

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

2975/82

28/VI-82

P17-82-165

В.Л.Аксенов, А.Ю.Дидык

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
В СТРУКТУРНО-НЕУСТОЙЧИВЫХ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Направлено на II Всесоюзный семинар
по физике сегнетоэластиков, Воронеж, 1982

1982

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к твердым растворам соединений, каждое из которых может испытывать структурный фазовый переход, обусловлен двумя причинами. Во-первых, на их основе можно изучать физические явления в области фазового перехода при постепенном изменении состава вещества. Во-вторых, твердые растворы интересны с точки зрения получения новых материалов с заданными свойствами.

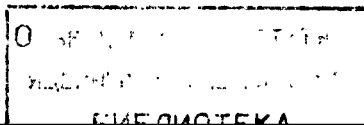
Теория твердых растворов в настоящее время достаточно хорошо развита лишь для относительно простых решеток, обладающих устойчивым фононным спектром^{/1/}. Для описания структурно-неустойчивых твердых растворов обычно используют простейшие модели в приближении среднего поля^{/2-4/}. Более последовательный подход на основе метода когерентного потенциала в теории самосогласованных фононов был развит в работе^{/5/}. Во всех этих работах были рассмотрены случаи, когда взаимодействие в примесном кристалле не зависит от сорта компоненты. В то же время недавние эксперименты^{/6/} по изучению фазовых переходов в смешанных кристаллах чистых сегнетоэластиков галогенидов одновалентной ртути $Hg_2(Cl, Br)_2$ показали, что разница взаимодействий может привести к аномальной концентрационной зависимости температуры перехода.

В настоящей работе рассмотрена модель структурно-неустойчивого твердого раствора с учетом зависимости взаимодействия от сорта компонент. В разделе 2 сформулирована модель, в разделе 3 проведен анализ концентрационной зависимости температуры перехода в приближении виртуального кристалла, в разделе 4 обсуждаются выполненные и возможные эксперименты по изучению твердых растворов несобственных сегнетоэластиков, а также полученные результаты.

2. МОДЕЛЬ

В данной работе мы будем рассматривать структурные фазовые переходы типа смещения, для которых характерно наличие мягкой фононной моды. Для модельного описания воспользуемся представлением локальной нормальной координаты /см., например^{/7/} /, которая описывает смещения атомов в отдельной элементарной ячейке, участвующих в критическом нормальном колебании.

Предполагая, что примесная компонента не меняет симметрии критического колебания, модельный гамильтониан запишем в виде^{/5/}:



$$H = \sum_{n\alpha} t_{n\alpha} \left[\frac{p_{n\alpha}^2}{2m_\alpha} - \frac{A_\alpha}{2} x_{n\alpha}^2 + \frac{B_\alpha}{4} x_{n\alpha}^4 \right] + \frac{1}{4} \sum_{\substack{n\alpha \\ n'\beta}} t_{n\alpha} t_{n'\beta} \phi_{nn'}^{\alpha\beta} (x_{n\alpha} - x_{n'\beta})^2 / 1/$$

где проекционный оператор $t_{n1} = 1 - t_{n2} = 1$ /или 0/, если в узле решетки n находится элементарная ячейка сорта $\alpha = 1$ /или $\alpha = 2$ /. $x_{n\alpha}$, $p_{n\alpha}$ - локальные нормальные координаты и сопряженные импульсы, описывающие критическое колебание в ячейке сорта α в узле решетки n , m_α - приведенная масса ячейки. Взаимодействие $\phi_{nn'}^{\alpha\beta}$ описывает эффективное взаимодействие ячеек одной компоненты при $\alpha = \beta$ и ячеек разных компонент при $\alpha \neq \beta$.

Одночастичный потенциал в /1/ имеет разный вид в зависимости от знака A_α . При $A_\alpha < 0$ это устойчивый потенциал с одним минимумом. В этом случае компоненту α будем называть "жесткой". При $A_\alpha > 0$ потенциал имеет два минимума /"мягкая" компонента/. В этом случае система характеризуется двумя параметрами, f_0 и λ :

$$f_0^\alpha = \frac{\sum_n \phi_{nn}^{\alpha\alpha}}{A_\alpha^2} = \frac{\sum_n \phi_{nn}^{\alpha\alpha} A_\alpha / B_\alpha}{4V_{0\alpha}} = \frac{\omega_{m\alpha}^2}{\Omega_{0\alpha}^2}; \lambda_\alpha = \frac{\sqrt{A_\alpha / m_\alpha}}{4V_{0\alpha}} = \frac{b_\alpha}{3\Omega_{0\alpha}^2} / 2/$$

где $V_{0\alpha} = A_\alpha^2 / 4B_\alpha$ - глубина одночастичного потенциала, $\Omega_{0\alpha}^2 = A_\alpha / m_\alpha$ - частота нулевых колебаний, $\omega_{m\alpha}^2$ - максимальная частота дисперсионной кривой мягкой моды и $b_\alpha = 6B_\alpha / m_\alpha^2$ - константа ангармонизма, f_0^α - относительная сила связи, характеризующая отношение энергии связи и $V_{0\alpha}$. Фазовому переходу типа смещения соответствует $f_0 \gg 1$. Переход, т.е. возникновение смещенного состояния с $\langle x_{n\alpha} \rangle \neq 0$, возможен, если параметр квантовости $\lambda < \lambda_0$ ($\sim \sqrt{f_0}$) - некоторого критического значения. Это означает, что энергия нулевых колебаний должна быть мала по сравнению с глубиной одночастичного потенциала. При $\lambda > \lambda_0$ система остается несмещенной даже при нулевой температуре, т.е. эффективный одночастичный потенциал является потенциалом гармонического типа, как в случае жесткой компоненты. Аналогичная ситуация возникает в квантовых кристаллах гелия, где нулевые колебания приводят к эффективному, хотя и ангармоническому, но с одним минимумом потенциалу.

Таким образом, в дальнейшем мы будем рассматривать три типа примесной компоненты: жесткую, мягкую и квантовую.

Рассмотрим теперь условия равновесия в системе /1/. Представим смещение $x_{n\alpha}$ относительно равновесных положений в высокосимметричной /высокотемпературной/ фазе в виде квазиравновесных положений /в низкотемпературной фазе/ $\eta_{n\alpha} = \langle x_{n\alpha} \rangle$ и динамических /колебательных/ смещений $u_{n\alpha}(t)$.

$$x_{n\alpha} = \eta_{n\alpha} + u_{n\alpha}(t) \quad /3/$$

Усредненные по колебаниям решетки уравнения движения для нормальной координаты сорта α в узле решетки n : $d/dt \langle p_{n\alpha}(t) \rangle = 0$ - позволяют найти квазиравновесные положения $\eta_{n\alpha}$. Используя /1/ при $t_{n\alpha} = 1$, получаем

$$\eta_{n\alpha} [-A_\alpha + B_\alpha (\eta_{n\alpha}^2 + 3 \langle u_{n\alpha}^2 \rangle)] + \sum_{n'\beta} t_{n'\beta} \phi_{nn'}^{\alpha\beta} (\eta_{n\alpha} - \eta_{n'\beta}) = 0. \quad /4/$$

При получении /4/ мы пренебрегли ангармонической поправкой более высокого порядка $\langle u_{n\alpha}^3 \rangle$, то есть использовали псевдогармоническое приближение /9/. Усредняя теперь в /4/ член с взаимодействием по конфигурации примесей $\langle \dots \rangle_c$ в узлах $n' \neq n$ и пренебрегая корреляцией в расположении примесей для $\eta_{n\alpha} - \eta_{n'\alpha}$, находим систему уравнений:

$$\begin{aligned} \eta_1 [B_1 \eta_1^2 + 3B_1 \langle u_{n1}^2 \rangle - A_1] + c_2 \phi_0^{12} (\eta_1 - \eta_2) &= 0, \\ \eta_2 [B_2 \eta_2^2 + 3B_2 \langle u_{n2}^2 \rangle - A_2] + c_1 \phi_0^{12} (\eta_2 - \eta_1) &= 0, \end{aligned} \quad /5/$$

где введена концентрация компоненты сорта α : $c_\alpha = \langle t_{n\alpha} \rangle_c$. Комбинируя уравнение /5/, получаем соотношение

$$\begin{aligned} \eta_1 [\phi_0^{12} - A_1 + B_1 (\eta_1^2 + 3 \langle u_{n1}^2 \rangle)] &= \\ = \eta_2 [\phi_0^{12} - A_2 + B_2 (\eta_2^2 + 3 \langle u_{n2}^2 \rangle)] &. \end{aligned} \quad /6/$$

Из соотношения /6/ видно, что если $A_1 < \phi_0^{12}$, то η_1 и η_2 обращаются в ноль одновременно, т.е. дефект приводит к дополнительному искажению решетки только ниже T_c , когда $\eta_1 \neq 0$. Если $A_2 > \phi_0^{12}$, то уравнение /6/ допускает решения $\eta_2 \neq 0$ /перестройка структуры дефекта /5,10/. Однако они реализуются только в случае $V_{02} \gg V_{01}$ /"замороженные" дефекты/. Таким образом, роль дефектов зависит не только от характеристик одночастичного потенциала, но и от сил взаимодействия примесной компоненты с матрицей. Температурная зависимость квазиравновесных положений η_α определяется корреляционными функциями смещений $\langle u_{n\alpha}^2 \rangle$, для вычисления которых нужно знать восприимчивость системы. Ее мы вычислим в следующем разделе.

3. КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕРЕХОДА

Для качественного обсуждения влияния дефектов на фазовый переход получим восприимчивость модели /1/ в простейших приближениях. Рассмотрим линейную реакцию системы на зависящее от времени внешнее поле $h_{n\alpha}(t) = h_\alpha \exp[iq r_n - i\omega t]$. Уравнение движения для нормальной и примесной ячеек / $\alpha = 1, 2$ /, используя /1/ при $t_{n\alpha} = 1$, запишем в виде:

$$m_a \frac{d^2 x_{na}}{dt^2} + \gamma_a \frac{dx_{na}}{dt} + [-A_a + B_a x_{na}^2] x_{na} + \sum_{n'\beta} t_{n'\beta} \phi_{nn'}^{a\beta} (x_{na} - x_{n'\beta}) = h_a, \quad /7/$$

где γ_a - феноменологические константы затухания в результате взаимодействия данной моды с другими степенями свободы решетки. Воспользуемся приближением типа среднего поля, в котором корреляциями в распределении примесей в члене с взаимодействием в сумме /7/ пренебрегают. В результате операторы проектирования на состояния сорта a заменяются на их средние значения - концентрации $c_a = \langle t_{na} \rangle$. В равновесном состоянии $\langle u_{na} \rangle$, где усреднение проводится по термодинамическим состояниям системы и конфигурациям примесей, равны нулю. При наличии внешнего поля, однако, $\langle u_{na} \rangle$ можно представить в виде

$$\langle u_{na} \rangle = u_a \exp[i \vec{q} \vec{r}_n - i \omega t].$$

Линеаризуя уравнения /7/ относительно переменных u_{na} : $B_a u_{na}^3 = 3B_a \langle u_{na}^2 \rangle u_{na}$ и используя условия равновесия /5/, получаем систему уравнений для переменных u_a :

$$(-m_1 \omega^2 - i\gamma_1 \omega + \omega_{1q}^2) u_1 - c_2 \phi_q^{12} u_2 = h_1, \quad /8a/$$

$$(-m_2 \omega^2 - i\gamma_2 \omega + \omega_{2q}^2) u_2 - c_1 \phi_q^{12} u_1 = h_2, \quad /8b/$$

где ω_{aq} - частоты фононов /линейных возбуждений/ в усредненной по конфигурациям системе:

$$\omega_{1q}^2 = A_1 \Delta_1 + c_2 \phi_0^{12} + c_1 (\phi_0^{11} - \phi_q^{11}), \quad /9a/$$

$$\omega_{2q}^2 = A_1 \Delta_2 + c_1 \phi_0^{12} + c_2 (\phi_0^{22} - \phi_q^{22}), \quad /9b/$$

Δ_a - щель в фононном спектре, обусловленная одночастичным потенциалом:

$$A_1 \Delta_a = 3B_a (\eta_a^2 + \langle u_{na}^2 \rangle) - A_a. \quad /10/$$

Решение системы уравнений /8/ можно записать в виде

$$u_1 = (\chi_{11} + \chi_{12}) h_1; \quad u_2 = (\chi_{21} + \chi_{22}) h_2, \quad /11/$$

где $\chi_{a\beta}$ - условные восприимчивости системы, определяемые матрицей

$$[\chi(q, \omega)]^{-1} = \begin{pmatrix} -\omega^2 m_1 - i\omega \gamma_1 + \omega_{1q}^2 & -c_2 \phi_q^{12} \\ -c_1 \phi_q^{12} & -\omega^2 m_2 - i\omega \gamma_2 + \omega_{2q}^2 \end{pmatrix} /12/$$

и соответствующие откликам одной из подсистем, когда другая фиксирована.

Тогда полная восприимчивость системы в приближении среднего кристалла имеет вид

$$\bar{\chi}(q, \omega) = c_1 (\chi_{11} + \chi_{12}) + c_2 (\chi_{21} + \chi_{22}) = \frac{c_1 [-m_2 \omega^2 - i\gamma_2 \omega + \omega_{2q}^2] + c_2 [-m_1 \omega^2 - i\gamma_1 \omega + \omega_{1q}^2] + 2c_1 c_2 \phi_q^{12}}{[-m_1 \omega^2 - i\gamma_1 \omega + \omega_{1q}^2] [-m_2 \omega^2 - i\gamma_2 \omega + \omega_{2q}^2] - c_1 c_2 (\phi_q^{12})^2}. \quad /13/$$

Такое приближение аналогично приближению средней Т-матрицы в теории неупорядоченных кристаллов /17/.

Корреляционные функции смещений можно вычислить с помощью флуктуационно-диссипационных теорем:

$$\langle u_{na}^2 \rangle = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega}{2T} \text{Im} \chi''_{na na}(\omega) d\omega. \quad /14/$$

Это выражение значительно упрощается в классическом пределе $T \gg \omega$, в котором, используя разложение котангенса, получаем

$$\langle u_{na}^2 \rangle \approx T \text{Re} \chi_{na na}(\omega=0) = \frac{T}{N} \sum_q \text{Re} \chi_a(q, \omega=0). \quad /15/$$

Таким образом, выражение для восприимчивости /13/ становится полностью определенным для заданных параметров модели.

Температура фазового перехода T_0 определяется из условия обращения в нуль обратной статической восприимчивости при $q=q_0$ - критическому значению волнового вектора.

Рассмотрим случай, когда $q_0=0$, т.е. фурье-образ взаимодействия $\phi_{a\beta}$ имеет максимум при $q=0$. Тогда согласно /9/, /13/ T_0 определяется уравнением

$$(A_1 \Delta_1 + c_2 \phi_0^{12})(A_1 \Delta_2 + c_1 \phi_0^{12}) - c_1 c_2 (\phi_0^{12})^2 = 0, \quad /16/$$

где Δ_1, Δ_2 имеют вид /10/. Это уравнение можно еще упростить, если воспользоваться приближением виртуального кристалла, которому соответствует пренебрежение членами $-A_1 \Delta_a / \phi_0^{12}$. Используя это условие, из /16/ получаем уравнение

$$c_1 A_1 \Delta_1(T_0) + c_2 A_1 \Delta_2(T_0) = 0. \quad /17/$$

Вычислим корреляционные функции $\langle u_{na}^2 \rangle$. Представим дисперсионную зависимость в виде

$$\phi_0^{a\beta} - \phi_q^{a\beta} = \varepsilon_{a\beta} q^2, \quad \varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}. \quad /18/$$

Чтобы получить аналитическое выражение для T_0 , рассмотрим классический предел, т.е. воспользуемся уравнением /15/. От суммирования по q перейдем к интегрированию по частоте с дебаевской функцией распределения $g(\omega^2) = 3\omega/\omega_m^2$, где $m\omega_m^2 = 2\phi_0^{11}$ /при $T = T_0$ / - максимальная частота для данной фоновой ветви. В приближении $A_1 \Delta_a / \phi_0^{12} \ll 1$, полагая $\eta_1 = \eta_2 = 0$, при $T = T_0$ получаем выражение для среднеквадратичных смещений в виде

$$\langle u_{na}^2 \rangle = \frac{T}{s(c_1, c_2)} \frac{1}{N} \sum_q \frac{1}{\varepsilon_{11} q^2} = \frac{T}{s(c_1, c_2)} \int_0^{\omega_m} \frac{g(\omega^2) d\omega^2}{\omega^2} = \frac{3T}{s(c_1, c_2) \phi_0^{11}},$$

где

$$s(c_1, c_2) = c_1^2 + c_2^2 \frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}} + 2c_1 c_2 \frac{\varepsilon_{12}}{\varepsilon_{11}} \approx c_1^2 + c_2^2 \frac{\phi_0^{22}}{\phi_0^{11}} + 2c_1 c_2 \frac{\phi_0^{12}}{\phi_0^{11}}. \quad /20/$$

Приближенное равенство в /20/ означает, что мы полагаем взаимодействие всех типов имеющими примерно один радиус. Используя /19/ и /10/, из уравнения /17/ получаем

$$T_0(x) = T_0(0) s(x) \frac{1 + (\gamma - 1)x}{1 + (\kappa - 1)x}, \quad /21/$$

где мы обозначили концентрацию второй компоненты c_2 через x ($c_1 = 1 - x$) и ввели температуру перехода в чистой системе при $x = 0$:

$$T_0(0) = \frac{\phi_0^{11} A_1}{9B_1}. \quad /22/$$

Параметры γ и κ равны:

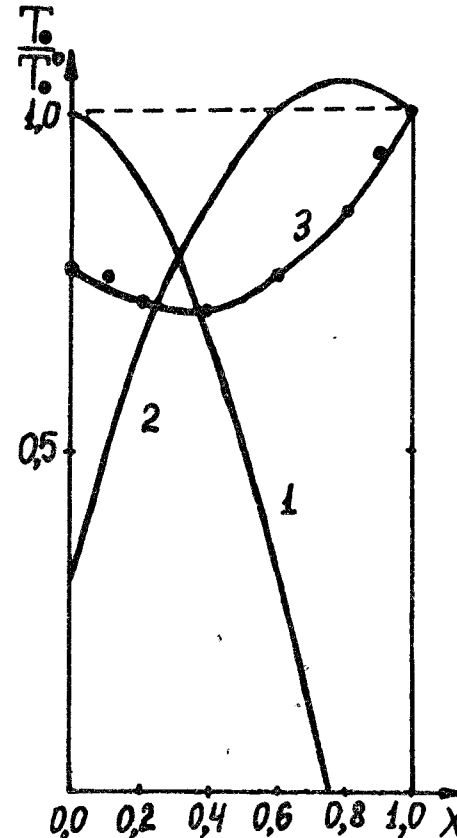
$$\gamma = \frac{A_2}{A_1}, \quad \kappa = \frac{B_2}{B_1}. \quad /23/$$

Спектр частот фононов определяется полюсами восприимчивости /13/. При слабом затухании имеется две ветви:

$$2\omega_{\pm}^2 = (\tilde{\omega}_{1q}^2 + \tilde{\omega}_{2q}^2) \pm \left[(\tilde{\omega}_{1q}^2 - \tilde{\omega}_{2q}^2)^2 + \frac{4c_1 c_2}{m_1 m_2} (\phi_q^{12})^2 \right]^{1/2}, \quad /24/$$

где $\tilde{\omega}_{aq}^2 = \omega_{aq}^2 / m_a$. Используя уравнение /16/, можно видеть, что при $T \rightarrow T_0$, $q \rightarrow q_0$, $\omega_{q_0}^2 \rightarrow 0$, т.е. мягкая мода обращается в нуль при той же температуре, что и обратная восприимчивость. В пределе малой концентрации $c_2 \ll 1$ ($\phi_{nn}^{22} = 0$) в сечении рассеяния будут наблюдаться пики, соответствующие мягкой моде /9а/ и моде /9б/, в данном случае локализованной. Ширина этих пиков определяется параметрами затухания γ_1 и γ_2 . При $T \rightarrow T_0$, $q \rightarrow q_0$, $\omega_{1q_0}^2 \rightarrow 0$ и фоновые пики будут двигаться к центру $\omega = 0$, сливаясь в пределе в пик квазиупругого рассеяния с шириной $\sim \gamma_1$ и интенсивностью $\sim c_1 / \omega_{1q_0}^2$.

Обсудим теперь характер поведения температуры перехода. Концентрационная зависимость определяется четырьмя параметрами: γ , κ /23/ и $\phi_0^{22} / \phi_0^{11}$, $\phi_0^{12} / \phi_0^{11}$, которые можно определить из независимых экспериментальных данных /см. следующий раздел/. В случае равных силовых постоянных $s(x) = 1$ и, как видно из /21/, влияние примесей на температуру перехода зависит от



соотношения параметров одночастичных потенциалов основной решетки и дефектов. Если примесная ячейка имеет более мелкий одночастичный потенциал /"менее мягкая", чем в основной решетке, примесь/, то температура перехода уменьшается. Полагая $B_1 = B_2$, получим $T_0(x) = T_0(0)(1 - x(1 - \gamma))$.

В предельном случае жестких примесей ($A_2 < 0$), которые стабилизируют высокотемпературную фазу, фазовый переход при определенной концентрации совсем исчезает. Например, при $B_2 = B_1$, $A_2 = -A_1$, $T_0(x) = T_0(0)(1 - 2x)$, т.е. при $x = 0,5$ T_0 обращается в нуль.

К такому же эффекту будут приводить и "квантовые" примеси.

Концентрационная зависимость температуры перехода /21/. 1 - "жесткая" примесная компонента, 2, 3 - "мягкая" примесная компонента, точки на кривой 3 - результаты эксперимента /8/ для смеси $Hg_2(Cl_{1-x}Br_x)_2$.

Для их рассмотрения уже нельзя ограничиться уравнением /15/, а нужно использовать полное уравнение /14/.

Если примесная ячейка имеет более глубокий, чем в основной решетке, одночастичный потенциал /"более мягкая" примесь/, то температура перехода увеличивается.

В случае разных силовых постоянных $\phi_0^{a\beta}$ концентрационная зависимость T_0 более сложная. На рисунке показаны возможные зависимости, следующие из выражения /21/. Кривая 1 соответствует жесткой примесной компоненте при значениях параметров $\gamma = -0,33, \kappa = 0,33, \frac{\phi_0^{22}}{\phi_0^{11}} = 0,5, \frac{\phi_0^{12}}{\phi_0^{11}} = 1,2$, кривая 2 - мягкой примесной компоненте при значениях параметров $\gamma = 0,78, \kappa = 0,72, \frac{\phi_0^{22}}{\phi_0^{11}} = 0,3, \frac{\phi_0^{12}}{\phi_0^{11}} = 1,2$ и кривая 3 - тоже мягкой компоненте при значениях параметров γ и κ таких же, как в предыдущем случае, но при $f_0^{22}/f_0^{11} = 0,71$ и $f_0^{12}/f_0^{11} = 0,55$.

Точками на этой кривой обозначены результаты экспериментов /6/, которые мы обсудим в следующем разделе.

4. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Для сравнения результатов модельного анализа с экспериментом рассмотрим несобственные сегнетоэластики, для которых изменение структуры при фазовом переходе описывается параметром порядка, не являющимся упругой деформацией. Спонтанная деформация при этом возникает как эффект более высокого порядка /7/. Весьма удобным для такого сравнения представляется семейство чистых несобственных сегнетоэластиков галогенидов одновалентной ртути Hg_2X_2 / $X = Br, Cl, I$ / - см. обзор /10/. Фазовый переход типа удвоения периода решетки наблюдался в Hg_2Br_2 при 143 К и в Hg_2Cl_2 при 185 К. Переход происходит из тетрагональной фазы в ромбическую и сопровождается возникновением при $T \leq T_0$ спонтанной деформации и сегнетоэластических доменов. В кристаллах Hg_2I_2 фазовый переход не обнаружен. Недавно /6/ фазовый переход изучался в смешанных кристаллах $Hg_2(Cl_x Br_{1-x})_2$ в интервале значений x от 0 до 1. Была обнаружена сильно нелинейная концентрационная зависимость температуры перехода /см. рисунок, кривая 3/. Фазовые переходы в смешанных кристаллах $Hg_2(Cl, Br)_2$, так же как и в чистых кристаллах, вызваны конденсацией акустических поперечных фононов в X-точке на границе зоны Бриллюэна и могут быть интерпретированы с помощью одной мягкой моды /6/. Такое представление о неустойчивости фононного спектра при фазовом переходе подтверждается экспериментами по неупругому рассеянию нейтронов в Hg_2Cl_2 /12/, в которых хорошо видно, что при $T \rightarrow T_0$ конец акустической ветви опускается, а часть дисперсионной кривой при $q < q_1$ остается без изменения. Таким образом, при описании критической моды изме-

няющуюся с температурой ее часть можно рассматривать как оптическую моду, а q - пространство - как сферу с центром в точке X ($\vec{q} \rightarrow \vec{q}_X + \vec{q}$) и радиусом, равным параметру обрезания $(-q_1)^{1/3}$. В этом смысле в данном случае следует применять модель /1/.

Оценим параметры модели. Рассмотрим сначала основные параметры модели /2/. Для чистой системы согласно /9/, /10/, /19/ частота мягкой моды в парафазе имеет вид

$$\omega_{q=0}^2 = \frac{A}{m} \left(\frac{3B \langle u^2 \rangle}{A} - 1 \right) \approx \frac{A}{m} \left(\frac{6BT}{A\phi_0} - 1 \right) \equiv \Omega_0^2 \frac{T - T_0}{T_0}, \quad /25/$$

где T_0 - температура Кюри-Вейса /22/,

$$T_0 = \phi_0 \frac{A}{6B} = \frac{\Omega_0^2 \omega_m^2}{b}, \quad /26/$$

ω_m^2 можно определить, например, из нейтронного эксперимента. Таким образом, зная закон /25/, температуру перехода T_0 и максимальную частоту моды ω_m , можно определить параметры f_0 и λ . Можно найти также и параметры твердого раствора /23/

$$\gamma = \frac{\Omega_{02}^2 \cdot m_2}{\Omega_{01}^2 m_1}, \quad \kappa = \frac{\Omega_{02}^2}{\Omega_{01}^2} \frac{\omega_{m2}^2}{\omega_{m1}^2} \frac{T_{01}}{T_{02}} \left(\frac{m_2}{m_1} \right). \quad /27/$$

Используя данные работ /11,12/, получаем

$$\gamma = 0,78, \quad \kappa = 0,72.$$

Используя эти данные, можно определить и отношение силовых постоянных: $\phi_0^{22}/\phi_0^{11} \approx 0,71$. Таким образом, для сравнения /21/ с экспериментом остается один свободный параметр - ϕ_0^{12}/ϕ_0^{11} , который можно определить по любой одной точке на кривой 3 /рисунок/. Эта кривая была получена именно таким образом при значении $\phi_0^{12}/\phi_0^{11} = 0,55$.

Теперь рассмотрим твердый раствор $Hg_2(Cl_2, I)_2$ или $Hg_2(Br, I)_2$. На основе анализа предыдущего раздела можно сделать предположение, что поведение таких смесей будет описываться кривой 1 /см. рисунок/. Представляется интересным проведение экспериментов, подобных /6/, на таких соединениях. Обращение в нуль температуры перехода наблюдалось, например, в сегнетоэлектрических твердых растворах TSCC-TSCB /14/. Здесь замена Cl на Br приводит к зависимости типа кривой 1 /см. рисунок/ при $x_0 = 0,75$. Параметры в этом случае были выбраны с помощью подгонки экспериментальной кривой /14/ методом наименьших квадратов.

Примером случая, когда в твердом растворе одна из компонент является "квантовой", могут служить соединения $(Ba, Sr)TiO_3$, $(Pb, Sr)TiO_3$. Используя данные по рассеянию нейтронов для $PbTiO_3$ /15/, для $SrTiO_3$ и $BaTiO_3$ /16-18/, получаем следующие значения параметров модели /25/, /26/, /2/:

	Ω_0 /МэВ/	ω_m /МэВ/	b /МэВ ³ /	f_0	λ
PbTiO ₃	7,5	21	405	7,7	0,94
BaTiO ₃	11	16,4	975	2,2	0,12
SrTiO ₃	4,1	16,4	1530	16	3,6

С помощью этих параметров структурный фазовый переход в данных соединениях можно интерпретировать следующим образом. Переход в PbTiO₃ соответствует переходу типа смещения с малыми флуктуациями параметра порядка $/f_0 \gg 1/$ и низкой частотой нулевых колебаний $\lambda \ll \lambda_c (\sim \sqrt{f_0})$. Переход в BaTiO₃ тоже соответствует переходу типа смещения, но с сильными флуктуациями. В SrTiO₃ энергия нулевых колебаний настолько велика, что ячейка в эффективном одночастичном потенциале $/1/$ имеет энергетический уровень выше горба в одночастичном потенциале. В результате возможного фазового перехода не происходит: частота мягкой моды уменьшается при $T \rightarrow 0$, но в нуль не обращается ^{/16/}. В пользу этой картины свидетельствуют недавние эксперименты по изучению квантовых свойств в SrTiO₃ ^{/19/}. Таким образом, в твердых растворах (Ba, Sr)TiO₃ и (Pb, Sr)TiO₃ BaTiO₃ и PbTiO₃ играют роль "мягкой" компоненты, а SrTiO₃ - квантовой. Свойства этих твердых растворов подробно были изучены теоретически в работе ^{/5/}.

Таким образом, проведенное рассмотрение показывает, что модель $/1/$ уже в простейших приближениях может быть использована для изучения разнообразных свойств структурно-неустойчивых твердых растворов. Более строгое исследование модели может быть проведено с помощью различных приближений метода когерентного потенциала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Теория и свойства неупорядоченных материалов. "Мир", М., 1977.
2. Зайцев Р.О. ФТТ, 1973, 16, с. 1874.
3. Копсин П.И. ФТТ, 1974, 16, с. 2709.
4. Брок А.Я., Тункун Э.А. Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1975, 235, с. 117.
5. Аксенов В.Л., Бретер Х., Плакида Н.М. ФТТ, 1978, 20, с. 1469.
6. Барта Ч. и др. ФТТ, 1981, 23, с. 3153.
7. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. "Мир", М., 1981.
8. Аксенов В.Л., Шрайбер Ю. ОИЯИ, Р17-11753, Дубна, 1978; Изв. АН СССР, сер. физ., 1979, 43, с. 1593.
9. Аксенов В.Л., Плакида Н.М., ТМФ, 1978, т. 34, с. 364.
10. Леванюк А.П. и др. ЖЭТФ, 1979, 76, с. 345.
11. Каплянский А.А., Марков Ю.Ф., Барта Ч. Изв. АН СССР, сер. физич., 1979, 43, с. 1641.

12. Benoit J.P. et al. Ferroelectrics, 1980, 25, p. 569.
13. Малкин Б.З., Мительман А.А., Поликарпов С.Д. Изв. АН СССР, сер. физ., 1979, 43, с. 1598.
14. Windsch W., Van Treeck E. Kristall und Technik, 1978, 13, p. 513.
15. Shirane G. et al. Phys. Rev., 1970, B2, p. 155.
16. Cowley R.A. Phys. Rev., 1964, A134, p. 981.
17. Bruce A.D., Cowley R.A. J. Phys. C., 1973, 6, p. 2422.
18. Harada J., Axe J.D., Shirane G. Phys. Rev., 1971, B4, p. 155.
19. Müller K.A., Burkard H. Phys. Rev., 1979, B19, p. 3593.

Рукопись поступила в издательский отдел
2 марта 1982 года.

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

Д1,2-9224	IV Международный семинар по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1975.	3 р. 60 к.
А-9920	Труды Международной конференции по избранным вопросам структуры ядра. Дубна, 1976.	3 р. 50 к.
Д9-10500	Труды II Симпозиума по коллективным методам ускорения. Дубна, 1976.	2 р. 50 к.
Д2-10533	Труды X Международной школы молодых ученых по физике высоких энергий. Баку, 1976.	3 р. 50 к.
Д13-11182	Труды IX Международного симпозиума по ядерной электронике. Варна, 1977.	5 р. 00 к.
Д17-11490	Труды Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1977.	6 р. 00 к.
Д6-11574	Сборник аннотаций XV совещания по ядерной спектроскопии и теории ядра. Дубна, 1978.	2 р. 50 к.
Д3-11787	Труды III Международной школы по нейтронной физике. Алушта, 1978.	3 р. 00 к.
Д13-11807	Труды III Международного совещания по пропорциональным и дрейфовым камерам. Дубна, 1978.	6 р. 00 к.
	Труды VI Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1978 /2 тома/	7 р. 40 к.
Д1,2-12036	Труды V Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1978	5 р. 00 к.
Д1,2-12450	Труды XII Международной школы молодых ученых по физике высоких энергий. Приморско, НРБ, 1978.	3 р. 00 к.
	Труды VII Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц, Дубна, 1980 /2 тома/	8 р. 00 к.
Д11-80-13	Труды рабочего совещания по системам и методам аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике, Дубна, 1979	3 р. 50 к.
Д4-80-271	Труды Международной конференции по проблемам нескольких тел в ядерной физике. Дубна, 1979.	3 р. 00 к.
Д4-80-385	Труды Международной школы по структуре ядра. Алушта, 1980.	5 р. 00 к.
Д2-81-543	Труды VI Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1981	2 р. 50 к.
Д10,11-81-622	Труды Международного совещания по проблемам математического моделирования в ядерно-физических исследованиях. Дубна, 1980	2 р. 50 к.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу:
101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79
Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований

Аксенов В.Л., Дидык А.Ю. Фазовые переходы в структурно-нестойчивых твердых растворах P17-82-165

Рассмотрена микроскопическая модель фазового перехода типа смещения в твердых растворах. В приближении виртуального кристалла получен ряд предсказаний для концентрационной зависимости температуры перехода. Обсуждаются твердые растворы несоответствия сегнетоэластиков.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1982

Aksenov V.L., Didyk A.Yu. Phase Transitions in Structural Unstable Solid Solutions P17-82-165

The microscopic model of the displacive phase transition is considered. In the virtual crystal approximation the number of predictions for the concentrational dependence of the transition temperature is obtained. The solid solutions of strange ferroelastics are discussed.

The investigation has been performed at the Laboratory of Theoretical Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1982

Перевод О.С.Виноградовой.