

УДК 539.2.537.226

©1995

ВЛИЯНИЕ СЛУЧАЙНЫХ ПОЛЕЙ ДЕФЕКТОВ НА ДАЛЬНИЙ ПОРЯДОК В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ДИПОЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

М.Д.Глинчук, В.А.Стефанович

Институт проблем материаловедения АН Украины, Киев
Поступило в Редакцию 6 мая 1994 г.

Теоретически исследовано влияние случайных электрических полей дефектов на сегнетоэлектрический дальний порядок, индуцируемый примесными диполями в сильнополяризуемых диэлектриках. В качестве примера дополнительные дефекты взяты точечные электрические заряды и упругие диполи (центры дилатации). Рассчитана функция распределения, учитывающая одновременное действие случайных полей как диполей, так и дополнительных дефектов. Указанная функция распределения использована для расчета температуры фазового перехода T_c и критической концентрации диполей n_{cr} , необходимой для возникновения дальнего порядка при нулевой температуре. Показано, что дополнительные дефекты существенно повышают n_{cr} и понижают T_c вплоть до полного разрушения дальнего порядка. Теория качественно верно описывает наблюдавшееся недавно понижение T_c при введении заряженных примесей в $Pb_{1-x}Ge_xTe$ и $PbTe_{1-x}S_x$. Обсуждается возможность объяснения особенностей фазовых переходов в $K_{1-x}Li_xTaO_3$ и $PbMg_{1/3}Nd_{2/3}O_3$ на основе полученных результатов.

В последнее десятилетие исследование фазовых переходов в разупорядоченных сегнетоэлектриках является одной из интереснейших и широко обсуждаемых проблем физики фазовых переходов. Это связано как с разнообразием фазовых переходов в неупорядоченных системах (сегнетоэлектрические и сегнетоэластические фазы, состояния дипольного и квадрупольного стекол, промежуточные фазы сегнетостекла), так и с необычностью их физических свойств.

Интенсивно изучаются следующие разупорядоченные сегнетоэлектрики: виртуальные сегнетоэлектрики с дипольными примесями, например $KTaO_3:Li$, Nb , Na , $STiO_3:Ca$, $PbTe:Ge$; сегнетоэлектрики с размытыми фазовыми переходами, например $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) или $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PSN); смешанные семейства KDR, например $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ (RADP). Общим для всех перечисленных систем является наличие случайно расположенных в решетке кристалламатрицы электрических диполей, способных реориентироваться между несколькими направлениями, диктуемыми симметрией этой решетки. Знакопостоянные электрические поля, возникающие в результате косвенного взаимодействия электрических диполей через мягкие

фононы решетки [1], приводят к принципиальной возможности возникновения дальнего сегнетоэлектрического порядка в указанных системах. Реальное же возникновение фаз с дальним либо ближним (стекольным) порядком, однако, определяется конкуренцией упомянутых знакопостоянных и знакопеременных случайных полей, обусловленных прямым взаимодействием диполей в неупорядоченных системах.

Несмотря на указанное сходство, фазовые переходы в разупорядоченных сегнетоэлектриках существенно различаются. Так, в виртуальных сегнетоэлектриках с нецентральными ионами наблюдались сегнетоэлектрическая фаза и состояние дипольного стекла при $x > x_{cr}$ и $x < x_{cr}$ соответственно (x_{cr} — критическая концентрация нецентральных ионов) [2]. В сегнетоэлектриках с размытыми фазовыми переходами в последнее время обсуждается переход только в состояние дипольного стекла (см. например [3,4]). Наибольшее разнообразие фазовых переходов наблюдалось к настоящему времени в смешанных сегнетоэлектриках семейства KDP: сегнетоэлектрическая, антисегнетоэлектрическая фазы, дипольные стекла и промежуточные фазы [5].

На наш взгляд, основная причина этих особенностей заключается в разнообразии случайных полей в этих системах. Тем не менее до настоящего времени рассмотрены лишь случайные электрические поля электрических диполей, индуцирующих переход в виртуальных сегнетоэлектриках. Рассчитанная на этой основе критическая концентрация [6] оказывается значительно меньше наблюдаемой [7]. Изменение этой величины за счет иных примесных электрических диполей, создающих дополнительные электрические случайные поля, рассмотрено в [8]. Качественно результаты такого рассмотрения достаточно очевидны, но в нем оставлен открытым вопрос о фазовом переходе, индуцируемом этими диполями. Необходимы также отсутствующие пока исследования природы и количества таких диполей.

Вместе с тем неупорядоченным сегнетоэлектрикам присущ ряд естественных дефектов, природа которых хорошо изучена. Например, не вызывает сомнений наличие в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом типа PMN примесных точечных зарядов и создаваемых ими статических электрических полей. Эти поля будут случайными из-за пространственного беспорядка в расположении ионов В-подрешетки в структуре ABO_3 [9].

В настоящей работе проведен расчет критической концентрации электрических диполей, индуцирующих в решетке кристалла-матрицы сегнетоэлектрический фазовый переход, и концентрационной зависимости температуры перехода T_c . Расчет проведен с учетом случайных электрических полей электрических диполей и дефектов другого сорта — упругих диполей и точечных электрических зарядов. Рассчитаны функции распределения указанных случайных полей. Показано, что наличие указанных дефектов другого сорта подавляет фазовый переход, так что для возникновения дальнего порядка в этом случае требуются большие концентрации электрических диполей.

1. Случайные электрические поля диполей и других дефектов

Рассмотрим высокополяризуемый диэлектрик с мягкими фоновыми модами, включающий случайно расположенные и случайно ориентированные в решетке кристалла-матрицы электрические диполи, а также точечные дефекты, обладающие избыточным зарядом либо упругим дипольным моментом. Гамильтониан системы записывается в виде

$$\mathcal{H} = \sum_{i\beta} \left(\sum_{j\alpha} \mathcal{K}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{ij}) l_j^\alpha + \mathcal{E}^\beta(\mathbf{r}_i) \right) l_i^\beta \equiv \sum_{i\beta} E^\beta(\mathbf{r}_i) l_i^\beta, \quad (1)$$

где $l_i = \mathbf{d}_i^*/d_i^*$ — единичный вектор вдоль направления эффективного дипольного момента i -го дефекта, $\mathbf{E}(\mathbf{r}_i)$ — внутреннее электрическое поле, причем первый и второй члены в скобках (1) определяют случайное электрическое поле, создаваемое в месте расположения i -го диполя другими такими же диполями и дефектами иного сорта соответственно, $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$, $\alpha, \beta = x, y, z$. Функция $\mathcal{K}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{ij})$ в кристаллах с мягкими фоновыми модами в гармоническом приближении имеет вид [1]

$$\mathcal{K}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{ij}) = -d^{*2}/\varepsilon_0 \{f_1(r_{ij})\delta_{\alpha\beta} + (3n_\alpha n_\beta - \delta_{\alpha\beta})f_2(r_{ij})\}, \quad (2a)$$

$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}, \quad f_1(x) = \frac{2}{3} \frac{\exp(-x/r_c)}{x r_c^2} + \frac{4\pi}{3V},$$

$$f_2(x) = \frac{1}{x^3} \left[1 - \exp(-x/r_c) \left(1 + \frac{x}{r_c} + \frac{x^2}{3r_c^2} \right) \right], \quad (2b)$$

где ε_0 , r_c и V — диэлектрическая проницаемость, радиус корреляции и объем чистого кристалла соответственно.

Отметим, что второе слагаемое в функции f_1 добавлено для правильного учета граничных условий в короткозамкнутом образце [10]. Как показано в [11], этот член полностью определяется коэффициентом ангармонизма решетки кристалла-матрицы. Там же приведен вид функций $f_1(x)$ и $f_2(x)$ с учетом ангармонизма. Здесь мы этих функций ввиду их громоздкости не приводим.

Источниками внутренних электрических полей $\mathcal{E}(\mathbf{r}_i)$ могут быть точечные заряженные дефекты, заряженные дислокации, а в кристаллах с пьезоэффектом — упругие диполи, дислокации и дисклинации. Количество некоторых из указанных дефектов, например вакансий, примесных ионов, дислокаций, зависит от технологии изготовления и, следовательно, должно изменяться от образца к образцу. В то же время точечные заряженные дефекты обязательно присутствуют, например, в сегнетоэлектриках с размытыми фазовыми переходами из-за беспорядка в расположении ионов В-подрешетки, а также вакансий свинца и кислорода.

Наличие равновесного количества вакансий кислорода, как известно, характерно для решеток со структурой перовскита, и в частности для KTaO_3 и SrTiO_3 . Для смешанных систем семейства KDP возможно

наличие упругих диполей, связанных с отличием ионных радиусов замещающих друг друга ионов [12]. Упругие диполи, связанные со статическими смещениями ионов, могут играть важную роль в сегнетоэлектриках с размытыми фазовыми переходами, где все ионы решетки могут быть смещены из положений равновесия в одном из направлений симметрии решетки [13].

В связи со сказанным рассмотрим случайные поля, создаваемые точечными заряженными дефектами и упругими диполями, поскольку именно эти дефекты в основном присущи указанным неупорядоченным системам вне зависимости от технологии их изготовления. Запишем

$$\mathcal{E}(\mathbf{r}_i) = \mathcal{E}_1(\mathbf{r}_i) + \mathcal{E}_2(\mathbf{r}_i),$$

где \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 — соответственно поля точечных зарядов и упругих диполей. Электрическое поле, создаваемое точечными дефектами с зарядом $Z_j e$, запишем, как обычно, в виде

$$\mathcal{E}_1(\mathbf{r}_i) = \sum_j \frac{Z_j e \mathbf{r}_{ij}}{\epsilon_0 r_{ij}^3}. \quad (3)$$

В решетках с пьезоэффектом в параэлектрической фазе электрическое поле упругих диполей $\mathcal{E}_2(\mathbf{r}_i)$ записывается следующим образом:

$$\mathcal{E}_{2\alpha}(\mathbf{r}_i) = \sum_{j,\beta,\gamma} d_{\alpha\beta\gamma} u_{\beta\gamma}(\mathbf{r}_{ij}), \quad (4)$$

где $d_{\alpha\beta\gamma}$ — коэффициенты пьезоэлектрической связи; $u_{\beta\gamma}(\mathbf{r}_{ij})$ — компоненты тензора деформаций, создаваемых в точке \mathbf{r}_i упругими диполями $\Omega_{\alpha\beta}$, расположенными в точках \mathbf{r}_j . Связь между $u_{\beta\gamma}$ и $\Omega_{\beta\gamma}$ в общем случае приведена, например, в [14]. Ниже мы ограничимся наиболее распространенным случаем центров дилатации, так как все точечные дефекты являются центрами дилатации, и учтем только дилатационные свойства упругого диполя, т.е. положим $\Omega_{\alpha\beta} = \Omega_0 \delta_{\alpha\beta}$. Компоненты тензора деформаций в изотропном приближении для неограниченного пространства записываются в виде [14]

$$u_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{\Omega_0}{12\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{1}{r_{ij}^3} [\delta_{\alpha\beta} - 3m_\alpha m_\beta], \quad (5)$$

где $\mathbf{m} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$, ν — коэффициент Пуассона. Укажем, что в высокополяризуемых решетках с мягкими модами компоненты тензора деформаций наряду с членами (5) при достаточно больших концентрациях упругих диполей могут содержать знакопостоянные вклады $\propto \exp(-2r/r_c)$ [15]. В настоящем рассмотрении мы ограничимся случаем не слишком высоких концентраций, когда компоненты тензора деформаций, создаваемых центрами дилатации, описываются выражением (5).

2. Функция распределения случайных полей

В разупорядоченных сегнетоэлектриках многие наблюдаемые физические величины существенно зависят от конкретной реализации случайных полей, и для их расчета следует проводить квантово-статистическое усреднение по этим реализациям, т.е. вводить функцию распределения случайных полей. При этом подходе параметр сегнетоэлектрического порядка, возникающий при температуре фазового перехода T_c , зависящей от концентрации примесей, в разупорядоченных сегнетоэлектриках, описываемых гамильтонианом (1), может быть записан в следующем самосогласованном виде [16]

$$\mathbf{L} = \int f(\mathbf{E}, \mathbf{L}) \langle \mathbf{l} \rangle d\mathbf{E}, \quad (6)$$

где $\langle \dots \rangle$ — тепловое усреднение по возможным ориентациям вектора \mathbf{l} , $f(\mathbf{E}, \mathbf{L})$ — функция распределения случайных электрических полей, определяемая формулой

$$f(\mathbf{E}, \mathbf{L}) = \overline{\langle \langle \delta(\mathbf{E} - \mathbf{E}(\mathbf{r}_i)) \rangle \rangle}, \quad (7)$$

где черта сверху представляет усреднение по пространственным конфигурациям источников случайных полей.

Поскольку $\mathbf{E}(\mathbf{r}_i)$ связано с вектором \mathbf{l} , то скобки $\langle \langle \dots \rangle \rangle$ представляют собой как тепловое усреднение по возможным его ориентациям, так и усреднение по распределению случайных полей. Расчет (7) может быть проведен на основе статистического метода, широко используемого для расчета формы линий поглощения в радио- и оптической спектроскопии [17].

Для независимых источников случайных полей, аддитивно вносящих вклад в суммарное случайное поле (отсутствие корреляций), расчет может быть проведен на основе статистической теории первого порядка [17]. Учитывая, что $\delta(\mathbf{E}) = \delta(E_x) \delta(E_y) \delta(E_z)$ и используя интегральное представление для $\delta(E_\alpha)$ $\alpha = x, y, z$, находим в общем случае для k независимых источников случайных полей $\mathbf{E}(\mathbf{r}) \sum_{m=1}^k \mathbf{E}_m(\mathbf{r})$

$$f(\mathbf{E}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[i\mathbf{E}\boldsymbol{\rho} - \sum_{m=1}^k F_m(\boldsymbol{\rho}) \right] d^3\rho, \quad (8)$$

$$F_m(\boldsymbol{\rho}) = n_m \int \langle \langle \exp(-i\rho E_m(\mathbf{r}) - 1) \rangle \rangle d^3r, \quad (9)$$

где $\mathbf{E}_m(\mathbf{r})$ определяется (1), (3) и (4), n_m — концентрация дефектов m -го сорта. Интегрирование в (9) выполняется по объему кристалла.

Видно, что $F_m(\rho)$ — комплексная величина, причем $\text{Re } F_m(\rho) = \int (1 - \cos(E_m(\mathbf{r})\rho)) d^3r$ определяет ширину функции распределения (дисперсию случайных полей), а мнимая $\text{Im } F_m(\rho) = \int (\sin(E_m(\mathbf{r})\rho)) d^3r$ — положение ее максимума (наиболее вероятное значение случайного поля). Из (8) видно, что для нахождения функции распределения необходимо рассчитать $F_m(\rho)$ по формуле (9) для каждого сорта источников случайных полей.

Подставляя $\mathcal{E}_1(\mathbf{r})$ из (3) в (9) и интегрируя, находим для точечных зарядов

$$\text{Re } F_1(\rho) = \frac{32}{15} n_1 \left(\frac{\pi Z e}{2 \varepsilon_0} |\rho| \right)^{3/2}, \quad \text{Im } F_1(\rho) = 0. \quad (10)$$

Расчет $F_2(\rho)$ для центров дилатации зависит от числа коэффициентов $d_{\alpha\beta\gamma}$, т.е. от симметрии решетки. Для смешанных кристаллов семейства KDP отличны от нуля лишь $d_{\alpha\beta\gamma}$ с разными α , β и γ , причем $d_{zxy} \gg d_{xyz}, d_{yzx}$ (z — полярная ось) [18].

Проведя вычисления для этого случая с учетом (4), (5), находим

$$\text{Re } F_2(\rho) = \frac{\Omega_0}{9} \frac{1 + \nu}{1 - \nu} d_{zxy} |\rho| n_2, \quad \text{Im } F_2(\rho) = 0. \quad (11)$$

Равенство нулю мнимых частей $F_m(\rho)$ для этих дефектов свидетельствует о том, что они вносят вклад лишь в дисперсию случайных полей и тем самым должны затруднять установление дальнего порядка. Для электрических диполей, поле которых определяется первым слагаемым в (1), вычисление теплового среднего в (9) зависит от числа возможных ориентаций вектора \mathbf{l} и в общем случае оказывается функцией $E(l_\alpha) = \varphi(E)$, которая после усреднения по распределению случайных полей переходит в L_α .

Поскольку до настоящего времени подробно рассмотрен лишь случай с двумя возможными ориентациями диполя [16], мы также проведем конкретные расчеты в этой модели ($l_x = \pm 1, l_y = l_z = 0$). Данная модель, являясь относительно простой, позволяет в то же время наглядно проиллюстрировать влияние дополнительных примесей на сегнетоэлектрический фазовый переход, индуцированный электрическими диполями. Указанная модель качественно верно описывает ситуацию в диэлектриках с электрическими диполями [16]. В этой модели, полагая в (1) $\alpha = \beta = z$ и проводя в (9) необходимые усреднения, находим

$$\begin{aligned} \text{Re } F_3(\rho_z) &= \int (1 - \cos(\mathcal{K}^{zz}(\mathbf{r})\rho_z)) d^3r, \\ \text{Im } F_3(\rho_z) &= L_z \int (\sin(\mathcal{K}^{zz}(\mathbf{r})\rho_z)) d^3r. \end{aligned} \quad (12)$$

Расчет интегралов (12) для \mathcal{K}^{zz} в виде (2) и произвольных значений параметра $n_3 r_c^3$ проводился численно [6]. Аналитически расчеты могут быть проведены в двух предельных случаях $n_3 r_c^3 \ll 1$ и $n_3 r_c^3 \gg 1$ (соответственно лоренцевский и гауссовский пределы для функции распределения). В первом случае дальний порядок разрушается случайными

полями самих электрических диполей, т.е. без всякого влияния дополнительных дефектов. Поэтому мы рассмотрим наиболее интересный случай гауссовской функции распределения, когда сегнетоэлектрический переход обязательно реализуется в отсутствие дополнительных дефектов. В этом случае

$$\operatorname{Re} F_3(\rho_z) = \frac{16\pi}{15} \frac{1}{r_c^3} \left(\frac{d^* \rho_z}{\varepsilon_0} \right)^2 n_3, \quad (13)$$

$$\operatorname{Im} F_3(\rho_z) = 4\pi n_3 \frac{d^* \rho_z}{\varepsilon_0} L_z. \quad (14)$$

При наличии в системе точечных заряженных дефектов и центров дилатации, подставляя (13), (14) и (10), (11) в (8), находим для функции распределения

$$\begin{aligned} f(\mathbf{E}) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(E_x \rho_x + E_y \rho_y) + i\rho_z(E_z - E_0 L_z)] \times \\ &\times \exp \left[-A|\rho|^{3/2} - B|\rho| - C\rho_z^2 \right] d\rho_x d\rho_y d\rho_z, \quad E_0 = 4\pi \frac{n_3 d^*}{\varepsilon_0}, \\ A &= \frac{32}{15} \left(\frac{\pi Z e}{2 \varepsilon_0} \right)^{3/2} n_1, \quad B = \frac{\Omega_0}{9} \frac{1 + \nu}{1 - \nu} d_{zxy} n_2, \\ C &= \frac{16\pi}{15} n_3 r_c^3 \left(\frac{d^*}{\varepsilon_0 r_c^3} \right)^2, \quad |\rho| = (\rho_x^2 + \rho_y^2 + \rho_z^2)^{1/2}. \end{aligned} \quad (15)$$

Поскольку в рассматриваемой нами модели среднее поле, выстраивающее диполи, направлено вдоль оси z , в (15) можно заменить $|\rho|$ на ρ и переписать в виде

$$f(\mathbf{E}) = \delta(E_x) \delta(E_y) f_1(E_z), \quad (15a)$$

где

$$f_1(E_z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[i\rho(E_z - E_0 L_z) - A|\rho|^{3/2} - B|\rho| - C\rho^2 \right] d\rho.$$

В общем случае $f_1(E_z)$ представляет собой свертку гауссовой, лоренцевой и хольцмарковской функций распределения. Эта функция рассчитывалась численно, а таблицы, характеризующие зависимость ее параметров: ширины, первого момента, максимальной амплитуды от A, B, C , приведены в [17].

В настоящей работе мы ограничимся актуальным для многих разупорядоченных систем случаем, когда существенен лишь один дополнительный к электрическим диполям источник случайных полей — заряженные либо дилатационные центры. В первом случае $f_1(E_z)$ получается из (15a) при $B = 0$, а во втором — при $A = 0$. Учитывая

характерное для свертки функций рассматриваемого типа соотношение [17]

$$(\delta|\rho|)^{k_3} = (\eta|\rho|)^{k_1} + (\zeta|\rho|)^{k_2},$$

где η , ζ и δ — параметры, характеризующие ширины сворачиваемых и результирующей функций распределения соответственно, находим (полагая $|\rho| = 1/\delta$)

$$(\eta/\delta)^{k_1} + (\zeta/\delta)^{k_2} = 1. \quad (16)$$

В рассматриваемых случаях из (15а) следует, что $k_1 = 2$, $\eta = \sqrt{C}$, а $k_2 = 3/2$, $\zeta = A^{2/3}$ либо $k_2 = 1$, $\zeta = B$ — для точечных зарядов и центров дилатации соответственно, так что (16) переписывается в виде

$$\frac{C}{\delta^2} + \frac{A}{\delta^{3/2}} = 1, \quad (17a)$$

$$\frac{C}{\delta^2} + \frac{B}{\delta} = 1, \quad (17b)$$

Соотношения (17) позволяют рассчитать δ — ширину результирующей функции распределения, являющейся важнейшим ее параметром. Ниже полученные результаты будут использованы для расчета температуры и критической концентрации.

3. Температура сегнетоэлектрического фазового перехода и критическая концентрация

Для рассматриваемых фазовых переходов второго рода температура перехода T_c в разупорядоченных сегнетоэлектриках с фиксированной степенью беспорядка, т.е. для заданных концентраций электрических диполей и других дефектов, может быть получена из (6) как температура, начиная с которой $L \neq 0$.

Перепишем (6) в модели с двумя возможными ориентациями вектора l , когда $\langle l \rangle = \text{th}(E/kT)$

$$L = \int_{-\infty}^{\infty} \text{th}(E/kT) f_1(E - E_0 L) dE, \quad (18)$$

где $E = E_z$. Вводя замену $E - E_0 L = x$ и разлагая $\text{th}(x + E_0 L)$ вблизи $T = T_c$ в ряд по малому параметру L до первого неисчезающего члена, находим для определения температуры перехода соотношение

$$T_c/T_{csp} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f_1(x)}{\text{ch}^2(x/kT_c)} dx, \quad (19)$$

где учтено, что $T_{csp} = E_0$ — температура фазового перехода в приближении среднего поля.

Критерий для определения критической концентрации диполей, индуцирующих сегнетоэлектрический фазовый переход при $T = 0$, может

быть получен из (19) при $T_c \rightarrow 0$. Заменяя в (19) $x/kT_c = y$, разлагая $f_1(ykT_c)$ в ряд и интегрируя, находим

$$2E_0 f_1(0) \geq 1. \quad (20)$$

Формула (20) представляет собой критерий, определяющий критическую концентрацию электрических диполей, и включает два основных параметра функции распределения случайных электрических полей — поле, соответствующее положению ее максимума E_0 и максимальную амплитуду $f_1(0)$.

Подставляя (15а) в (19) и интегрируя по x , находим, что T_c определяется уравнениями

$$\frac{1}{kT_c} = E_0 \int_0^{\infty} \frac{\rho \exp(-C\rho^2 - A\rho^{3/2})}{\text{sh}(\frac{\pi}{2}kT_c\rho)} d\rho, \quad (21a)$$

$$\frac{1}{kT_c} = E_0 \int_0^{\infty} \frac{\rho \exp(-C\rho^2 - B\rho)}{\text{sh}(\frac{\pi}{2}kT_c\rho)} d\rho. \quad (21b)$$

Формулы (21а) и (21b) определяют температуру перехода в случаях, когда дополнительными источниками случайных полей являются точечные заряды и центры дилатации соответственно. Соответствующие этим двум случаям критерии для определения критической концентрации слудуют из (15а) и (20) и записываются в виде

$$\frac{2E_0}{\pi} \int_0^{\infty} \exp(-C\rho^2 - A\rho^{3/2}) d\rho \geq 1, \quad (22a)$$

$$\frac{2E_0}{\pi} \int_0^{\infty} \exp(-C\rho^2 - B\rho) d\rho \geq 1, \quad (22b)$$

Расчет интегралов (21), (22) проводился численно, а результаты представлены на рис. 1, 2 для набора безразмерных параметров $\mu = A/C^{3/4}$ и $\Delta = B/\sqrt{C}$, характеризующих отношение ширины ΔE функций распределения электрических полей дополнительных источников и электрических диполей. Величина $\lambda = E_0/\sqrt{\pi C}$ характеризует соотношение между величиной среднего электрического поля и шириной функции распределения электрических диполей. Из (22) хорошо видно, что при отсутствии дополнительных дефектов ($A = B = 0$) дальний порядок возникает только при $\lambda \geq 1$. Это означает, что $0 \leq \lambda^{-1} \leq 1$, причем значение $\lambda^{-1} = 0$ отвечает при любых μ и Δ приближению среднего поля ($n r_c^3 \rightarrow \infty$) и дает $T_c/T_{csp} = 1$. Поскольку, как следует из (15), $\lambda = \sqrt{15 n_3 r_c^3}$, на рисунках для наглядности приведен второй масштаб в единицах $n_3 r_c^3$. Укажем, что параметр λ зависит только от концентрации диполей, тогда как μ или Δ зависят как от параметров

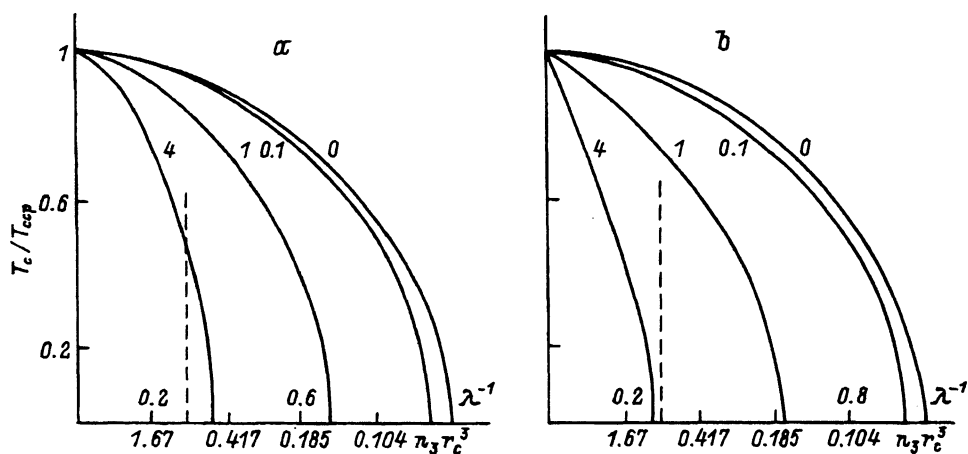


Рис. 1. Зависимость температуры сегнетоэлектрического фазового перехода от концентрации электрических диполей при различных концентрациях точечных зарядов (а) и центров дилатации (б).

Цифры около кривых отвечают значениям μ (а) и Δ (б).

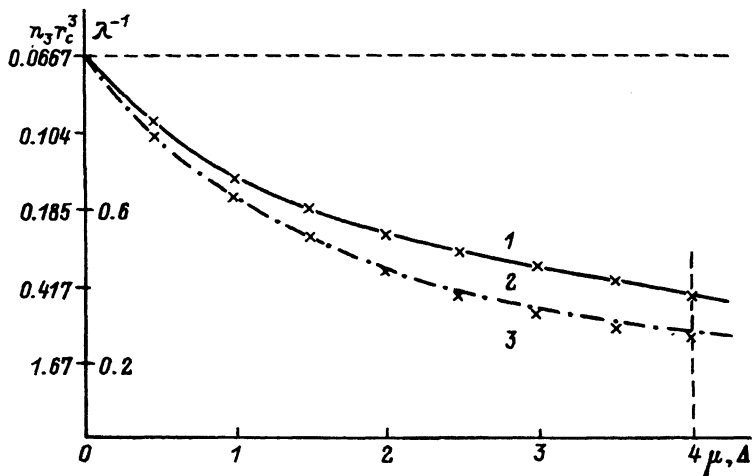


Рис. 2. Зависимость критической концентрации от μ (сплошная линия) и Δ (штрих-пунктирная линия).

Горизонтальная линия отвечает случаю $\mu = \Delta = 0$. Дальний порядок существует в областях 1, 2 и 3 при $\mu = \Delta = 0$ в областях 2 и 3 при $\mu \neq 0, \Delta = 0$ и в области 3 при $\mu = 0, \Delta \neq 0$. Крестиками на кривых показаны результаты расчета по формулам (24а) и (24б) соответственно.

и концентрации дополнительных дефектов, так и от d^* и концентрации диполей

$$\mu = \frac{4\sqrt{\pi}}{15} \left(\frac{Ze\lambda}{d^*n_3^{1/3}} \right)^{3/2} \frac{n_1}{n_3}, \quad \Delta = \frac{\Omega_0 d_{zxy}}{36\sqrt{\pi}} \frac{1 + \nu \varepsilon_0 \lambda n_2}{1 - \nu d^* n_3}.$$

Таким образом, чем меньше величина d^* , тем сильнее влияние дополнительных дефектов на фазовый переход. Отсюда следует также, что большие значения μ и Δ могут быть получены и при малых концентрациях дополнительных источников случайных полей.

Из рисунков видно, что влияние точечных зарядов и центров дилатации на T_c и $(n_3 r_c^3)_{cr}$ качественно подобны: с ростом концентрации точечных зарядов или центров дилатации (с увеличением μ и Δ) на рис. 1 и 2 T_c уменьшается, а критическая концентрация растет, однако величина этих изменений значительно больше для центров дилатации (ср. сплошные и штрих-пунктирные кривые на рис. 2). Из рис. 1, а, б видно также, что, например, для $\Delta = \mu = 4$ и фиксированной концентрации электрических диполей, например $\lambda^{-1} = 0.3$, центры дилатации разрушают фазовый переход, а точечные заряды лишь понижают T_c (вертикальная линия на рис. 1). Можно предположить, что разрушение дальнего порядка при определенных величинах внутренних электрических полей дефектов может качественно объяснить отсутствие дальнего порядка в сегнетоэлектриках с размытыми фазовыми переходами, для которых характерны значительные концентрации посторонних дефектов. Штрих-пунктирные линии на рис. 2 показывают, что для тех же значений $\Delta = \mu = 4$ для точечных зарядов $(n_3 r_c^3)_{cr} \simeq 0.37$, а для центров дилатации $(n_3 r_c^3)_{cr} \simeq 1.07$, в то время как в отсутствие дополнительных дефектов $(n_3 r_c^3)_{cr} \simeq 0.067$. Отсюда следует, что критическая концентрация может изменяться дополнительными дефектами более чем на порядок в соответствии с экспериментальными результатами для $K_{1-x}Li_xTaO_3$ [7], где получено $(x_{Li})_{cr} \simeq 0.02$, тогда как расчет [6], учитывающий только случайные поля электрических диполей дает значение $(x_{Li})_{cr} \simeq 0.001$. Таким образом, случайные поля центров дилатации более эффективно разрушают дальний порядок, чем поля точечных зарядов, что связано с более медленным затуханием лоренцевской функции распределения по сравнению с хольцмарковской. Иными словами, источники, создающие более короткодействующие поля, сильнее разрушают дальний порядок.

Заметим, что оценку критической концентрации можно провести с достаточной степенью точности также на основе (17) без численных расчетов интегралов (22). Действительно, для случая центров дилатации и точечных зарядов ширина результирующей функции распределения δ , как следует из (17), определяется из соотношений

$$\delta = \sqrt{C} \left[\Delta/2 + (1 + \Delta^2/4)^{1/2} \right], \quad C + A\sqrt{\delta} - \delta^2 = 0. \quad (23)$$

Принимая во внимание, что для возникновения дальнего порядка ширина функции распределения δ не должна превосходить величины

среднего поля E_0 , запишем соотношение, определяющее критическую концентрацию для случая центров дилатации

$$\lambda \geq \Delta/2 + (1 + \Delta^2/4)^{1/2}. \quad (24a)$$

То же условие для точечных дефектов представляется в виде $\lambda \geq \lambda_m$, где λ_m определяется из уравнения

$$1 + \mu\sqrt{\lambda_m} - \lambda_m^2 = 0. \quad (24b)$$

Уравнения (24) правильно описывают предельные случаи $\Delta \rightarrow 0$, $\mu \rightarrow 0$. Кривая, рассчитанная по (24), представлена крестиками на рис. 2. Видно хорошее согласие этих расчетов с результатами, полученными из более сложных формул (22). Более того, из (22) следует, что для больших μ и Δ $\lambda^{-1} \leq 1.02\mu^{-2/3}$ и $\lambda^{-1} \leq 1.13\Delta^{-1}$ соответственно, тогда как $\lambda^{-1} \leq \mu^{-2/3}$ и $\lambda^{-1} \leq \Delta^{-1}$ следует из (24) для тех же предельных случаев. Из этого следует, что упрощенные формулы (17), (24) действительно могут быть использованы для нахождения концентрационного критерия дальнего порядка.

Отметим также, что при наличии в решетках нескольких независимых источников, приводящих к функциям распределения одинаковой формы, A , B и C следует рассматривать как суммарные параметры, причем $B = \sum_k B_k$, $C = (\sum_k C_k)^{1/2}$, $A = (\sum_k A_k)^{2/3}$, как следует из (16), (17). Очевидно, что увеличение параметров A , B , C приводит к понижению T_c/T_{csp} и увеличению критической концентрации, что хорошо видно из рисунка и формулы (24). Последнее, в свою очередь, означает, что дополнительные источники случайных полей увеличивают область существования дипольного стекла и смешанной фазы, где дальний и ближний порядки сосуществуют.

Прямой экспериментальной проверкой предсказаний представленной теории могло бы быть, например, изучение влияния дозированного количества заряженных примесей на T_c и n_{cr} сегнетоэлектрического фазового перехода в неупорядоченных дипольных системах. Такие эксперименты были недавно проведены на системах $PbTe_{0.92}S_{0.08}$ и $Pb_{0.94}Ge_{0.06}Te$ с примесями Cd, In, Te, Sb, Bi, Mn [19]. Оказалось, что все эти примеси существенно понижают T_c , которая является нелинейной функцией концентрации примесей N_i . Эта нелинейность прямо следует из нашей теории (рис. 1), причем общий вид экспериментальной зависимости $T_c(N_i)$ качественно подобен приведенной на рис. 1.

Для количественного описания таких систем, являющихся узкозонными полупроводниками, в которых кроме этого существенную роль играет туннелирование нецентральных ионов, необходимо учесть влияние полей примесей на параметры туннелирования, концентрацию носителей, а также экранирование электрических полей дефектов носителями.

Применить результаты представленной теории можно было бы также для описания наблюдаемых изменений T_c и n_{cr} , например, в $K_{1-x}Li_xTaO_3$ с заданным количеством иных примесей. К сожалению, имеется лишь эксперимент в номинально чистом $KTaO_3$, где наблюдалось исчезновение спектра рамановского рассеяния первого порядка при введении $10^{-2}\%$ Ca либо Sr [20]. Проведенное теоретическое

рассмотрение позволяет объяснить и эти результаты. Действительно, недавно было показано [21], что даже в номинально чистом KTaO_3 имеется малая концентрация ($\leq 10^{-2}\%$) электрических диполей, обусловленных Fe^{3+} . Эти диполи при $T = 2\text{ K}$ индуцируют полярные домены и таким образом спектры первого порядка. Случайные электрические поля Ca либо Sr разрушают порядок в этих доменах, и спектры первого порядка исчезают.

В заключение отметим, что для достаточно больших концентраций дефектов, при которых могут быть существенны корреляционные эффекты, функция распределения случайных полей может быть рассчитана аналогично данному рассмотрению, но на основе статистической теории второго порядка [22].

Список литературы

- [1] Вугмейстер Б.Е., Глинчук М.Д. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. С. 947–952.
- [2] Vugmeister B.E., Glinchuk M.D. // Rev. Mod. Phys. 1990. V. 82. P. 993–1026.
- [3] Vakhrushev S.B., Kvyatkovsky O.E., Nabereznov A.A., Okuneva M.M., Toperverg B.P. // Physica B. 1989. 156 & 157. P. 90–92.
- [4] Viehland D., Li J.F., Jang S.J., Cross L.E. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 8316–8322.
- [5] Trybula Z., Schmidt V.H., Drumheller J.E. // Phys. Rev. B. 1991. V. 41. P. 1287–1290.
- [6] Vugmeister B.E., Stephanovich V.A. // Sol. State Commun. 1987. V. 67. P. 323–327.
- [7] Kleemann W., Kutz S., Rytz D. // Europhys. Lett. 1987. V. 4. P. 239–243.
- [8] Vugmeister B.E. // Ferroelectrics. 1991. V. 120. P. 133–139.
- [9] Физика сегнетоэлектрических явлений / Под ред. Г.А.Смоленского. Л.: Наука, 1985.
- [10] Вугмейстер Б.Е., Глинчук М.Д. // УФН. 1985. Т. 146. С. 459–489.
- [11] Stephanovich V.A. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 9084–9086.
- [12] Smolyaninov I.M., Glinchuk M.D. // J. Phys.: Cond. Matter. 1994. (to be published).
- [13] Bonneau P., Garnier P., Calvarin G., Husson E., Gavarrri J.R., Hewat A.W., Morell A. // J. Sol. State Chem. 1991. V. 91. P. 350–359.
- [14] Косевич А.М. Основы механики кристаллической решетки. М.: Наука, 1972.
- [15] Глинчук М.Д., Смолянинов И.М. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 4. С. 1197–1199.
- [16] Вугмейстер Б.Е., Стефанович В.А. // ЖЭТФ. Т. 97. С. 1867–1881.
- [17] Глинчук М.Д., Грачев В.Г., Дейген М.Ф., Ройцин А.Б., Суслин Л.А. Электрические эффекты в радиоспектроскопии. М.: Наука, 1981.
- [18] Иона Ф., Ширане Г. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: ГИФМЛ, 1965.
- [19] Лебедев А.И., Случинская И.А. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 3. С. 629–634.
- [20] Uwe H., Lyons K.B., Cater H.L., Fleury P.A. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 6436–6442.
- [21] Pechenyi A.P., Glinchuk M.D., Azoni K. // Phys. Rev. B. In press.
- [22] Stoneham A.M. // Rev. Mod. Phys. 1969. V. 41. P. 82–170.