1994 ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА Том 36, № 9
1994 SOLID STATE PHYSICS Vol. 36, N 9

УДК 537.226

АНОМАЛЬНОЕ ОТРАЖЕНИЕ СВЕТА ОТ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ С РАЗМЫТЫМ ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ

А.А.Лужков

Рассмотрен приповерхностный фазовый переход вблизи плоской границы неупорядоченного кристалла. В рамках модели случайной температуры показано, что в приграничном слое происходит перколяционный фазовый переход, который сопровождается крупномасштабным искажением профиля поверхности, приводящим к резкому возрастанию интенсивности света, измеряемой вдоль направления, близкого к направлению зеркального отражения.

Описание различных физических свойств неупорядоченных твердых тел в окрестности размытых фазовых переходов (ФП) в общем случае представляет собой чрезвычайно сложную проблему. Вместе с тем простая гетерофазная модель, основанная на введении случайного поля локальных температур ФП и использовании идей теории протекания, удовлетворительно описывает такие материалы в определенном диапазоне внешних параметров. В частности, эта модель позволила предсказать и описать эффект аномального малоуглового рассеяния света, обнаруженный в ряде неупорядоченных кристаллов и керамик с размытым ФП [1–3]. В этих работах было показано, что порог протекания для областей полярной фазы соответствует острому пику на температурной зависимости интенсивности прошедшего через образец света, измеренной при малых относительно нерассеянного пучка углах.

В силу различных причин, в том числе технологического характера, при температурах выше температуры ФП во всем объеме системы в ряде случаев могут происходить приповерхностные ФП, когда параметр порядка оказывается локализованным вблизи поверхности в слое конечной толщины [4–6]. В рамках феноменологического подхода Ландау такая ситуация описывается введением приповерхностного скачка температуры перехода $\Delta T_C > 0$ в слое толщиной h. Если $h \ll r_0$, где r_0 — корреляционный радиус тепловых флуктуаций вдали от точки объемного ФП T_C, то, например, для полупространства это соответствует замене T_C на

$$T_C + \Delta T_C h\delta(z),$$

где $z = 0$ есть уравнение граничной плоскости. В настоящей работе мы рассмотрим приповерхностный ФП вблизи плоской границы разупорядоченного кристалла с размытым объемным ФП при условии $h \gg r_0$, $\Delta T_C \sim T_C$ и возможные аномалии отраженного света вблизи него.

Используя идеи работ [1-3] для описания разупорядоченного кристалла, введем поле локальных температур ФП $T_C(\mathbf{x})$, которое в нашем случае удовлетворяет условию

$$T_C(\mathbf{x}) = (T_C + \Delta T_C)\,\Theta(h - z) + T_C\Theta(z - h) + \delta T_C(\mathbf{x}), \qquad \langle \delta T_C \rangle = 0, \quad (1)$$

где ось Z направлена перпендикулярно поверхности в глубь кристалла, а угловые скобки обозначают усреднение по случайным конфигурациям поля локальных температур ФП. Как и в [1-3], считаем поле δT_c гауссовым, причем

$$\langle \delta T_C(\mathbf{x}) \delta T_C(\mathbf{y}) \rangle = f(|\mathbf{x} - \mathbf{y}|/a),$$

где $f(0) \simeq f(1)$ и $f(t)$ экспоненциально убывает при $t \gg 1$, т.е. a — это характерный масштаб неоднородностей случайного поля.

Рассмотрим случай, когда объемный ФП в полностью упорядоченном кристалле является переходом первого рода с низкотемпературной фазой, описываемой многокомпонентным параметром порядка P_i при дополнительном условии $P_i(T = T_C) \simeq P_i(T \ll T_C)$. Для δT_C, тождественно равного нулю, мы имели бы два ФП первого рода: сначала при $T = T_C + \Delta T_C$ в приповерхностном слое, а затем при $T = T_C$ во всем объеме. В разупорядоченном кристалле оба перехода размываются, причем при дополнительном условии $a \gg r_0$ для случайного поля параметра порядка имеем $P_i(\mathbf{x}; T) = 0$ при $T_C(\mathbf{x}) < T$, а если $T_C(\mathbf{x}) > T$, то $P_i(\mathbf{x}; T)$ с равной вероятностью принимает одно из допускаемых симметрией значений $P_i(T = T_c)$. Когда в свободной энергии отсутствуют нечетные степени параметра порядка (этим случаем мы и ограничимся), то обычно $P_i(T = T_C) = \pm P_{i0}$. Таким образом, система разбивается на хаотически расположенные в пространстве области полярной фазы (кластеры), в каждом кластере параметра порядка ориентирован также случайным образом. Усреднение по всевозможным ориентациям параметра порядка в существующих кластерах, имеющее смысл теплового усреднения, будем обозначать символом $[\ldots]_T$, а усреднение по всевозможным реализациям состояний системы — символом $\ll \ldots \gg$, тогда для среднего любой величины F, зависящей от поля параметра порядка, очевидно, имеем $\ll F \gg = \langle [F]_T \rangle$.

Поскольку средняя температура ФП в приповерхностном слое выше, при определенной температуре $T_p > T_C$ полярные области образуют бесконечный кластер [7], лежащий целиком внутри этого слоя. Нас интересуют статистические свойства поля $P_i(\mathbf{x})$ вблизи T_p, которые, очевидно, отличаются от использованных в [1-3], полученных в рамках трехмерной протекательной модели. Здесь возможны два случая. Если $a \gtrsim h$, то ситуация чисто двумерная и статистика поля параметра порядка описывается двумерной континуальной теорией протекания [7], причем для точек x и y, лежащих внутри слоя, имеем

$$\ll P_i(\mathbf{x}) P_j(\mathbf{y}) \gg = P_{i0}^2 \delta_{ij} G(\mathbf{x} - \mathbf{y}),$$

где G — функция Грина двумерной теории протекания, двумерный Фурье-образ которой есть

$$G_2(\mathbf{q}) = A/\left(q^2 + R^{-2}\right), \qquad R \simeq a\left|[n_C - n(T)]/n_C\right|^{-4/3}, \qquad (2)$$

n_C — двумерный порог протекания, $n(T)$ — доля полярной фазы в пределах приграничного слоя толщиной h. Если $a \ll h$, то протекание в слое также носит двумерный характер, однако при этом, согласно результатам работы [8], следует перейти к перенормированным величинам.

Переводя результаты [8] на язык континуального протекания, получаем, что рассматриваемый слой эквивалентен квазидвумерной мозаике с минимальным масштабом флуктуаций поля параметра порядка h, а также с перенормированными относительной долей полярной фазы $n^*(T)$ и полем параметра порядка $P_i^*(\mathbf{x})$, определяемыми формулами

$$n^*(T) = n_{C3} + \tau(h/a)^{1/\nu}, \qquad \tau = n(T) - n_{C3},$$

$$P_i^* \doteq P_i\left[(\tau/n_{C3})^\beta + B(a/h)\right], \qquad B = \mathrm{const}, \tag{3}$$

где n_{C3}, β, ν — порог и стандартные критические индексы трехмерной теории протекания [7,8]. Статистические свойства случайного поля P_i^* при этом полностью аналогичны статистике поля P_i.

Области с ненулевым параметром порядка порождают локальную деформацию кристаллической решетки (нелокальные деформации в данном случае термодинамически невыгодны). Поскольку симметрия приповерхностной фазы ниже, чем у объемной, то в принципе эта деформация может быть линейно связана с полем параметра порядка. В этом случае статистические свойства поля деформаций, очевидно, совпадают со свойствами самого параметра порядка. Однако в более общей ситуации деформация пропорциональна квадратичной форме параметра порядка. Для скалярного параметра порядка, когда имеется единственный вклад P^2, парный коррелятор флуктуаций упругого поля определялся бы величиной

$$\ll P^2(\mathbf{x})P^2(\mathbf{y}) \gg - \ll P^2 \gg^2,$$

которая , очевидно, экспоненциально спадает при $|\mathbf{x} - \mathbf{y}| \gg a$. Таким образом, статистика случайного поля деформаций оказывается принципиально отличной от перколяционной статистики, описывающей флуктуации самого поля P. Тем не менее для нескалярного параметра порядка существует вклад в деформации, пропорциональный P_iP_k, $i \neq k$ (разумеется, $P_i \neq 0$, $P_k \neq 0$), и коррелятор деформаций будет содержать вклад типа

$$\ll P_i(\mathbf{x})P_j(\mathbf{x})P_i(\mathbf{y})P_j(\mathbf{y}) \gg \equiv F_{ij}(\mathbf{x} - \mathbf{y}).$$

Изучим поведение величины F_{ij} на расстояниях, много больших a. Введем величину g, определив ее формулой

$$[P_i(\mathbf{x})P_j(\mathbf{x})P_i(\mathbf{y})P_j(\mathbf{y})]_T = P_{i0}^2 P_{j0}^2 g(\mathbf{x}, \mathbf{y}), \qquad P_{i0}^2 = \left[P_i^2\right]_T. \tag{4}$$

Если точки $\mathbf{x}$ и $\mathbf{y}$ не принадлежат одному кластеру, то температурное усреднение в этих точках производится независимо, поэтому $g(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0$ в силу того, что $[P_i(\mathbf{x})P_j(\mathbf{x})]_T = 0$ при $i \neq j$. Для точек $\mathbf{x}$ и $\mathbf{y}$, принадлежащих одному кластеру, имеем $g(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 1$. Таким образом, функция $g(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ является индикатором связности двух точек. Согласно определению функции Грина задачи протекания, имеем

$$F_{ij}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) = P_{i0}^2 P_{j0}^2 \langle g(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \rangle = P_{i0}^2 P_{j0}^2 G(\mathbf{x} - \mathbf{y}). \quad (5)$$

Таким образом, в случае многокомпонентного параметра порядка поле деформаций может содержать флуктуационную добавку, корреляционные свойства которой описываются двумерной континуальной теорией протекания.

Рассмотренная выше деформация вызывает пропорциональное ей изменение профиля поверхности. Будем обозначать вертикальное отклонение поверхности от плоскости $z = 0$ в данной точке через $\varepsilon(\boldsymbol{\rho})$, где $\boldsymbol{\rho}$ — двумерная координата этой точки в невозмущенной плоскости. Флуктуации ε вблизи T_p содержат крупномасштабный вклад с радиусом корреляций порядка R, описываемый двумерной теорией протекания . В случае $|\varepsilon| \ll \lambda$, где λ — длина волны падающего света, интенсивность отраженного света может быть вычислена по методу Кирхгофа в приближении малых возмущений [9]. Здесь необходимо сделать одно уточнение — в методе Кирхгофа требуется плавность возмущений $\ll |\nabla\varepsilon(\boldsymbol{\rho})| \gg \ll 1$. В данном случае профиль характерной неровности приближенно описывается функцией Грина G и имеет вид при $\rho \gg a$

$$(1/\rho)^{1/2} \exp(-\rho/R).$$

Наличие степенно́го спадания на больших по сравнению с a, но меньших по сравнению с R расстояниях, и обеспечивает плавность неровностей при больших R.

В случае отражения аналогом малоугловой интенсивности является интенсивность I, измеренная вблизи направления зеркального отражения, для которой имеем

$$I(q) = I_0 |D|^2 \int d^2\rho \ll \varepsilon(\boldsymbol{\rho})\varepsilon(0) \gg \exp\left(-i\mathbf{q}_\perp \boldsymbol{\rho}\right) = I_1 |D|^2 G_2\left(q_\perp\right), \quad (6)$$

где $q_\perp = q_\perp^i - q_\perp^s$; $q_\perp^i$, $q_\perp^s$ — поперечные компоненты волновых векторов в падающей и отраженной волнах соответственно; D — средний коэффициент отражения при заданном угле падения и определенной ориентации поверхности относительно кристаллографических осей. В первом приближении D выражается через средний по объему слоя тензор диэлектрической проницаемости.

При приближении температуры системы к T_p величина R аномально растет, что, согласно (2), (6), приводит к резкому росту интенсивности малоуглового ($q_\perp \simeq 0$) отраженного света. Следовательно, на температурной зависимости $I(q_\perp \simeq 0)$ должна существовать резкая аномалия при $T = T_p$ выше температуры размытого ФП в объеме.

В работе [3] было экспериментально установлено, что в разупорядоченных кристаллах скандотанталата свинца (PST) приповерхностный слой более упорядочен, чем остальной объем. Поскольку при повышении степени разупорядочения температура размытого ФП в этих кристаллах понижается, то в рамках модели случайной температуры эта ситуация соответствует модели типа (1). Кроме того, в чистом PST переход происходит в ромбоэдрическую фазу $P_x^2 = P_y^2 = P_z^2 = P_0^2$. Предполагая, что в приповерхностном слое разупорядочение все-таки сохраняется, хотя и меньшее по сравнению с объемом, следует ожидать, что в этих кристаллах может реализоваться рассмотренное выше аномальное малоугловое отражение.

Недавно в кристаллах PST действительно был обнаружен пик на температурной зависимости $I(q_\perp \simeq 0)$, расположенный на полтора десятка градусов выше той температуры, при которой в том же самом кристалле наблюдается аномальное малоугловое рассеяние [10]. Таким образом, можно предположить, что предложенный в работе механизм по крайней мере качественно правильно описывает аномальное малоугловое отражение от приповерхностного слоя с размытым фазовым переходом.

Автор выражает свою признательность Л.С. Камзиной и А.Л. Корженевскому за ценные консультации.

Работа выполнена в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-02-14156).

Список литературы

[1] Korzhenevskii A.L. // Ferroelectrics. 1989. V 100. N 1. P. 39–42.
[2] Камзина Л.С., Корженевский А.Л. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 50. № 3. С. 146–149.
[3] Камзина Л.С., Корженевский А.Л. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 6. С. 1795–1800.
[4] Иванов Н.Б., Каганов М.И. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 11. С. 3319–3324.
[5] Korneta W., Pytel Z. // Phys. Lett. A. 1983. V 98. N 7. P. 379–394.
[6] Лужков А.А. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 5. С. 1378–1383.
[7] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. 416 с.
[8] Неймарк А.В. // ЖЭТФ. 1990. Т. 98. № 8. С. 611–626.
[9] Рытов С.М., Кравцов Ю.А., Татарский В.И. Введение в статистическую радиофизику. Ч. 2. М., 1978. 463 с.
[10] Камзина Л.С., Корженевский А.Л., Коршунов О.Ю. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 2. С. 479–484.

С.-Петербургский государственный
электротехнический университет

Поступило в Редакцию
2 декабря 1993 г.