объединенный
институт
ядерных
исследований
дубна

Р17-87-229

В.И.Юкалов

ГЕТЕРОФАЗНЫЕ ФЛУКТУАЦИИ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

Направлено в журнал "Ferroelectrics"

1987

I. Введение

Во многих сегнетоэлектриках выше точки перехода в упорядоченное состояние существует еще одна характерная температура, ниже которой появляются кластеры ближнего порядка, или микродомены, с разной поляризацией параметра порядка [I,2]. Подобные флуктуационные зародыши Кук [3] назвал антифазными флуктуациями, подчеркивая, что они являются разновидностью гетерофазных флуктуаций, на необходимость учета которых указывал Френкель [4]. Точка, в которой такие зародыши возникают, может быть названа точкой нуклеации [5,6].

Недавно Брукман и Ригамонти [7,8], исследуя ферроэлектрики HCl и $HCl-DCl$ с помощью ^{35}Cl ядерного квадрупольного резонанса, обнаружили гетерофазные флуктуации в конечной температурной области вокруг точки перехода. По их мнению такие же флуктуации наблюдались и в сегнетоэлектрике $RbCaF_3$. Следовательно, ниже точки перехода может существовать другая температура нуклеации, которую естественно назвать нижней, в отличие от верхней, находящейся выше точки перехода.

Подчеркнем, что именно через образование зародышей другой фазы происходит процесс переполяризации сегнетоэлектриков [9].

Таким образом, учет гетерофазных флуктуаций для многих сегнетоэлектриков необходим. Микроскопическая теория таких флуктуаций для произвольных систем была развита в работах автора [I0-I4] и была проиллюстрирована различными моделями [I5]. Этот подход [I0-I4] был сформулирован также и для сегнетоэлектриков [I6-I8]. В данном сообщении будут более подробно исследованы свойства сегнетоэлектриков с гетерофазными флуктуациями, особенно в критической области, а полученные результаты будут сравнены с экспериментальными данными.

Рассмотрим сегнетоэлектрики с водородными связями [I9], так называемые сегнетоэлектрики КДР - типа, которым соответствует гамильтониан в псевдоспиновом представлении[20,21]. Операторная структура такого гамильтониана аналогична гамильтонианам, описывающим магнитные системы. Влияние гетерофазных флуктуаций на магнетики исследовалось ранее[12,22-24]. Поэтому, исходя из указанной аналогии, можно заранее предсказать, какими качественными особенностями будут обладать гетерофазные сегнетоэлектрики. Так, наличие парамагнитных зародышей в магнетиках может привести[25] к появлению широкого максимума теплоемкости ниже точки Кюри, что наблюдалось[26], например, в ферримагнитном $ErCrO_3$. Подобные аномалии теплоемкости экспериментально обнаружены также и в некоторых сегнетоэлектриках, например[27] в K_2SeO_4. В магнетиках ниже точки перехода может появиться дополнительный скачок теплоемкости, связанный с нижней точкой нуклеации[6]. Похожие аномальные скачки наблюдались как в магнетиках, например[28] в $Cr_xMn_{1-x}As$, так и в сегнетоэлектриках, таких, как $GdMoO_4$ (см.[29]) и $BaMnF_4$ (см.[30]). В сегнетоэлектрике $(NH_4)H(SO_4)_2$ был обнаружен[31] также аномальный максимум диэлектрической проницаемости ниже точки фазового перехода. У метастабильных магнетиков ниже температуры перехода возможно появление максимума намагниченности, напоминающего соответствующий максимум, обнаруженный[32] в миктомагнетике $Y(Fe_xAl_{1-x})$.

Аналогичный максимум поляризации должен, по-видимому, иметься и у некоторых метастабильных сегнетоэлектриков. Наличие гетерофазных флуктуаций в магнетиках может привести к срыву перехода второго рода на первый[23]. Это может служить объяснением того, что во многих магнетиках действительно наблюдаются переходы первого рода, которые нельзя оправдать существованием спин-фононной связи, слишком слабой для этого, или гомофазными флуктуациями в рамках метода ренормгруппы[33]. Конечно, роль фононов в сегнетоэлектриках значительно больше, чем в магнетиках, однако и гетерофазные флуктуации в них не менее важны. Кроме изменения рода перехода гетерофазные флуктуации являются правдоподобной причиной появления так называемого центрального пика в динамическом формфакторе сегнетоэлектриков[3], тогда как фононные степени свободы недостаточны для его интерпретации[34,35]. В случае сегнетоэлектриков фазовые переходы первого рода могут быть вызваны не только гетерофазными флуктуациями или сжимаемостью решетки[36,37], но также асимметричностью двухминимумных потенциалов[38] и точечными дефектами[39]. Наличие каких-либо иных степеней свободы тоже может привести к срыву перехода второго рода, аналогично тому, как резкий коллапс решетки в редкоземельных соединениях провоцируется скачкообразным изменением валентности[40-43]. В реальных веществах различные упомянутые эффекты могут соседствовать и даже усиливать друг друга. Например, введение примесей в антиферроэлектрик $C_4O_4H_2$ увеличивает роль поляризационных кластеров, сосуществующих с параэлектрической фазой в окрестности точки фазового перехода[44].

2. Ренормированный гамильтониан

Для учета гетерофазных состояний в сегнетоэлектриках КДР - типа следует, согласно общей теории[10-14], проведя усреднение по гетерофазным флуктуациям, построить ренормированный гамильтониан, так же, как это делается для магнетиков[23], кристаллов[13,45-47] и сверхпроводников[48]. В результате гамильтониан сегнетоэлектрика с зародышами параэлектрической фазы принимает вид[16-18]

$$\tilde{H} = \tilde{H}_1 \oplus \tilde{H}_2 , \quad \tilde{H}_\alpha = \left(\frac{U}{2} w_\alpha^2 + E_0 w_\alpha - \mu w_\alpha \right) N - \left(\Omega w_\alpha + \Omega' w_\alpha^2 \right) \sum_i S_{i\alpha}^x - w_\alpha^2 \sum_{ij} \left(J_{ij} S_{i\alpha}^z S_{j\alpha}^z + B_{ij} S_{i\alpha}^x S_{j\alpha}^x \right) \quad (\alpha = 1,2), \tag{I}$$

в котором

$$U = \frac{1}{4} \sum_{ij} \left(\Phi_{ij}^{++++} + \Phi_{ij}^{----} + 2\Phi_{ij}^{++--} \right),$$

$$E_0 = \frac{1}{2}\left(E_+ + E_- \right), \quad \Omega = 2\left(E_- - E_+ \right), \quad \Omega' = 2\sum_i \left(\Phi_{ij}^{----} - \Phi_{ij}^{++++} \right),$$

$$J_{ij} = -2\Phi_{ij}^{+-+-}, \quad B_{ij} = 2\Phi_{ij}^{++--} + \Phi_{ij}^{----} - \Phi_{ij}^{++++} ;$$

E_- и E_+ - энергии протона в двухминимумной потенциальной яме, соответствующие антисимметричному (E_-) и симметричному (E_+) состояниям, $E_- > E_+$; $\Phi_{ij}^{\pm\pm\pm\pm}$ - матричные элементы от потенциала взаимодействия i - го и j - го протонов по симметричным или антисимметричным волновым функциям, в зависимости от соответствующих знаков; μ - химический потенциал. Гамильтониан (I) задан на пространстве $\mathcal{F} = \mathcal{F}_1 \otimes \mathcal{F}_2$, где $\mathcal{F}_1$ отвечает пространству состояний с нарушенной Z_2 - симметрией, то есть сегнетоэлектрическим состояниям, а $\mathcal{F}_2$ - пространству Z_2 - симметричных состояний, то есть параэлектрической фазе. Использовано обозначение $S_{i\alpha}^\nu \equiv S_i^\nu \hat{1}_\alpha$ для ν - й компоненты оператора спина 1/2, соответствующего i - му протону из фазы α .
Величины w_1 и w_2 - концентрации сегнетоэлектрической и параэлектрической фаз соответственно. Эти величины определяются минимизацией термодинамического потенциала

$$y = -\ln \mathrm{Tr}\, \exp(-\beta \tilde{H}) \qquad (\beta\Theta \equiv 1) \tag{2}$$

при условии нормировки

$$w_1 + w_2 = 1 , \quad 0 \le w_\alpha \le 1 . \tag{3}$$

Таким образом, одна из величин w_α играет роль дополнительного параметра порядка[5,49].

Для обычных сегнетоэлектриков[20] справедливы неравенства $\Omega' \ll \Omega$, $B \ll \Omega$, поэтому гамильтониан (I) можно упростить, полагая в нем

$$\widetilde{H}_\alpha = N\left(\frac{U}{2}w_\alpha^2 + E_0 w_\alpha - \mu w_\alpha\right) - w_\alpha^2 \sum_{ij} J_{ij} S_{i\alpha}^z S_{j\alpha}^z - \\ - \Omega w_\alpha \sum_i S_{i\alpha}^x . \tag{4}$$

Учтем также, что сегнетоэлектрики с водородными связями характеризуются дальнодействующими силами, поэтому приближение среднего поля хорошо описывает такие вещества. В этом приближении гамильтониан (4) принимает вид

$$\widetilde{H}_\alpha = \frac{N}{4} w_\alpha^2 (2U + J\sigma_\alpha^2) + (E_0 - \mu) w_\alpha N - \\ - \sum_i (J w_\alpha^2 \sigma_\alpha S_{i\alpha}^z + \Omega w_\alpha S_{i\alpha}^x) , \tag{5}$$

в котором

$$\sigma_\alpha \equiv \frac{2}{N}\sum_i \langle S_{i\alpha}^z \rangle , \quad J \equiv \frac{1}{N}\sum_{ij} J_{ij} . \tag{6}$$

Средний псевдоспин σ_α играет роль параметра порядка. Для сегнетоэлектрической фазы он отличен от нуля, а для параэлектрической тождественно равен нулю:

$$\sigma_1 \neq 0 , \quad \sigma_2 \equiv 0 . \tag{7}$$

Термодинамический потенциал (2) в приближении среднего поля равен

$$y = y_1 + y_2 , \quad y_\alpha = \frac{\beta w_\alpha^2}{4}(2U + J\sigma_\alpha^2) + \beta w_\alpha (E_0 - \mu) - \\ - \ln\left\{2\,\mathrm{ch}\left[\frac{\beta w_\alpha}{2}\left(J^2\sigma_\alpha^2 w_\alpha^2 + \Omega^2\right)^{1/2}\right]\right\} . \tag{8}$$

В дальнейшем для удобства будем использовать обозначения

$$\sigma \equiv \sigma_1 , \quad w \equiv w_1 , \quad u \equiv \frac{U}{J} , \quad \omega \equiv \frac{\Omega}{J} , \quad T \equiv \frac{\Theta}{J} .$$

Рассматриваемая система характеризуется двумя независимыми параметрами порядка σ и w, которые задаются уравнениями

$$\frac{\partial y}{\partial \sigma} = 0 , \quad \frac{\partial y}{\partial w} = 0 \quad (w \neq 0) .$$

Первое из этих уравнений дает

$$w\, th \frac{w\sqrt{w^2\sigma^2 + \omega^2}}{2T} - \sqrt{w^2\sigma^2 + \omega^2} = 0 , \tag{9}$$

а второе

$$(4u - \sigma^2) w^2 + w\left[\omega\, th \frac{\omega(1-w)}{2T} - 2u\right] - \omega^2 = 0 . \tag{10}$$

3. Основное состояние

При нулевой температуре из уравнения (9) следует

$$\sigma^2 = 1 - \frac{\omega^2 (4u-1)^2}{(2u-\omega)^2} , \tag{11}$$

а (I0) приводит к равенству

$$w = \frac{2u - \omega}{4u - 1} . \tag{12}$$

Для выполнения условия $0 \le w \le 1$ должно быть справедливым одно из неравенств, либо

$$u \geqslant \sup\left\{\frac{1}{4}, \frac{\omega}{2}, \frac{1-\omega}{2}\right\} , \tag{13}$$

либо

$$u \le \inf\left\{\frac{1}{4}, \frac{\omega}{2}, \frac{1-\omega}{2}\right\} . \tag{14}$$

В свою очередь, параметр порядка (6) также ограничен: $0 \le \sigma^2 \le 1$. Поэтому имеются дополнительные неравенства, или

$$\omega \le \frac{1}{2} , \quad u \geqslant \frac{1}{4} , \tag{15}$$

или

$$\omega \geqslant \frac{1}{2} , \quad u \le \frac{1}{4} . \tag{16}$$

Комбинируя (I3)-(I6), заключаем, что смешанное состояние при $T = 0$ может существовать при выполнении одного из условий, либо

$$u < \frac{\omega}{2} , \quad \omega > \frac{1}{2} , \tag{17}$$

либо

$$u > \frac{1-\omega}{2} , \quad \omega < \frac{1}{2} . \tag{18}$$

Здесь оставлены только знаки неравенства, так как при $\omega = 1/2$ ситуация тривиализуется:

$$w = \frac{1}{2} , \sigma = 0 \quad \left(\omega = \frac{1}{2} , \ 0 < u < \infty\right) . \tag{19}$$

Условия (I7) и (I8) лишь необходимые условия устойчивости. Для выявления достаточных условий надо сравнить при $T \to 0$ термодинамические потенциалы смешанной системы и чистого сегнетоэлектрика с $w \equiv 1$. В первом случае из (8) находим

$$y \simeq \frac{1}{4T}\left[2(u-\omega) + 4(E_0 - \mu) - \frac{(2u-\omega)^2}{4u-1}\right] .$$

Для чистой системы ($w \equiv 1$) имеем

$$y_0 \simeq \frac{1}{4T}\left[2u + 4(E_0 - \mu) - 1 - \omega^2\right] .$$

Сравнивая эти выражения, видим, что

$$y < y_0 \quad \left(u > \frac{1-\omega}{2}\right) , \tag{20}$$

то есть только условия (I8) отвечают абсолютно устойчивому состоянию при $T = 0$.

4. Критическое поведение

Критическая точка определяется равенствами $\sigma = 0$, $w = 1/2$, $T = T_c$. Из уравнений (9) и (I0) для критической температуры получаем

$$T_c = \frac{\omega}{4\,\mathrm{arth}\, 2\omega} \; . \qquad (21)$$

Эта температура меньше, чем температура перехода в чистом сегнетоэлектрике T_o, что следует из сравнения указанных температур:

$$T_c = \frac{\mathrm{arth}\,\omega}{2\,\mathrm{arth}\,2\omega}\, T_o \; , \qquad T_o = \frac{\omega}{2\,\mathrm{arth}\,\omega} \; .$$

Критическая температура (21) имеет смысл лишь при $\omega < 1/2$. Если $\omega \to 1/2$, то $T_c \to 0$.

Гетерофазные флуктуации в сегнетоэлектрике могут привести к срыву перехода второго рода на первый. Смена рода перехода осуществляется на трикритической линии, определяемой соотношением:

$$u_t = \omega^2 \left(\frac{32\, T_c}{8T_c - 1 + 4\omega^2} + \frac{1 - 4\omega^2 - 24 T_c}{8 T_c} \right) . \qquad (22)$$

При малой частоте туннелирования $\omega \ll 1$ можно упростить выражения, пользуясь разложением

$$\mathrm{arth}\, x = \frac{1}{2} \ln \frac{1+x}{1-x} \simeq x + \frac{x^3}{3} \qquad (x \ll 1) .$$

Тогда для критической температуры (21) имеем

$$T_c \simeq \frac{1}{8} - \frac{\omega^2}{6} \qquad (\omega \ll 1) . \qquad (23)$$

А для трикритической линии из (22) находим

$$u_t \simeq \frac{3}{2} - 4\omega^2 \qquad (\omega \ll 1) . \qquad (24)$$

Критическое и трикритическое поведение термодинамических величин существенно различно. Например, при $\tau \equiv (T - T_c)/T_c \to -0$ параметр порядка имеет асимптотику

$$\sigma \sim \begin{cases} (-\tau)^{1/2} , & u \neq u_t , \\ (-\tau)^{1/4} , & u = u_t . \end{cases} \qquad (25)$$

Критический индекс отличается от трикритического.

Можно ввести новый критический индекс ε, характеризующий асимптотическое при $T \to T_c$ поведение фазовой вероятности

$$w \simeq \frac{1}{2} + A_w (-\tau)^{\varepsilon} . \qquad (26)$$

Очевидно,

$$\varepsilon = \lim_{\tau \to 0} \ln w / \ln |\tau| \; . \qquad (27)$$

Анализируя уравнения (9) и (10), убеждаемся, что на трикритической линии (22) индекс (27) тоже меняется скачком:

$$\varepsilon = \begin{cases} 1 , & u \neq u_t , \\ 1/2 , & u = u_t . \end{cases} \qquad (28)$$

Критическое поведение вероятности (26) при $\varepsilon = 1$ согласуется с экспериментом Меринга и Сувелака /44/.

Необходимые условия стабильности гетерофазного сегнетоэлектрика в критической точке можно найти, потребовав положительности второй производной

$$\left(\frac{\partial^2 y}{\partial w^2} \right)_{\sigma = 0} = \frac{4u T_c - \omega^2 (1 - 4\omega^2)}{2 T_c^2} \qquad (T = T_c) .$$

Отсюда получаем

$$u > \frac{\omega^2 (1 - 4\omega^2)}{4 T_c} \; , \quad \left(\frac{\partial^2 y}{\partial w^2} \right)_{\sigma = 0} > 0 \; . \qquad (29)$$

В частности, при малой частоте туннелирования

$$u > 2\omega^2 \qquad (\omega \ll 1) . \qquad (30)$$

5. Слабое туннелирование

В сегнетоэлектрике существует фазовый переход при критической температуре (21), если только $\omega < 1/2$. То есть частота туннелирования достаточно мала. При $\omega \ll 1$ рассмотрение упрощается, а качественные результаты не меняются. Для более четкого выявления качественных особенностей проанализируем предельную ситуацию $\omega \to 0$. Тогда (9) и (10) дают

$$\sigma = \mathrm{th}\, \frac{w^2 \sigma}{2T} \; , \quad w = \frac{2u}{4u - \sigma^2} \; . \qquad (31)$$

Система стабильна, если положительны величины

$$\frac{\partial^2 y}{\partial w^2} = \frac{1}{2T} \left[4u - \sigma^2 \, \frac{2T + 3w^2 (1 - \sigma^2)}{2T - w^2 (1 - \sigma^2)} \right] > 0 \; ,$$

$$C_v = \frac{w^4 \sigma^2 (1 - \sigma^2)\, u}{2T \left[2uT - w^2 (1 - \sigma^2)(u + 2w\sigma^2) \right]} > 0 \; . \qquad (32)$$

Для $T = 0$ эти условия показывают, что при $u < 0$ система с гетерофазными флуктуациями метастабильна, а при $u > 1/2$ стабильна.

При $T \to 0$ для параметра порядка, сегнетоэлектрической вероятности и теплоемкости находим асимптотики

$$\sigma \simeq 1 - 2 \exp\left(- \frac{w_o^2}{T} \right) , \qquad (33)$$

$$w \simeq w_o \left[1 - \frac{2 w_o}{u} \exp\left(- \frac{w_o^2}{T} \right) \right] \qquad \left(w_o \equiv \frac{2u}{4u - 1} \right) , \qquad (34)$$

$$C_v \simeq \frac{w_o^4}{T^2} \exp\left(- \frac{w_o^2}{T} \right) . \qquad (35)$$

В случае $0 \le u \le 1/2$ гетерофазных флуктуаций в системе нет при температурах ниже температуры нуклеации

$$T_n = \frac{\sqrt{2u}}{2\, \mathrm{arth}\, \sqrt{2u}} \qquad (36)$$

Из (36) видно, что $T_n \to 0$ при $u \to 1/2$ и что $T_n \to 1/2$ при $u \to 0$. Случай $u = 0$ соответствует чистому сегнетоэлектрику (без гетерофазных флуктуаций) с обычной критической температурой $T_c = 1/2$.

Критическое поведение системы определяется разложением термодинамических величин по степеням $\tau \equiv (T-T_c)/T_c$, где $T_c = 1/8$. Это дает следующие выражения для параметра порядка:

$$\sigma \simeq \begin{cases} \left(\frac{6u}{2u-3}\right)^{1/2} (-\tau)^{1/2}, & u \ne \frac{3}{2}, \\ 1.712\,(-\tau)^{1/4}, & u = \frac{3}{2}, \end{cases} \qquad (37)$$

сегнетоэлектрической вероятности

$$w \simeq \begin{cases} \frac{1}{2} + \frac{3(-\tau)}{4(2u-3)}, & u \ne \frac{3}{2}, \\ \frac{1}{2} + 0.244\,(-\tau)^{1/2}, & u = \frac{3}{2} \end{cases} \qquad (38)$$

и теплоемкости

$$C_v \simeq \begin{cases} \frac{3u}{2u-3}, & u \ne \frac{3}{2}, \\ 0.733\,(-\tau)^{-1/2}, & u = \frac{3}{2}. \end{cases} \qquad (39)$$

Фазовый переход является переходом второго рода при $u < 0$ или $u > 3/2$. При $0 < u < 3/2$ в системе происходит переход первого рода, и разложения (37)-(39) теряют смысл. Смену рода перехода нетрудно проследить, используя разложение Ландау для термодинамического потенциала. В случае фазового перехода первого рода выше точки перехода имеется метастабильное состояние до температуры спинодального распада

$$T_s = \frac{w_s^3}{4u}\left(4u + 3\sigma_s^2\right)\left(1-\sigma_s^2\right), \quad w_s \equiv w(T_s), \quad \sigma_s \equiv \sigma(T_s). \qquad (40)$$

6. Внешнее поле

Если сегнетоэлектрик находится во внешнем электрическом поле, то вместо гамильтониана (4) надо брать

$$\tilde{H}_\alpha(\vec{E}_{ext}) = \tilde{H}_\alpha - \frac{w_\alpha}{S}\sum_i S^z_{i\alpha} E_{ext}, \qquad (41)$$

где считается, что поле $\vec{E}_{ext}$ направлено вдоль оси z. Исследуем эту ситуацию, для простоты полагая $\omega \to 0$.

В качестве параметра порядка теперь имеем

$$\sigma_\alpha = th\, \frac{w_\alpha^2 \sigma_\alpha + 2 w_\alpha h}{2T} \qquad \left(h \equiv \frac{E_{ext}}{J}\right). \qquad (42)$$

Отбор решений уравнения (42), соответствующих сегнетоэлектрической и параэлектрической фазам, осуществляется с помощью метода восстановления нарушенной симметрии /12/, согласно которому должны выполняться следующие предельные условия:

$$\lim_{h\to 0} \sigma_1 \ne 0, \quad \lim_{h\to 0} \sigma_2 = 0. \qquad (43)$$

Вероятность сегнетоэлектрической фазы принимает вид

$$w = \frac{2u - \sigma_2^2 + 2h(\sigma_1 - \sigma_2)}{4u - \sigma_1^2 - \sigma_2^2}. \qquad (44)$$

Так как σ_α ограничено, то из (44) видно, что при увеличении внешнего поля возникает ситуация, когда

$$w = 1 \quad (h = h_n). \qquad (45)$$

Следовательно, внешнее электрическое поле подавляет гетерофазные зародыши, которые исчезают, как только поле достигнет величины

$$h_n = \frac{2u - \sigma_n^2}{2\sigma_n}, \quad \sigma_n = th\, \frac{u}{T\sigma_n}. \qquad (46)$$

Например, при нулевой температуре

$$h_n = u - \frac{1}{2} \quad (T = 0). \qquad (47)$$

При $h > h_n$ параэлектрические зародыши в сегнетоэлектрике отсутствуют.

Определим восприимчивость

$$\varkappa = \left(\frac{\partial P}{\partial h}\right)_{h=0} = -T\left(\frac{\partial^2 y}{\partial h^2}\right)_{h=0}, \quad P = -T\frac{\partial y}{\partial h} = w\sigma. \qquad (48)$$

В основном состоянии

$$\varkappa = \frac{2(1-2u)}{4u-1} \quad (T=0). \qquad (49)$$

Условия устойчивости, исследованные в пункте 3, показывают, что при $T = 0$ зародыши существуют, если $u > 1/2$. При этом восприимчивость (49) отрицательна. Это означает, что при наложении электрического поля зародыши превращаются в кластеры с поляризацией, обратной основной поляризации сегнетоэлектрика.

Вблизи критической точки

$$\varkappa \simeq \begin{cases} \frac{2u}{2u-3}\,(-\tau)^{-1}, & u \ne \frac{3}{2}, \\ 0.520\,(-\tau)^{-1}, & u = \frac{3}{2}. \end{cases} \qquad (50)$$

Переход второго рода соответствует $u > 3/2$, поэтому вблизи T_c восприимчивость всегда положительна. Критический индекс в трикритической точке $u_t = 3/2$ не меняется.

7. Зарождающееся сегнетоэлектричество

В параэлектрической фазе ($T > T_c$) параметр порядка равен нулю. То есть в среднем система не поляризована. Тем не менее в ней могут существовать кластеры с хаотическим направлением поляризации. Размеры таких кластеров в приближении среднего поля оценить невозможно, но их существование учитывается благодаря тому, что термодинамический потенциал (8) даже при $\sigma = 0$ является функцией фазовой вероятности w :

$$y(w) = \frac{1}{T}\left[u\left(w^2 - w + \frac{1}{2}\right) + E_0 - \mu\right] - \ln\left[4\,ch\,\frac{w\omega}{2T}\,ch\,\frac{(1-w)\omega}{2T}\right]. \tag{5I}$$

Из условия экстремальности $\partial y(w)/\partial w = 0$ следует уравнение

$$w = \frac{1}{2} + \frac{\omega}{2}\left[th\,\frac{w\omega}{2T} - th\,\frac{(1-w)\omega}{2T}\right], \tag{52}$$

очевидным решением которого служит $w = I/2$. При этом из (5I) получаем

$$y\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{T}\left(\frac{u}{4} + E_0 - \mu\right) - 2\ln\left(2\,ch\,\frac{\omega}{4T}\right).$$

Тогда, как в случае чистого параэлектрика ($w \equiv 0$), мы имели бы

$$y(0) = \frac{1}{T}\left(\frac{u}{2} + E_0 - \mu\right) - \ln\left(4\,ch\,\frac{\omega}{2T}\right) = y(1).$$

Если разность

$$\Delta y = y(0) - y\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{u}{4T} - \ln\frac{ch(\omega/2T)}{ch^2(\omega/4T)} \tag{53}$$

положительна, то это означает, что состояние с $y(I/2)$ более термодинамически выгодно, чем состояние с $y(0)$. Поэтому, хотя средняя поляризация и равна нулю, отличие w от нуля свидетельствует, что в системе может существовать квазидальний порядок, соответствующий возникновению кластеров со случайной по направлению поляризацией. Эквивалентное явление в магнетиках называется зародышевым ферромагнетизмом /50/. В данном случае это явление можно назвать зародышевым сегнетоэлектричеством.

Зародышевое сегнетоэлектричество существует в интервале температур от T_c до верхней температуры нуклеации T_n' , определяемой равенством $\Delta y = 0$, откуда

$$T_n' = \frac{u/4}{\ln ch(\omega/2T_n') - 2\ln ch(\omega/4T_n')}. \tag{54}$$

Для того чтобы проверить, при каких условиях уравнение (54) имеет решения, рассмотрим две крайние ситуации, когда $\omega/T_n' \ll 1$ и когда $\omega/T_n' \gg 1$. В первом случае для разности (53) справедливо разложение

$$\Delta y \simeq \frac{1}{4T}\left(u + \frac{\omega^2}{2T}\right) \qquad \left(\frac{\omega}{T} \ll 1\right).$$

Принимая во внимание условие устойчивости гетерофазного состояния (30), видим, что при малой частоте туннелирования $\Delta y > 0$ при всех температурах выше критической, другими словами, $T_n' \to \infty$. В противоположном случае

$$\Delta y \simeq \frac{u}{4T} - \ln 2 \qquad \left(\frac{\omega}{T} \gg 1\right).$$

Следовательно, для верхней температуры нуклеации получаем

$$T_n' \simeq \frac{u}{4\ln 2} = 0.361\,u \qquad \left(\frac{\omega}{T_n'} \gg 1\right). \tag{55}$$

В точке T_n' зародышевое сегнетоэлектричество исчезает. При температурах от T_c до T_n' вероятность $w \equiv I/2$, так же, как и в работе Кука /3/.

8. Роль размерности

В приближении среднего поля все результаты , как известно, не зависят от размерности пространства. Для анализа роли размерности надо обменный интеграл J_{ij} в гамильтониане (4) считать близкодействующим. Рассмотрим, например, двумерную систему на квадратной решетке с взаимодействием только ближайших соседей. Тогда в случае $\omega = 0$ задача решается точно. Упорядоченному состоянию отвечает максимальное собственное значение трансфер-матрицы, а разупорядоченному – минимальное. В этой ситуации численное решение показывает, что гетерофазное состояние может существовать лишь как метастабильное в окрестности критической точки при $u \gg I/2$. При удалении от T_c теплоемкость становится отрицательной, что свидетельствует о неустойчивости системы. Соответствующее поведение теплоемкости показано на рисунке, где $u = U/4J_{ij}$ принимает значения $u = I/2$ (кривая I), $u = 3/2$ (кривая 2), $u = 3$ (кривая 3).

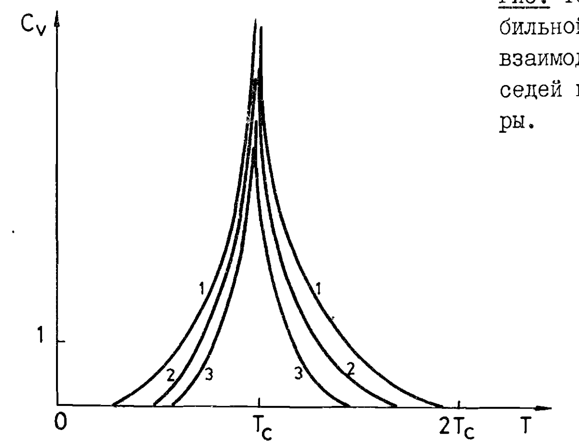

Рис. Теплоемкость метастабильной двумерной системы с взаимодействием ближайших соседей как функция температуры.

Общий вывод приведенного анализа следующий. Гетерофазное состояние становится менее устойчивым при понижении размерности пространства и одновременном уменьшении радиуса взаимодействия.

9. Влияние дефектов

В экспериментах Меринга и Сувелака[44] было выяснено, что увеличение концентрации дефектов в сегнетоэлектрике усиливает гетерофазные флуктуации. Этот факт находит простое объяснение в рассматриваемой модели.

Пусть дефектность сегнетоэлектрика состоит в том, что не все узлы решетки заняты соответствующими атомами. Такую ситуацию можно описать с помощью переменной $\eta_i = 0;\ 1$. Гамильтониан гетерофазного сегнетоэлектрика с дефектами принимает вид

$$\tilde{H} = \tilde{H}_1 \oplus \tilde{H}_2 , \tag{56}$$

$$\tilde{H}_\alpha = -w_\alpha^2 \sum_{ij} J_{ij} S_{i\alpha}^z S_{j\alpha}^z \eta_i \eta_j - \Omega w_\alpha \sum_i S_{i\alpha}^x \eta_i -$$

$$- \frac{w_\alpha}{S} \sum_i S_{i\alpha}^z E_{ext} \eta_i + \frac{w_\alpha^2}{2} \sum_{ij} U_{ij} \eta_i \eta_j + w_\alpha (E_0 - \mu) \sum_i \eta_i .$$

Для разделения переменных, относящихся к псевдоспинам и дефектам, воспользуемся вариационным принципом Гиббса-Боголюбова. Введем гамильтониан

$$H_0 = \bigoplus_\alpha H_\alpha (S) + H(\eta) , \tag{57}$$

$$H_\alpha(S) = - w_\alpha^2 \sum_{ij} \tilde{J}_{ij} S_{i\alpha}^z S_{j\alpha}^z - \tilde{\Omega} w_\alpha \sum_i S_{i\alpha}^x - \tilde{E} \frac{w_\alpha}{S} \sum_i S_{i\alpha}^z ,$$

$$H(\eta) = - \sum_{ij} \Phi_{ij} \eta_i \eta_j - \bar{\mu} \sum_i \eta_i .$$

Для любых двух гамильтонианов $\tilde{H}$ и H_0 справедливы неравенства

$$y_0 + \frac{\beta}{N} \langle \tilde{H} - H_0 \rangle \le y \le y_0 + \frac{\beta}{N} \langle \tilde{H} - H_0 \rangle_0 , \tag{58}$$

где

$$y_0 = - \frac{1}{N} \ln \mathrm{Tr} \exp(-\beta H_0) .$$

Эффективные константы, входящие в пробный гамильтониан (57), находятся из условия экстремума величины

$$\bar{y} = y_0 + \frac{\beta}{N} \langle \tilde{H} - H_0 \rangle_0 \tag{59}$$

относительно корреляционных функций:

$$\frac{\delta \bar{y}}{\delta \langle S_{i\alpha}^z S_{j\alpha}^z \rangle_0} = \frac{\delta \bar{y}}{\delta \langle S_{i\alpha}^x \rangle_0} = \frac{\delta \bar{y}}{\delta \langle S_{i\alpha}^z \rangle_0} = 0 ,$$

$$\frac{\delta \bar{y}}{\delta \langle \eta_i \eta_j \rangle_0} = \frac{\delta \bar{y}}{\delta \langle \eta_i \rangle_0} = 0 . \tag{60}$$

Условия (60) дают

$$\tilde{J}_{ij} = J_{ij} \langle \eta_i \eta_j \rangle_0 , \quad \tilde{\Omega} = \Omega \langle \eta_i \rangle_0 , \quad \tilde{E} = E_{ext} \langle \eta_i \rangle_0 ,$$

$$\Phi_{ij} = \sum_\alpha w_\alpha^2 \left(J_{ij} \langle S_{i\alpha}^z S_{j\alpha}^z \rangle_0 - \frac{1}{2} U_{ij} \right),$$

$$\bar{\mu} = \mu - E_0 + \sum_\alpha w_\alpha \left(\Omega \langle S_{i\alpha}^x \rangle_0 + \frac{E_{ext}}{S} \langle S_{i\alpha}^z \rangle_0 \right) .$$

Химический потенциал μ определяется как функция термодинамических параметров при фиксировании средней концентрации дефектов $c \equiv 1 - \langle \eta_i \rangle$. Из полученных выражений видно, что наличие в сегнетоэлектрике дефектов приводит к перенормировке гамильтониана, похожей на ту, которая имеет место при усреднении по гетерофазным флуктуациям[13,14]. Поэтому естественно, что последние усиливаются благодаря присутствию дефектов.

10. Прочие свойства

Квазидинамика модели может быть исследована с помощью метода Монте-Карло. Такое исследование было проведено для модели с взаимодействием $J_{ij} = J/N$ и при различных начальных условиях параметра порядка $\sigma(0)$. Вводя формально вместо дискретных шагов процедуры Монте-Карло непрерывное время, зависимость от него параметра порядка можно аппроксимировать законом

$$\sigma(t) = \sigma(0)\, e^{-\gamma t} + \sigma_{eq} \left(1 - e^{-\gamma t}\right) ,$$

в котором σ_{eq} – равновесное значение параметра порядка, γ – константа релаксации, численное значение которой определяется параметрами гамильтониана.

Когда система представляет собой гетерофазную смесь, ее кинетические характеристики являются линейной комбинацией величин, соответствующих разным фазам, разумеется, с учетом перенормировки. Например, коэффициент диффузии имеет вид

$$D = w_1 D_1(w_1) + w_2 D_2(w_2) .$$

Аналогичным образом выражается динамический формфактор, а соответственно, и сечение рассеяния нейтронов гетерофазным сегнетоэлектриком.

Автору приятно поблагодарить за полезные обсуждения и советы Н.М.Плакиду и А.С.Шумовского, а за машинные вычисления Е.К.Башкирова, В.П.Гердта и В.Б.Кислинского.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bruce A.D., Cowley R.A. Structural Phase Transitions. Taylor and Francis, London, 1981.
2. Аксенов В.Л., Плакида Н.М., Стаменкович С. Рассеяние нейтронов сегнетоэлектриками. Энергоатомиздат, Москва , 1984.
3. Cook H.E.-Phys. Rev., 1977, B15, p.1477.
4. Frenkel J. Kinetic Theory of Liquids. Clarendon, Oxford, 1946.
5. Юкалов В.И. В кн.: Проблемы статистической механики. ОИЯИ Д17-11490, Дубна, 1978, с.437.
6. Shumovsky A.S., Yukalov V.I.-Chem. Phys. Lett., 1985, 117, p.617.
7. Rigamonti A., Brookeman J.-Phys. Rev., 1980, B21, p.2681.
8. Brookeman J., Rigamonti A.-Phys.Rev., 1981, B24, p.4925.
9. Розенман Г.И., Охапкин В.А., Чепелев Ю.Л., Шур В.Я.-Письма ЖЭТФ, 1984,39, с.397.
10. Юкалов В.И.-ТМФ, 1976, 26, с.403.
11. Yukalov V.I.-Physica, 1981, 108A, p.402.
12. Yukalov V.I.-Phys.Lett., 1981, 85A, p.68.
13. Yukalov V.I.-Phys.Rev., 1985, B32, p.436.
14. Юкалов В.И. ОИЯИ, Р17-85-370, Дубна, 1985.
15. Шумовский А.С., Юкалов В.И.-ЭЧАЯ, 1985, 16, с.1274.
16. Башкиров Е.К., Юкалов В.И. В кн.: Применение методов классической и квантовой теории к решению физических задач. Изд.унив., Куйбышев, 1983, с.99.
17. Башкиров Е.К., Юкалов В.И. В кн.: Проблемы статистической механики . ОИЯИ Д17-84-850, Дубна, 1984, с.76.
18. Башкиров Е.К., Юкалов В.И. В кн.: Международный симпозиум по избранным проблемам статистической механики, ОИЯИ Д17-84-407, Дубна, 1984, с.15.
19. Blinc R., Hadzi D.-Mol. Phys., 1958, 1, p.391.
20. Blinc R., Zeks B. Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics. North-Holland, Amsterdam, 1974.
21. Lines M.E., Glass A.M. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Clarendon, Oxford, 1977.
22. Шумовский А.С., Юкалов В.И.-ДАН СССР, 1980, 252, р.581.
23. Shumovsky A.S., Yukalov V.I.-Physica, 1982, 110A, p.518.
24. Шумовский А.С., Юкалов В.И. В кн.: Международная школа по физике высоких энергий. ОИЯИ Д24-83-179, Дубна, 1983, с.223.
25. Shumovsky A.S., Yukalov V.I.-Chem. Phys.Lett., 1981, 83, p.582.
26. Yumoto S., Mizoguchi M., Jida S.-J. Phys. Soc. Jap., 1984, 53, p.26.

27. Echari L., Tollo M., Gili P.-Sol. State Comm., 1980, 36, p.1021.
28. Bärner K., Santandrea C., Neitzel U., Gmelin E.-Phys. Stat.Sol., 1984, B123, p.541.
29. Пасечник Л.А., Слесаренко Н.В.-ФТТ, 1982, 24, с.944.
30. Scott J. Habbal F., Hidaka M.-Phys. Rev., 1982, B25, p.1805.
31. Gesi K.-Jap.J.Appl. Phys., 1980, 19, p.1051.
32. Reissner M., Steiner W., Kappler J., Bauer P., Besnus M.-J. Phys., 1984, F14, p.1249.
33. Коваленко А.А., Нагаев Э.Л.-ФТТ, 1983, 25, с.2723.
34. Meissner G., Binder K.-Phys. Rev., 1975, B12, p.3948.
35. Binder K., Meissner G., Mais H.-Phys. Rev., 1976, B13, p.4890.
36. Вако В.Г. Зиненко В.И.-ЖЭТФ, 1973, 64, с.650.
37. Nettleton R.E.-J.Phys., 1974, C7, p.3785.
38. Ohtomi K., Nakano H.-J. Phys. Soc. Jap., 1978, 44, p.387.
39. Леванюк А.П. и др.-ЖЭТФ, 1979, 76, с 345.
40. Ramires R., Falicov L.-Phys. Rev., 1971, B3, p.2425.
41. Varma C., Heine V.-Phys. Rev., 1975, B11, p.4763.
42. Кочарян А.Н., Хомский Д.И.-ЖЭТФ, 1976, 71, с.767.
43. Jefferson J.H.-J. Phys., 1976, c9, c.269.
44. Mehring M., Suwelack D.-Phys Rev Lett., 1979, 42, p.317.
45. Юкалов В.И.-ТМФ, 1976, 28, с.92.
46. Yukalov V.I.-Physica, 1977, 89A, p.363.
47. Yukalov V.I.-Phys.Lett., 1981, 81A, p.433.
48. Шумовский А.С., Юкалов В.И.-ДАН СССР, 1982, 266, с.320.
49. Yukalov V.I.-Phys. Lett., 1981, 81A, p.249.
50. Херд К.М.-УФН, 1984, 142, с.331.

Рукопись поступила в издательский отдел
8 апреля 1987 года.