УДК 536.320

О ВЛИЯНИИ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ НА НЕЛИНЕЙНЫЕ УПРУГИЕ СВОЙСТВА ВБЛИЗИ ТОЧКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Н. В. Щедрина, М. И. Щедрин

Получены температурно-аномальные поправки к упругому модулю третьего порядка в кристаллах с структурным фазовым переходом при наличии незаряженных точечных дефектов, а также в случае сегнетоэлектрического фазового перехода в присутствии заряженных точечных и дипольных примесей. Результаты непосредственно обобщаются для упругих модулей более высоких порядков. Рассматриваются точечные дефекты, относящиеся к типу дефектов с нарушением симметрии кристалла с фазовым переходом. Расчеты применимы в области вне критического режима, где взаимодействие между дефектами мало. Предполагается, что в исходном кристалле переход происходит в однородное состояние. Проведено сравнение относительной роли примесных и флуктуационных вкладов. Для структурных дефектов и для дипольных в трехосном сегнетоэлектрике модуль упругости третьего порядка $C \sim \alpha^{-5/2}$, где α характеризует температурную зависимость щели в спектре критических фононов. В трехосном сегнетоэлектрике с заряженными дефектами $C \sim \alpha^{-3/2}$, а в одноосном без пьезоэффекта в парафазе точечные заряженные дефекты дают $C \sim \alpha^{-2}$, для дипольных $C \sim \alpha^{-1}$. В присутствии пьезоэффекта соответственно $C \sim \alpha^{-3/2}$ и $C \sim \alpha^{-1/2}$. Таким образом, наибольшие по величине и более резкие температурные аномалии имеют место при структурных фазовых переходах, а также для заряженных точечных дефектов в одноосных сегнетоэлектриках, у которых критическая мода непосредственно взаимодействует с электрическим полем примесей.

1. Хорошо известно, что примеси могут вызывать более сильные температурные аномалии физических величин вблизи точек фазовых переходов (ФП), чем флуктуационные [1]. Исследованию различных возможных типов неоднородностей, возникающих при ФП с дефектами, в настоящее время уделяется большое внимание [2-8]. Затухание мягкой моды рассматривалось в [3, 4], затухание звука — в [3, 5, 7, 8], причем в [5] исследовалось влияние точечных заряженных примесей в одноосном сегнетоэлектрике (СЭ), в [8] — в трехосном СЭ, а в [7] — затухание звука и рассеяние света в кристаллах с дислокациями.

Большой практический интерес представляет температурное поведение нелинейных восприимчивостей различных порядков, а также тех параметров кристалла, которые определяют нелинейные эффекты различной физической природы. Это обусловлено все более расширяющимися экспериментальными методами получения волн большой амплитуды. В частности, интерес к модулям упругости высших порядков и стрикционным коэффициентам как в собственных, так и несобственных СЭ проявляется в настоящее время в связи с практической возможностью получения акустических волн большой мощности и исследованиями различного рода нелинейных акустических эффектов [9].

В данной работе мы ограничимся подробным рассмотрением температурного поведения модуля упругости третьего порядка C, обусловленного рядом типичных дефектов, влияние которых на другие физические свойства исследовалось ранее [2-8]. Обобщение на случай модулей упругости более высоких порядков кратко обсуждается в конце статьи. Здесь исследуются точечные дефекты (ТД), относящиеся к типу дефектов с нарушением симметрии исходного кристалла-матрицы с ФП [1]. Как неоднократно отмечалось в литературе [1, 3], идентификация типа дефекта, дающего основной вклад в измеряемую величину, представляет большие экспериментальные трудности. Поэтому представляются важными теоретическое исследование влияния дефектов различной физической природы на измеряемые величины и детальное сравнение их вкладов. Подчеркнем сразу же, что полученные ниже результаты справедливы в области вне критического режима [1], где взаимодействие между дефектами невелико. Что же касается самой критической области, то здесь до сих пор остается много неясных и нерешенных вопросов, а экспериментальные данные зачастую противоречивы (например, [1, 10, 11] и ссылки там). Однако и вне критического режима для многих веществ с ФП результаты применимы в достаточно широком температурном интервале в окрестности точки ФП T_c и представляют практический интерес. Так, для СЭ вблизи T_c длина корреляции r_c может достигать порядка $10^2\,a$ (a — постоянная решетки) [12], при этом среднее расстояние между дефектами $r_0 \sim n^{-1/3}$ достигает такого же порядка при достаточно большой концентрации $n \sim 10^{18}$ см$^{-3}$.

2. Приведем общие формулы для поправок к C, обусловленных нелинейными взаимодействиями и неоднородностями, вызываемыми дефектами. Гамильтониан взаимодействия имеет вид

$$H_i = \frac{C}{3!} v^3 + \frac{g}{2} \eta^2 v - f\eta,$$

где v — объемная деформация; η — параметр ФП; g — нелинейный коэффициент (для СЭ ФП g имеет смысл стрикционного коэффициента), связывающий акустическую деформацию с параметром перехода; f — статическое локальное поле, сопряженное η, описывающее нарушающий симметрию дефект [1].

Отметим, что в H_i включены нелинейные взаимодействия низшего (третьего) порядка; нелинейности более высоких порядков (типа $\eta^2 v^2$ и т. д.) приводят к меньшим температурным аномалиям, так как в соответствующих диаграммах возрастает число внутренних линий, по которым выполняется интегрирование. Поскольку случайное поле f, описывающее вклад неоднородностей, создаваемых дефектами, входит в H_i линейно, влияние f на физические свойства системы (в том числе и зависимость от концентрации n) определяется видом нелинейного взаимодействия η с другими степенями свободы кристалла. Ниже мы будем рассматривать поправки к затравочному значению C в низшем (третьем) порядке по g. При этом статистические свойства дефектов определяются их парной корреляционной функцией. Корреляции более высоких порядков появляются только в высших порядках по g. Это обусловлено тем обстоятельством, что усреднение по распределению дефектов должно проводиться на конечном этапе, после усреднения по равновесному ансамблю Гиббса при фиксированном распределении дефектов. При этом до выполнения усреднения по дефектам каждая диаграмма, дающая соответствующий вклад, должна быть связной. Поправки к C удобно получить из вершинной части третьего порядка $\Gamma(x_1 x_2 x_3) = \langle T_\tau v(x_1)\, v(x_2)\, v(x_3)\rangle$, где $x \equiv (\mathbf{r}, \tau)$, $\langle \ldots \rangle$ означает как статистическое усреднение, так и усреднение по примесным состояниям. В нижнем порядке по g флуктуационная Γ_η и примесная Γ_i вершины имеют вид

$$\Gamma_\eta(q_1, q_2) = -g^3 T \sum_n{}' \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} G(\mathbf{k})\, G(k+q_2)\, G(k-q_1), \tag{1}$$

$$\Gamma_i(q_1, q_2) = 6g^3 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} G(\omega_1, \mathbf{k})\, G(\omega_1+\omega_2, \mathbf{k}+\mathbf{q}_2)\, \xi(\mathbf{k}-\mathbf{q}_1), \tag{2}$$

где q — 4-вектор $(\omega_n, \mathbf{q})$. В (1), (2) $G(\omega_n, \mathbf{k}) = -[\mu\omega_n^2 + \gamma\,|\omega_n| + \alpha(\mathbf{k})]^{-1}$ — Фурье-компонента температурной гриновской функции параметра порядка η; μ — эффективная масса, связанная с движением мягкой моды;

γ описывает эффекты затухания; $\alpha(\mathbf{k})$ определяет зависимость от вектора $\mathbf{k}$ и температуры T щели в спектре критических фононов, отвечающих η; $\xi_j(\mathbf{k})$ — корреляционная функция локальных искажений η_0, обусловленных различными типами дефектов; j нумерует тип дефекта. Выражения (1), (2) являются амплитудами рассеяния трех акустических волн друг на друге. Интересующие нас здесь поправки к модулю упругости третьего порядка C получаются из (1), (2) при $q_1=q_2=0$.

3. Рассмотрим корреляционные функции $\xi_j(\mathbf{k})$ для различных типов дефектов. ТД, нарушающие симметрию кристалла и приводящие к локальному искажению η, в зависимости от природы дефекта задаются, вообще говоря, разными способами [1, 13]. Так, для незаряженных дефектов задают значение параметра порядка (равное η_i) на дефекте размером d, что эквивалентно выбору случайного поля в виде [13]

$$f(\mathbf{r}) = f_0 v_0 \sum_{i=1}^{N} a_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i), \tag{3}$$

где v_0 — объем дефекта, расположенного в точке $\mathbf{r}_i$; f_0 — размерная константа (сила дефекта); a_i — безразмерная величина, учитывающая состояние дефекта. Если все $a_i=1$, то дефекты приводят к одинаковым локальным искажениям. При этом среднее значение $\bar{f}=nf_0v_0\neq0$, т. е. в кристалле наряду с неоднородностями существует отличное от нуля среднее поле. Это случай «поляризованных» дефектов, они были подробно исследованы в работе [3]. Наличие постоянного поля приводит к размытию температурных особенностей физических величин вблизи ФП (явление, аналогичное влиянию постоянного электрического поля на ФП в СЭ). При $\bar{f}=0$ имеем «неполяризованные» дефекты. Они могут быть описаны в рамках (3), если, например, среднее значение $\bar{a}_i=0$, $\overline{a_i^2}=1$ и значения a_i в разных точках $\mathbf{r}_i$ статистически независимы. В этом случае в линейном приближении для Фурье-компонент имеем $\eta_0(\mathbf{k})=G(\mathbf{k})\,f(\mathbf{k})$, $f(\mathbf{k}) = f_0v_0\sum\limits_i a_i\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i)$ и $\xi_j(\mathbf{k})=\overline{\eta_0(\mathbf{k})\,\eta_0^*(\mathbf{k})}$, где черта означает усреднение по примесным состояниям. После усреднения по хаотическому распределению дефектов получаем $\xi_1(\mathbf{k})=(f_0v_0)^2G^2(\mathbf{k})\,n$, где n — средняя концентрация дефектов. Для изотропного спектра фононов $\alpha(\mathbf{k})=\alpha+\delta k^2$ с α, определяющей температурную зависимость щели в спектре, $\xi_1(\mathbf{k})$ можно представить в виде

$$\xi_1(\mathbf{k}) = (4\pi d\delta\eta_i)^2\, n\,(\alpha+\delta k^2)^{-2}, \tag{4}$$

где η_i связано с f_0v_0 следующим выражением: $f_0v_0=4\pi d\delta\eta_i$.

Отметим, что для неполяризованных дефектов вопрос о том, приводят ли они к размытию ФП или нет, остается, вообще говоря, в настоящее время еще открытым [1, 10, 11]. Выражение для корреляционной функции (4) справедливо в линейном приближении. Область применимости линейного приближения можно оценить, учитывая вклад нелинейного члена в уравнении для η_0: $\alpha\eta_0-\delta\Delta\eta_0+\beta\eta^3=f$, где β — коэффициент фононной нелинейности. Как показано в [3], для трехмерных структурных ТД это верно, если η_i достаточно мало, а именно $(\eta_i/\eta_a)^2\ll1$, где η_a — значение параметра перехода порядка атомного.

В присутствии заряженных дефектов локальные искажения параметра перехода индуцируются электрическим полем примесей. Такая ситуация может иметь место в собственных СЭ, тогда связь локальных искажений с плотностью заряда примесей определяется уравнением Пуассона и уравнением движения параметра порядка. Так, если $\eta\equiv P_z$ имеет смысл поляризации для одноосного СЭ без пьезоэффекта в высокосимметричной фазе, то $\alpha(\mathbf{k})=\alpha+\delta k^2+\lambda x^2$, $x=k_z/k$, λ определяет анизотропию спектра фононов (в приближении сплошной среды $\lambda=2\pi$). Из уравнения Пуассона имеем Фурье-компоненту потенциала, создаваемого примесными зарядами; $\varphi(\mathbf{k}) = (4\pi/k^2)\,\rho(\mathbf{k})$, где $\rho(\mathbf{k})$ — Фурье-компонента плотности примесного заряда. Уравнение для наведенной дефектами поляризации $P_{z0}(\mathbf{k})$ в линейном приближении имеет вид $\alpha(\mathbf{k})\,P_{z0}(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k})$, откуда следует $P_{z0}(\mathbf{k}) = -4\pi i k_z \rho(\mathbf{k})\alpha^{-1}(\mathbf{k})\,k^{-2}$. Для системы точечных зарядов плотность заряда $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i e_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$. В случае неполяризованных дефектов полный электрический заряд системы $Q = \sum_i e_i = 0$ и среднее значение $\bar{\rho} = 0$. Если дефекты распределены хаотически по пространству, то после усреднения по положению примесей парная корреляционная функция $\overline{\rho(\mathbf{k}_1)\,\rho^*(\mathbf{k}_2)} = (2\pi)^3 e^2 n \delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)$, где n — средняя концентрация заряженных ТД (рассматривается для простоты один тип примесей с модулем заряда, равным e). Тогда для $\xi_2(\mathbf{k})$ получаем

$$\xi_2(\mathbf{k}) = \overline{P_{z0}(\mathbf{k})\,P^*_{z0}(\mathbf{k})} = 4\pi e^2 n k_z^2 (k^2 + \varkappa^2)^{-2}\,\alpha^{-2}(\mathbf{k}), \tag{5}$$

где $\varkappa^{-1} = r_э = \sqrt{\varepsilon_0 kT/4\pi e^2 n_0}$ — радиус экранирования поля примесей свободными зарядами с концентрацией n_0. Поскольку обычно концентрация свободных зарядов в высокоомных СЭ невелика [14], то $r_э \gg r_c$, и поэтому будем полагать ниже в окончательных расчетах $\varkappa = 0$. Отметим, что именно в этом случае имеют место наибольшие температурные аномалии в C_j.

Если СЭ трехосный, то параметр перехода есть трехкомпонентный вектор P_i, уравнение для которого в линейном приближении имеет вид $\alpha_{ij}(\mathbf{k})\,P_{j0}(\mathbf{k}) = E_i(\mathbf{k})$. где матрица $\alpha_{ij}(\mathbf{k}) = \alpha(\mathbf{k})\,\delta_{ij} + 4\pi\nu_i\nu_j$. где $\nu = \mathbf{k}/k$, E_i — электрическое поле примесей. Учитывая, что

$$\alpha^{-1}_{ij}(\mathbf{k}) = \frac{[\alpha(\mathbf{k}) + 4\pi]\,\delta_{ij} - 4\pi\nu_i\nu_j}{\alpha(\mathbf{k})\,[\alpha(\mathbf{k}) + 4\pi]},$$

имеем

$$\xi_{ij}(\mathbf{k}) = \overline{P_{i0}(\mathbf{k})\,P^*_{j0}(\mathbf{k})} = (4\pi e)^2 n k_i k_j (k^2 + \varkappa^2)^{-2}\,[\alpha(\mathbf{k}) + 4\pi]^{-2}.$$

С кулоновским полем $\mathbf{E}$ заряженных примесей взаимодействует лишь продольная компонента поляризации, которая не является параметром ФП; ξ_{ij} есть ее корреляционная функция в произвольной системе координат. В системе координат, связанной с вектором $\mathbf{k}$, корреляционная функция локальных искажений продольной моды имеет вид

$$\xi_3(\mathbf{k}) = (4\pi e)^2 n k^2 (k^2 + \varkappa^2)^{-2}\,[\alpha(k) + 4\pi]^{-2}. \tag{6}$$

Видно, что $\xi_3(\mathbf{k})$ не имеет аномалий по температуре и ее влияние на примесный вклад в (2) обусловлено лишь дальнодействующим характером поля ТД.

Если примесные атомы в кристалле имеют дипольные моменты $P_i = e l_i$, то связанное с ними электрическое поле также может вызвать искажение симметрии кристалла и появление P_0. При этом, как указано в [15], возникновение неоднородного распределения $\mathbf{P}_0$ может быть вызвано как дальнодействующим макроскопическим полем, так и короткодействующим микроскопическим, которое в уравнении сплошной среды для $\mathbf{P}$ можно учесть введением δ-образного слагаемого вида (3). В этом случае наведенное $\mathbf{P}_0$ содержит наряду с продольной компонентой и поперечную, которая непосредственно взаимодействует с параметром перехода. Таким образом, вклад короткодействующей части поля дипольной примеси оказывается таким же, как и в случае несегнетоэлектрического структурного перехода [15]. В дальнейшем мы будем иметь в виду это обстоятельство, и ниже наряду с этим вкладом оценим вклад дальнодействующего макроскопического поля дипольных примесей, который также может представлять определенный интерес.

Макроскопические поля, вызываемые дипольными дефектами, убывают с расстоянием быстрее, чем для заряженных ТД. Их вклады, как будет показано ниже, оказываются даже меньше флуктуационных при высоких температурах. Однако в области низких температур их учет может оказаться существенным ввиду уменьшения роли тепловых флуктуаций. Потенциал, создаваемый N диполями в точке $\mathbf{r}$, равен

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{s=1}^{N} \varphi_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s),$$

где потенциал одного экранированного диполя

$$\varphi_s(\mathbf{r}) = \frac{e}{|\mathbf{r} - \mathbf{l}_s|} \exp\left(-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{l}_s|}{r_э}\right) - \frac{e}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_э}\right).$$

Аналогично предыдущему, усредняя по хаотическому положению диполей в пространстве, для корреляционной функции потенциала получим

$$\overline{\varphi(\mathbf{k})\varphi^*(\mathbf{k})} = V^{-1} \sum_{s=1}^{N} |\varphi_s(\mathbf{k})|^2 = 2V^{-1} \left(\frac{4\pi e}{k^2 + \varkappa^2}\right)^2 \sum_{s=1}^{N} (1 - \cos \mathbf{k}\mathbf{l}_s).$$

При хаотической ориентации одинаковых диполей в области малых $\mathbf{k}$ для одноосного СЭ имеем

$$\xi_4(\mathbf{k}) \equiv \xi_{zz}(\mathbf{k}) = 8\pi^2 p^2 k_z^2 k^2 (k^2 + \varkappa^2)^{-2} \alpha^{-2}(\mathbf{k})\, n, \tag{7}$$

$n = N/V$ — средняя концентрация диполей с моментом p.

Для дипольных примесей в случае трехосного СЭ для продольной компоненты поляризации получаем

$$\xi_5(\mathbf{k}) = 8\pi^2 n p^2 k^4 (k^2 + \varkappa^2)^{-2} [\alpha(\mathbf{k}) + 4\pi]^{-2}. \tag{8}$$

4. Используя полученные корреляционные функции для различных типов дефектов, сделаем оценки для температурно-зависящих поправок к нелинейному модулю упругости. Для структурных дефектов из (4), (2) имеем

$$C_1 = 6g^3 (4\pi d \delta \eta_i)^2 n \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \alpha^{-4}(\mathbf{k}) = \frac{3\pi}{2} g^3 (d\eta_i)^2 n \delta^{1/2} \alpha^{-5/2}. \tag{9}$$

Видно, что температурная особенность, обусловленная таким типом дефектов, для структурного несегнетоэлектрического ФП и для мягких фононов с изотропным по $\mathbf{k}$ спектром $\sim \alpha^{-5/2} \sim (T - T_c)^{-5/2}$, если принять обычно используемую аппроксимацию $\alpha \sim T - T_c$. Отметим также, что в низшем порядке в примесный вклад входят гриновские функции G с $\omega_n = 0$, поэтому температурная зависимость вклада определяется только величиной $\alpha(T)$ и в этом порядке не сказывается характер динамики движения мягкой моды. Однако в высших порядках по g и другим нелинейным взаимодействиям это уже не так. Кроме того, как уже указывалось выше, в высших порядках появляются вклады более высоких степеней по концентрации дефектов.

Для оценки роли примесного вклада сравним его с флуктуационным. Из (1) в высокотемпературном приближении

$$C_{\eta 1} = g^3 T \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \alpha^{-3}(\mathbf{k}) = (32\pi)^{-1} g^3 T \delta^{-3/2} \alpha^{-3/2}. \tag{10}$$

Как видно из (9), (10) температурная аномалия C_1 оказывается более сильной, чем флуктуационная $C_{\eta 1}$. Количественно сравнение вкладов дает

$$C_1/C_{\eta 1} = 48\pi^2 (\eta_i/\eta_a)(T_a/T)(d/r_0)(r_c/r_0)^2, \tag{11}$$

где для удобства введены следующие параметры: $\eta_a^2 = T_a (a\delta)^{-1}$; T_a и η_a имеют смысл значений T и η порядка атомных. Для оценок, полагая $d \sim a \sim 10^{-7}$ см, $r_c/r_0 \sim 1$, $\eta_i/\eta_a \sim 10^{-1}$, для наибольшей концентрации $n \sim 10^{18}$ см$^{-3}$ $r_0 \sim 10^{-6}$ см, т. е. отношение a/r_0 разумно принять 10^{-2}—10^{-1}, $T_a \sim 10^5$ K, а $T \sim 10^2$ K, получаем, что отношение $C_1/C_{\eta 1}$ может быть порядка или более единицы.

Рассмотрим теперь вклады заряженных дефектов. Вначале оценим все случаи, возникающие для одноосного СЭ. В простейшем случае одноосного СЭ без пьезоэффекта в высокосимметричной фазе, используя (5), имеем

$$C_2 = 6\,(4\pi)^2 g^3 e^2 n \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\, k_z^2\,(k^2+\varkappa^2)^{-2}\,[a+\delta k^2+\lambda x^2]^{-4}. \tag{12}$$

Как обсуждалось выше, в (12) можно положить $\varkappa=0$, тогда

$$C_2 = 24 g^3 e^2 n \int\limits_{-1}^{1} x^2 dx \int\limits_{0}^{k_m} (a+\delta k^2+\lambda x^2)^{-4}\, dk = \pi g^3 e^2 n \delta^{-1/2}\,(a+\lambda)^{-3/2}\, a^{-2}. \tag{13}$$

При вычислении (13) ввиду быстрой сходимости интеграла по $\mathbf{k}$ полагаем максимальное значение $k_m=\infty$. Соответствующий флуктуационный вклад в C получается из (1), и в высокотемпературной асимптотике имеем

$$C_{\eta^2} = g^3 T \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\,(a+\delta k^2+\lambda x^2)^{-3} = (2\pi)^{-2} g^3 T \int\limits_{-1}^{1} dx \int\limits_{0}^{k_m} k^2\,(a+\delta k^2+\lambda x^2)^{-3}\, dk =$$

$$= (32\pi)^{-1} g^3 T \delta^{-3/2}\,(a+\lambda)^{-1/2}\, a^{-1}. \tag{14}$$

Эта флуктуационная поправка (14) была получена в [16] другим методом. Отметим, что флуктуационная поправка для трехосного СЭ имеет такую же аномалию, как и при структурном несегнетоэлектрическом ФП, т. е. описывается формулой (10). Вклад в одноосном СЭ (14), как и всегда для флуктуационных эффектов, имеет меньшую аномалию, нежели (10). Отношение поправок $C_2/C_{\eta^2}=16\pi\,(T_a/T)\,(a/r_0)\,(r_c/r_0)^2$, где в случае заряженных ТД $T_a=e^2a^{-1}$ и имеют смысл температуры порядка атомной. Для приведенных выше значений параметров это отношение порядка единицы, но дефектный вклад C_2 имеет более резкую температурную зависимость вблизи ФП и зависит от концентрации дефектов.

Дипольные дефекты в одноосном СЭ приводят к следующему вкладу в нелинейную упругость кристалла:

$$C_3 = 3 g^3\,(4\pi p)^2\, n \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\, k_z^2 k^2\,(k^2+\varkappa^2)^{-2}\,(a+\delta k^2+\lambda x^2)^{-4}. \tag{15}$$

При получении (15) использовано соответствующее выражение (7) для корреляционной функции ξ_1. Вычисление (15) приводит к температурной особенности, вносимой хаотическими дипольными примесями

$$C_3 = \frac{\pi}{4}\, g^3 n p^2 \delta^{-3/2}\,(a+\lambda)^{-3/2} a^{-1}, \tag{16}$$

Из оценок следует, что вклад от дефектов дипольного типа C_3 имеет такую же температурную зависимость вблизи T_c, как и C_η, однако количественно C_3 может оказаться малым по сравнению с C_η. Действительно, $C_3/C_{\eta^2}=4\pi\,(T_a/T)\,(a/r_0)\,(d/r_0)^2 \sim (T_a/T)\,(a/r_0)^3$. Большим параметром является $T_a/T \sim 10^3$, а $a/r_0 \sim 10^{-1} \div 10^{-2}$.

Для одноосного СЭ с пьезоэффектом в парафазе при наиболее типичном виде линейной связи $d_0 P_z u_{xy}$ выражение для $\alpha\,(\mathbf{k})$ оказывается сильно анизотропным и имеет вид [12]

$$a\,(\mathbf{k}) \equiv a\,(k,\ x,\ \varphi) = a+\delta k^2+s x^2+m\,(1-x^2)^2 \sin^2(2\varphi), \tag{17}$$

где $s=\lambda_0+d_0^2/4\mu_0$; $m=d_0^2\Delta/4\mu_0$; $\Delta=(\lambda_0+\mu_0)/(\lambda_0+2\mu_0)$; λ_0, μ_0 — коэффициенты Ламэ; φ — полярный угол; $\alpha=\alpha_0-d_0^2/4\mu_0$ — значение для свободного кристалла, α_0 — для зажатого кристалла. В этом случае для заряженных ТД примесная добавка к нелинейному модулю упругости определяется следующим выражением:

$$C_4 = 6g^3 (4\pi e)^2 n \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} k_z^2 (k^2 + \varkappa^2)^{-2} \alpha^{-4} (k, x, \varphi). \tag{18}$$

Мы воспользовались здесь выражением для примесной корреляционной функции, которая имеет вид, аналогичный (5), но где α ($\mathbf{k}$) задана выражением (17). При оценке (18), как и выше, положим $\varkappa = 0$. Тогда (18) можно представить в виде

$$C_4 = \frac{48}{\pi} g^3 e^2 n \int_0^{\pi/2} d\varphi \int_{-1}^{1} x^2 dx \int_0^{k_m} \alpha^{-4} (k, x, \varphi)\, dk = \frac{48}{\pi} g^3 e^2 n \left(\frac{1}{6} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \right) \times$$

$$\times \int_0^{\pi/2} d\varphi \int_{-1}^{1} x^2 dx \int_0^{k_m} [\alpha + \delta k^2 + s x^2 + m (1 - x^2)^2 \sin^2 (2\varphi)]^{-2} dk. \tag{19}$$

В (19) удобно вначале выполнить интегрирование по k, а затем по переменной φ, в результате получаем

$$C_4 = 24 g^3 e^2 n \delta^{-1/2} \left(\frac{1}{6} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \right) \int_{-1}^{1} \frac{x^2}{\alpha + s x^2} [\alpha + s x^2 + m (1 - x^2)^2]^{-1/2} \times$$

$$\times E \left(\sqrt{m (1 - x^2)^2 / (\alpha + s x^2 + m (1 - x^2)^2)} \right) dx, \tag{20}$$

где E (x) — полный эллиптический интеграл второго рода. Поскольку нас интересует поведение (20) при малых α, достаточно исследовать поведение подынтегральной функции в области малых x. Тогда из (20) имеем

$$C_4 \simeq 8 g^3 e^2 n \delta^{-1/2} (\alpha + m)^{-1/2} \int_{-1}^{1} \frac{x^2 dx}{(\alpha + s x^2)^3} = {}^1/_2 g^3 e^2 n \delta^{-1/2} (\alpha + m)^{-1/2} s^{-3/2} \alpha^{-3/2}. \tag{21}$$

По сравнению со случаем (13) при наличии пьезоэффекта в высокосимметричной фазе здесь имеет место уменьшение аномалии. Аналогичный расчет с дипольными примесями для одноосного СЭ с пьезоэффектом приводит к следующему результату:

$$C_5 = (\pi/4)\, g^3 p^2 n \delta^{-3/2} (\alpha + m)^{-1/2} s^{-3/2} \alpha^{-1/2}. \tag{22}$$

Для сравнения вкладов в данном классе СЭ приведем выражение флуктуационной поправки по формуле (1) с гриновскими функциями G, в которых используется выражение для α ($\mathbf{k}$) в виде (17)

$$C_{\eta 3} = g^3 T \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \alpha^{-3} (k, x, \varphi) = \frac{4 g^3 T}{(2\pi)^3} \int_0^{\pi/2} d\varphi \int_{-1}^{1} dx \times$$

$$\times \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \delta} \right) \int_0^{k_m} [\alpha + \delta k^2 + s x^2 + m (1 - x^2)^2 \sin^2 (2\varphi)]^{-2} dk. \tag{23}$$

При оценке (23) используем ту же асимптотику малых α и x, что и в случае (20); тогда получаем

$$C_{\eta 3} = (32\pi^2)^{-1} g^3 T \delta^{-3/2} (\alpha + m)^{-1} s^{-1/2} \alpha^{-1/2}. \tag{24}$$

Сравнение C_4 и C_5 с соответствующими флуктуационными вкладами показывает, что заряженные ТД могут вносить более существенный вклад, чем флуктуации, а дипольные примеси — сравнимый или меньше.

Для трехосного СЭ также имеем поправки к C от заряженных ТД и дипольных. В первом случае корреляционная функция имеет вид (6) и из общей формулы (2) имеем выражение, определяющее примесный вклад

$$C_6 = 6g^3 (4\pi e)^2 \, n \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} k^2 (\alpha + \delta k^2)^{-2} (k^2 + \varkappa^2)^{-2} (\alpha + \delta k^2 + 4\pi)^{-2}. \tag{25}$$

Для оценки (25) используется условие $\alpha(\mathbf{k}) \ll 4\pi$, тогда получаем

$$C_6 = \frac{3}{\pi^2} g^3 e^2 n \int\limits_0^\infty (\alpha + \delta k^2)^{-2} \, dk = \frac{3}{4\pi} g^3 e^2 n \delta^{-1/2} \alpha^{-3/2}. \tag{26}$$

Флуктуационный вклад для трехосного СЭ, как оценивалось выше, имеет вид (10). Отношение этих вкладов $C_6/C_\eta \approx (T_a/T)\,(a/r_0)^3$, где величина температуры порядка атомной, в данном случае ее можно оценить как $T_a = e^2\delta/a^3$. При указанных выше значениях характерных параметров это отношение может быть порядка единицы, причем следует отметить, что вклады (10) и (26) имеют одинаковый характер температурной аномалии при ФП.

При наличии дипольных примесей расчет с использованием (8) приводит к следующему выражению:

$$C_7 = 48\pi^2 g^3 p^2 n \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} k^4 (k^2 + \varkappa^2)^{-2} (\alpha + \delta k^2)^{-2} (\alpha + \delta k^2 + 4\pi)^{-2}, \tag{27}$$

откуда

$$C_7 = (3/8\pi)\, g^3 p^2 n \delta^{-3/2} \alpha^{-1/2}. \tag{28}$$

Этот вклад имеет более слабую температурную аномалию, чем флуктуационный: величина его тоже относительно мала, он может оказаться существенным при низкотемпературных ФП. Действительно,

$$C_7/C_\eta = 12\delta p^2 T r_0^{-3} r_c^{-2} \sim (p/p_a)^2 \, (T_a/T)\, (a/r_0)^3 \, (a/r_c)^2,$$

где введена величина p_a, для которой $p_a^2 = T_a \delta^{-1} a^5$, имеющая смысл величины дипольного момента порядка атомного. В указанной оценке единственным большим множителем является T_a/T, однако остальные множители малы и $C_7/C_\eta \ll 1$. Напомним еще раз, что приведенные оценки C_7 в (28) относятся к учету дальнодействующей части поля дипольных примесей. Как уже указывалось выше, для дипольных примесей имеется также вклад в C_7, обусловленный короткодействующей частью поля и аналогичный (9), т. е. имеющий температурную аномалию $C_7' \sim \alpha^{-5/2}$.

5. В заключение сделаем несколько замечаний относительно температурных поправок к модулям упругости различных порядков $s = (2, 3, 4, \ldots)$. Они получаются из диаграмм вершинных частей («многохвосток»), причем в низшем порядке по g флуктуационный вклад содержит многоугольник из s линий G и интеграл $\int G^s d\mathbf{k}$, а примесный вклад вместо одной G содержит соответствующую корреляционную функцию ξ_j и соответственно интеграл $\int G^{s-1} \xi_j d\mathbf{k}$. Подчеркнем, что в низшем порядке по g не может быть большего числа ξ_j (а также корреляционных функций высших порядков), в противном случае до усреднения по примесям возникают несвязные диаграммы. Поскольку $\partial G/\partial\alpha = -G^2$, то особенности модулей высших порядков получаются просто дифференцированием по α результатов низших порядков. Так, учитывая (10), флуктуационная поправка к модулю 4-го порядка для структурного несегнетоэлектрического ФП и для СЭ ФП в трехосном СЭ должна иметь особенность $\alpha^{-5/2}$, а соответственно примесная поправка от незаряженных структурных дефектов $\alpha^{-7/2}$ и т. д.

Выше для заряженных ТД были получены выражения для поправок с максимальной температурной аномалией при $\varkappa^2 \ll r_c^{-2}$. Если же экранирование оказывается существенным, то при $T \to T_c$ примесные вклады по-прежнему возрастают (хотя и гораздо медленней), оставаясь, как правило, конечными при $T = T_c$ или имея особенность, но уже более слабую, Так, для C_6 при $\varkappa \neq 0$ имеем $C_6 = (3/4\pi) g^3 e^2 n \delta^{-1/2} (\sqrt{\alpha} + \varkappa \sqrt{\delta})^{-3}$, причем особенность по температуре имеет уже производная $\partial C_6/\partial T \sim -\alpha^{-1/2}$. При $T \to T_c$ $C_6(T)$ растет, приближаясь к максимальному значению с бесконечной производной. Для C_2 в случае сильной экранировки $\varkappa^2 \gg r_c^{-2}$ имеем вместо (13) $C_2 = (3\pi/2) g^3 e^2 n \varkappa^{-4} \lambda^{-3/2} \delta^{-5/2} \ln(4\lambda/\alpha)$, т. е. вместо сильной особенности α^{-2} получаем гораздо более слабую логарифмическую.

Отметим также, что результаты будут справедливы также и для дефектов типа «случайная температура» (т. е. когда они задаются выражением вида $-\sum_i a_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \eta^2$ в гамильтониане) в том случае, когда дефекты имеют тенденцию к повышению локальной температуры ФП. В этом случае (при достаточно больших a_i [6]) также образуется $\eta_0(\mathbf{r})$ и фактически расчет производится, как и в случае дефектов типа «случайное поле».

Полученные оценки показывают, что наибольшие по величине вклады и более резкие температурные аномалии имеют место при структурных ФП и в трехосных сегнетоэлектриках с дипольными заряженными примесями, а также для заряженных ТД в случае одноосных СЭ, у которых критическая мода непосредственно взаимодействует с полем примесей. Отметим, что при переходе в критическую область многие примесные вклады резко возрастают. Однако в критическом режиме $r_c/r_0 \gg 1$ из-за взаимодействия дефектов могут оказаться важными внутренняя структура дефекта и его динамическое поведение и модель жесткого дефекта станет недостаточной, поэтому в этой области в лучшем случае, видимо, можно ожидать лишь качественного согласия с экспериментальными результатами.

Список литературы

[1] Брус А., Коули Р. Структурные фазовые переходы. М., 1984. 408 с.
[2] Даринский Б. М., Нечаев В. Н., Федосов В. Н. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 10. С. 3129—3132.
[3] Лебедев Н. И., Леванюк А. П., Сигов А. С. // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. № 4. С. 1429—1436.
[4] Щедрин М. И. // Изв. вузов, физика. 1989. Т. 32. № 8. С. 39—44.
[5] Каржавина О. В., Вихнин В. С., Сигов А. С., Чарная Е. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 12. С. 3581—3585.
[6] Буздин А. И., Меньшов В. Н., Тугушев В. В. // ЖЭТФ. 1986. Т. 91. № 6 (12). С. 2204—2219.
[7] Кишинец Ю. М., Леванюк А. П., Морозов А. И., Сигов А. С. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 2. С. 601—604.
[8] Щедрин М. И. // Изв. вузов, физика. 1989. Т. 32. № 3. С. 29—33.
[9] Зайцева М. П., Кокорин Ю. И., Сандлер Ю. М. и др. Нелинейные электромеханические свойства ацентричных кристаллов. Новосибирск: Наука, 1986. 176 с.
[10] Grant M., Gunton J. D. // Phys. Rev. 1984. V. B29. N 11. P. 6266—6275.
[11] Grinstein G., Fernandez J. F. // Phys. Rev. 1984. V. B29. N 11. P. 6389—6392.
[12] Вакс В. Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М., 1976. 408 с.
[13] Лифшиц И. М., Гредескул С. А., Пастур Л. А. Введение в теорию неупорядоченных систем. М., 1982. 360 с.
[14] Фридкин В. М. Сегнетоэлектрики—полупроводники. М., 1976. 408 с.
[15] Levanyuk A. P., Sigov A. S. Defects and Structural Phase Transitions. N. Y.: Gordon and Breach, 1987. 208 p.
[16] Сандлер Ю. М., Сериков В. И. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 4. С. 1102—1106.

Горьковский институт
инженеров водного транспорта
Горький

Поступило в Редакцию
5 сентября 1989 г.
В окончательной редакции
28 декабря 1989 г.