или иного коэффициента будет положительным или отрицательным.

Схематически рассмотрим, как решается задача определения знака коэффициента a для простой модели, которая рассматривалась в гл. 1 (см. рис. 1.3). Итак, нас интересует зависимость потенциальной энергии модельного кристалла от сдвига подрешетки центральных ионов (функция $U(\eta)$). Будем считать ионы неполяризуемыми и пренебрегать некулоновским взаимодействием ближайших соседей. Это означает, что при подсчете некулоновского вклада в $U(\eta)$ мы можем рассматривать смещение центрального иона в каждой ячейке независимо от смещения ионов в других ячейках. Для определения вклада кулоновского (дальнодействующего) взаимодействия напомним, что изменение распределения электрического заряда при смещении иона можно представить как результат помещения диполя в центр элементарной ячейки (см. гл. 8). Кулоновский вклад в $U(\eta)$ является тогда суммой энергии взаимодействия этих диполей с зарядами кристалла в несмещенной (симметричной) конфигурации и энергии взаимодействия самих диполей. При определении первой части $U_{\text{кул}}(\eta)$ мы можем считать, что смещается ион только в одной ячейке — так же, как и при подсчете вклада сил ближнего действия. Разумно считать, что $U_{\text{кул}}(\eta) > 0$, так как каждый ион окружен ионами противоположного знака, а короткодействующие силы являются чисто отталкивательными.

Имеем

$$U_1(\eta) = U_{\text{кул}}(\eta) + U_{\text{кор}}(\eta) = U_0 + \frac{1}{2}\alpha_1\eta^2 + \dots, \quad (13.3)$$

где $\alpha_1 > 0$, т. е. в отсутствие диполь-дипольного взаимодействия симметричная конфигурация была бы устойчива.

Вычислим теперь электростатическую энергию взаимодействия диполей, приходящуюся на один диполь $\vec{\mu}_0$. Как известно, она равна

$$U_2 = \sum_i - \frac{3(\vec{\mu}_0 \mathbf{R}_{0i})(\vec{\mu}_i \mathbf{R}_{0i}) - R_{0i}^2(\vec{\mu}_0 \vec{\mu}_i)}{R_{0i}^5}, \quad (13.4)$$

где $\mathbf{R}_{0i}$ — радиус-вектор, проведенный от диполя $\vec{\mu}_0$ к диполю $\vec{\mu}_i$. Подсчет этой суммы сложен, но и не является необходимым. Действительно, ответ будет зависеть от формы кристалла, поскольку однородное распределение диполей создает макроскопическое деполяризующее поле, которое не должно учитываться в микроскопической теории и может быть устранено, если рассматривать кристалл, помещенный между обкладками закороченного конденсатора.

Таким образом, поле, действующее на данный диполь, можно представить в виде суммы макроскопического поля $E_{\text{макро}}$ (равного нулю в указанном случае) и $E_{\text{микро}}$, уже не зависящего от формы кристалла. Как показал Лорентц, для однородного распределения диполей

$$E_{\text{микро}} = -\beta P, \quad (13.5)$$

где коэффициент β зависит от структуры кристалла и от положения внутри элементарной ячейки точки, в которой вычисляется поле. Для простой кубической решетки в центре элементарной ячейки $\beta = 4\pi/3$, для других случаев нужно проводить специальные вычисления, что делалось в большом числе работ.

Предположим, что макроскопическое поле равно нулю (для этого достаточно закоротить обкладки конденсатора, в котором находится кристалл), тогда энергия электростатического взаимодействия рассматриваемых диполей равна (в расчете на один диполь)

$$U_2 = -\frac{1}{2}E_{\text{микро}}P = -\beta e^2\eta^2/2. \quad (13.6)$$

Таким образом, диполь-дипольное взаимодействие дает отрицательный, дестабилизирующий вклад. Общее изменение энергии при смещении центрального иона равно

$$U = U_1 + U_2 = U_0 + \frac{1}{2}(a_1 - \beta e^2)\eta^2 + \dots \quad (13.7)$$

Мы видим, что если $a_1 < \beta e^2$, то центральное положение подрешетки

рассматриваемых ионов энергетически невыгодно, и при $T' = 0$ кристалл заведомо находится в менее симметричной конфигурации, чем исходная.

Отметим, что приведенное здесь рассмотрение использует основные идеи вывода формулы для диэлектрической постоянной конденсированной среды, известной как *формула Клаузиуса—Москотти*. Отрицательность коэффициента при a в (7.1) эквивалентна условию так называемой “поляризационной катастрофы”.

Отметим также, что стабилизирующая роль сил ближнего действия и дестабилизирующая — сил дальнего действия в рассмотренном выше примере вовсе не означает, что эти силы будут играть те же роли и в других ситуациях. Если в рамках рассмотренной модели провести рассмотрение других возможных искажений исходной конфигурации ионов, например считать, что центральные ионы в соседних ячейках смещаются в разные стороны, вычисление изменения энергии нужно провести заново, и роли дальнегодействующих и короткодействующих сил априорно неизвестны. Как показывают расчеты применительно к конкретным кристаллам, возможна ситуация, когда дальнегодействующие силы играют стабилизирующую, а короткодействующие — дестабилизирующую роль.

Упомянем, наконец, некоторые качественные выводы, которые можно сделать на основании рассмотрения, подобного вышеприведенному. Предположим, что мы имеем дело с переходом типа смещения. Как показано в гл. 8, температура такого перехода пропорциональна модулю коэффициента при u_R^2 в выражении (7.1). Пусть кристалл подвергается действию гидростатического давления. Как изменится модуль коэффициента a ? Очевидно, что при более тесном расположении ионов роль сил ближнего действия возрастет, вместе с тем роль сил дальнего действия практически не изменится. Это означает, что если в коэффициенте a в (7.1) силы ближнего действия дают положительный вклад, температура фазового перехода уменьшается при увеличении давления, если же — отрицательный, то она возрастает. Оба эти случая наблюдаются в перовскитах, где, как показывают расчеты, для переходов с изменением трансляционной симметрии силы дальнего действия играют стабилизирующую, а силы короткого действия — дестабилизирующую роль. Это объясняет, почему в перовскитах температура переходов без изменения трансляционной симметрии уменьшается с ростом давления, а переходов с изменением трансляционной симметрии — увеличивается.

Подводя итог, подчеркнем разнообразие подходов к объяснению свойств кристаллов со структурными фазовыми переходами. Каждый подход по-своему эффективен и имеет свою сферу применимости. Феноменологическая теория Ландау, которая использовалась в большей части книги, позволяет выявить наиболее общие особенности и взаимосвязь раз-

личных явлений, но не дает возможности даже оценить соответствующие материальные константы, определить область применимости самой теории. С другой стороны, вычисления “из первых принципов” в идеале дают именно характеристики конкретного кристалла; при этом оказывается затруднительным выделить то общее, что присуще всем кристаллам-сегнетоэлектрикам. Между этими “крайностями” существует множество различных подходов, сочетающих в себе феноменологические и микроскопические соображения. Здесь можно упомянуть так называемые феноменологические модели, успешно используемые для объяснения некоторых свойств сегнетоэлектриков — сегнетоэластиков и сегнетоэлектрических жидких кристаллов.

Все это в совокупности закладывает фундамент для полного объяснения свойств известных сегнетоэлектрических веществ и осуществления конечной “сверхзадачи”— создания материалов с заданными свойствами.

Список рекомендуемой литературы

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика, ч. I. — М.: Наука, 1990.
2. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. — М.: Наука, 1976.
3. Борн М., Кунь Х. Динамическая теория кристаллических решеток. — М.: ИЛ, 1958.
4. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. — М.: Мир, 1965.
5. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. — М.: Мир, 1981.
6. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. — Л.: Наука, 1985.
7. Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. — М.: Мир, 1975.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. — М.: Наука, 1987.
9. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. — М.: Наука, 1973.
10. Сонин А.С., Струков Б.А. Введение в сегнетоэлектричество. — М.: Высшая школа, 1970.
11. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков. — М.: Наука, 1968.
12. Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. — М.: Наука, 1984.
13. Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы. — М.: Мир, 1964.
14. Фесенко Е.Г., Гавриляченко В.Г., Семенчев А.Ф. Доменная структура многоосных сегнетоэлектрических кристаллов. — Ростов-на-Дону: Изд. Ростовск. гос. ун-та, 1990.
15. Пикин С.А. Структурные превращения в жидких кристаллах. — М.: Наука, 1981.
16. Сонин А.С. Введение в физику жидких кристаллов. — М.: Наука, 1983.
17. Струков Б.А. Сегнетоэлектричество. — М.: Наука, 1979.
18. Гинзбург В.Л. // УФН. — 1949. Т. 38. С. 430.
19. Квятковский О.Е., Максимов Е.Г. // УФН. — 1988. Т. 154. С. 3.
20. Жирнов В.А. // ЖЭТФ. — 1958. Т. 35. С. 1175.
21. Марченко И.А. // ЖЭТФ. — 1979. Т. 77. С. 2419.
22. Блинов Л.М., Береснев Л.А. // УФН. — 1984. Т. 143. С. 391.
23. Инденбом В.Л. // Кристаллография. — 1960. Т. 5. С. 115.
24. Леванюк А.П., Санников Д.Г. // ЖЭТФ. — 1968. Т. 55. С. 256.
25. Леванюк А.П., Санников Д.Г. // УФН. — 1974. Т. 112. С. 561.

Список литературы, цитированной в подписях к рисункам

1. *Benepe J.W., Reese W.* // Phys. Rev. – 1977. V. 3. P. 3032.
2. *Bush G.* // Helv. Phys. Acta – 1938. V 11. P. 269.
3. *Gonsalo J.A.* // Phys. Rev. – 1968. V. 144. P. 662.
4. *Strukov B.A., Taraskin S.A., Fedorikhin V.A., Minaeva K.A.* // J. Phys. Soc. Jap. – 1980. V. 49. Suppl. P. 7.
5. *Imai K.* // J. Phys. Soc. Jap. – 1977. V. 43. P. 1320.
6. *Strukov B.A., Amin M., Koptsik V.A.* // Phys. Stat. Sol. – 1968. V. 27. P. 741.
7. *Зисман А.Н., Качинский В.Н., Стущев С.М.* // Письма в ЖЭТФ – 1980. Т. 31. С. 172.
8. *Fousek J., Konak C.* // J. Phys – 1972. V. B22. P. 995.
9. *Shirane G., Sawaguchi E., Takagi Y.* // Phys. Rev. – 1951. V. 84. P. 476.
10. *Janovec V.* // J. Chem. Phys. – 1966. V. 45. P. 1874.
11. *Ema K., Ikeda Y., Katayama N., Hamano K.* // J. Phys. Soc. Jap. – 1980. V. 49B. P. 181.
12. *Ozaki T.* // J. Phys. Soc. Jap. – 1980. V. 49. P. 234.
13. *Dontzova L.I., Tikhomirova N.A., Shuvalov L.A.* // Ferroelectrics – 1989. V. 97. P. 87.
14. *Тошев С.Д.* // Кристаллография – 1963. Т. 8. С. 680.
15. *Hooton J.A., Nerz W.J.* // Phys. Rev. – 1955. V. 98. P. 409.
16. *Струков Б.А., Уесу У., Арутюнова В.М.* // Письма в ЖЭТФ – 1982. Т. 35. С. 428.
17. *Островский Б.И., Рабинович А.З., Струков Б.А. и др.* // Письма в ЖЭТФ – 1977. Т. 25. С. 80.
18. *Ostrovskii B.I., Rabinovich A.Z., Sonin A.S., Strukov B.A.* // Ferroelectrics – 1980. V. 24. P. 309.
19. *Островский Б.И., Рабинович А.З., Сонин А.С., Струков Б.А.* // ЖЭТФ – 1978. Т. 74. С. 1748.
20. *Levstic A., Zeks B., Levstic I. et.al* // J. Phys. – 1979. Suppl. 4. V. 40. P. C3.
21. *Yoshino K., Nakao K., Tanigushi H., Ozaki M.* // J. Phys. Soc. Jap. – 1987. V. 56. P. 4150.
22. *Островский Б.И., Рабинович А.З., Сонин А.С., Струков Б.А.* Сб. “Сегнетоэлектрики”, Изд. Ростовск. гос. ун-та, 1983.
23. *Островский Б.И., Пикин С.А., Чигринов В.Г.* // ЖЭТФ – 1979. Т. 77. С. 1615.
24. *Сонин А.С.* Введение в физику жидких кристаллов. — М.: Наука, 1983.
25. *Etzebarria J., Jubindo M.A.P., Ezcurra A., Tello M.J.* // J. Appl. Phys. – 1988. V. 63. P. 4921.