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[1,2]. 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[10-14] и была проиллюстрирована различными моделями[15]. Этот подход [10-14] был сформулирован также и для сегнетоэлектриков[16-18]. 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[19], 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]

$$\tilde{H} = \tilde{H}_1 \oplus \tilde{H}_2 , \quad \tilde{H}_\alpha = \left(\frac{U}{2} w_\alpha^2 + E_0 w_\alpha - \mu w_\alpha \right) N - \qquad \text{(I)}$$

$$- (\Omega w_\alpha + \Omega' w_\alpha^2) \sum_i S_{i\alpha}^x - w_\alpha^2 \sum_{ij} \left(J_{ij} S_{i\alpha}^z S_{j\alpha}^z + B_{ij} S_{i\alpha}^x S_{j\alpha}^x \right) \quad (\alpha = 1,2),$$

в котором

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

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

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

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

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

при условии нормировки

$$w_1 + w_2 = 1 , \quad 0 \le w_\alpha \le 1 . \qquad (3)$$

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

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

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

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

в котором

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

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

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

В дальнейшем для удобства будем использовать обозначения

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

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

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

а второе

$$(4u - \sigma^2) w^2 + w\left[\omega \,\mathrm{th}\, \frac{\omega(1-w)}{2T} - 2u\right] - \omega^2 = 0 . \tag{I0}$$

3. Основное состояние

При нулевой температуре из уравнения (9) следует

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

а (I0) приводит к равенству

$$w = \frac{2u - \omega}{4u - 1} . \tag{I2}$$

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

$$u \geqslant \sup\left\{\frac{1}{4}, \frac{\omega}{2}, \frac{1-\omega}{2}\right\} , \tag{I3}$$

либо

$$u \le \inf\left\{\frac{1}{4}, \frac{\omega}{2}, \frac{1-\omega}{2}\right\} . \tag{I4}$$

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

$$\omega \le \frac{1}{2} , \quad u \geqslant \frac{1}{4} , \tag{I5}$$

или

$$\omega \geqslant \frac{1}{2} , \quad u \le \frac{1}{4} . \tag{I6}$$

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

$$u < \frac{\omega}{2} , \quad \omega > \frac{1}{2} , \tag{I7}$$

либо

$$u > \frac{1-\omega}{2} , \quad \omega < \frac{1}{2} . \tag{I8}$$

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

$$w = \frac{1}{2} , \quad \sigma = 0 \quad \left(\omega = \frac{1}{2} , \quad 0 < u < \infty\right) . \tag{I9}$$

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

$$T_c = \frac{\omega}{4\,\mathrm{arth}\,2\omega} \,. \tag{2I}$$

Эта температура меньше, чем температура перехода в чистом сегнетоэлектрике T_0, что следует из сравнения указанных температур:

$$T_c = \frac{\mathrm{arth}\,\omega}{2\,\mathrm{arth}\,2\omega}\,T_0\,, \qquad T_0 = \frac{\omega}{2\,\mathrm{arth}\,\omega}\,.$$

Критическая температура (2I) 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:

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

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 (2I) имеем

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

А для трикритической линии из (22) находим

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

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

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

Критический индекс отличается от трикритического.

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

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

Очевидно,

$$\varepsilon = \lim_{\tau \to 0} \ln w \,/\, \ln|\tau|\,. \tag{27}$$

Анализируя уравнения (9) и (I0), убеждаемся, что на трикритической линии (22) индекс (27) тоже меняется скачком:

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

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

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

Отсюда получаем

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

В частности, при малой частоте туннелирования

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

5. <u>Слабое туннелирование</u>

В сегнетоэлектрике существует фазовый переход при критической температуре (2I), 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 (I0) дают

$$\sigma = \mathrm{th}\,\frac{w^2\sigma}{2T}\,, \qquad w = \frac{2u}{4u - \sigma^2}\,. \tag{3I}$$

Система стабильна, если положительны величины

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

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

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

$$\sigma \simeq 1 - 2\exp\left(-\frac{w_0^2}{T}\right), \tag{33}$$

$$w \simeq w_0\left[1 - \frac{2w_0}{u}\exp\left(-\frac{w_0^2}{T}\right)\right] \qquad \left(w_0 \equiv \frac{2u}{4u-1}\right), \tag{34}$$

$$C_v \simeq \frac{w_0^4}{T^2}\exp\left(-\frac{w_0^2}{T}\right). \tag{35}$$

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 $T_0 = 1/2$.

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

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

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

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

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 :

$$y(w) = \frac{1}{T}\left[u\left(w^2 - w + \frac{1}{2}\right) + E_0 - \mu\right] - \ln\left[4\,\mathrm{ch}\,\frac{w\omega}{2T}\,\mathrm{ch}\,\frac{(1-w)\omega}{2T}\right]. \tag{51}$$

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

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

очевидным решением которого служит $w = 1/2$. При этом из (51) получаем

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

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

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

Если разность

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

положительна, то это означает, что состояние с $y(1/2)$ 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

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

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

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

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

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

Следовательно, для верхней температуры нуклеации получаем

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

В точке T_n' зародышевое сегнетоэлектричество исчезает. При температурах от T_c до T_n' вероятность $w \equiv 1/2$, 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 $u \gg 1/2$. 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 $u = 1/2$ (кривая 1), $u = 3/2$ (кривая 2), $u = 3$ (кривая 3).

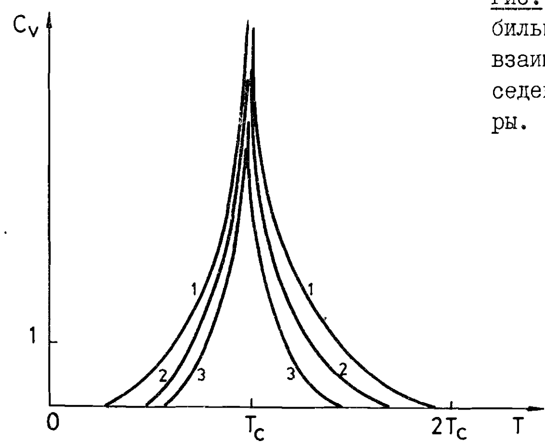

Рис. Теплоемкость метастабильной двумерной системы с взаимодействием ближайших соседей как функция температуры.

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

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

$$\tilde{H}_\alpha = -w_\alpha^2 \sum_{ij} \mathcal{J}_{ij} S_{i\alpha}^z S_{j\alpha}^z \eta_i \eta_j - \Omega w_\alpha \sum_i S_{i\alpha}^x \eta_i - \frac{w_\alpha}{S} \sum_i S_{i\alpha}^z E_{ext} \eta_i + \frac{w_\alpha^2}{2} \sum_{ij} U_{ij} \eta_i \eta_j + w_\alpha (E_0 - \mu) \sum_i \eta_i .$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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 $\mathcal{J}_{ij} = \mathcal{J}/N$ 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., Tello 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.

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

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

Юкалов В.И.

Р17-87-229

Гетерофазные флуктуации в сегнетоэлектриках

Рассмотрена модель сегнетоэлектрика КДР-типа, в котором существуют гетерофазные флуктуации. Найдены условия стабильности таких состояний. Исследовано влияние гетерофазных флуктуаций на термодинамические характеристики, в особенности в критической области. Показано, что при определенном соотношении между параметрами гамильтониана появляется трикритическая линия. Гетерофазные флуктуации существуют в интервале температур от нижней точки нуклеации $T_n < T_c$ до верхней точки нуклеации $T_n' > T_c$. В промежутке от T_c до T_n' система представляет собой зародышевый сегнетоэлектрик. Поведение фазовых вероятностей согласуется с экспериментальными данными.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1987

Перевод Т.Ю.Думбрайс

Yukalov V.I.

P17-87-229

Heterophase Fluctuations in Ferroelectrics

The model of KDP-type ferroelectric, in which heterophase fluctuations can occur, is considered. Stability conditions of such states are found. The influence of heterophase fluctuations on thermodynamic characteristics, especially in the critical region, is investigated. It is shown that for some correlation between Hamiltonian parameters a tricritical line appears. Heterophase fluctuations exist in the temperature interval from a lower nucleation point $T_n < T_c$ up to an upper nucleation point $T_n' > T_c$. In the region between T_c and T_n' the system is a kind of an incipient ferroelectric. The behaviour of phase probabilities is in agreement with experimental data.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1987