

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ОДНООСНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ С ПОДВИЖНЫМИ ЗАРЯЖЕННЫМИ ДЕФЕКТАМИ

Т. А. Асланян

Рассмотрено влияние подвижных заряженных дефектов на аномалии термодинамических величин в окрестности точек фазовых переходов второго рода в одноосных сегнетоэлектриках. Вычислена флуктуационная поправка к теплоемкости, которая имеет вид $T_c^{3/2} n^{1/2} |T - T_c|^{-1/2}$ в отличие от логарифмической поправки для случая бездефектных кристаллов. Проводится сравнение с результатами, полученными для случая статических заряженных дефектов. Определена область применимости излагаемой теории.

Интерес к особенностям свойств кристаллов, содержащих точечные дефекты вблизи точек фазовых переходов второго рода, значительно возрос после публикации работы [1]. В этой, а также последовавших за ней публикациях [2] рассмотрены аномалии свойств дефектных кристаллов в окрестности точек фазовых переходов; показана, в частности, решающая роль вклада дефектов в величины и характер этих аномалий. В указанных работах рассматривались только пространственно-замороженные, т. е. неподвижные дефекты. В настоящей работе использован метод, позволяющий вычислять термодинамические величины для кристаллов, содержащих подвижные дефекты. Под такими дефектами в настоящей работе подразумеваются заряженные примесные атомы либо междоузельные ионы, способные диффундировать, либо термально активированные мелкие примесные центры (доноры и акцепторы), создающие электронную или дырочную проводимость при температурах фазовых переходов. Нами рассматривается фазовый переход второго рода в одноосном сегнетоэлектрике, содержащем заряженные дефекты указанного типа.

Основным результатом настоящей работы следует считать вычисление флуктуационной поправки к теплоемкости, которая благодаря экранированию макроскопического электрического поля имеет степенную зависимость $\tau^{-1/2}$. Хотя такой вид зависимости можно было предсказать из общих соображений, сама поправка вычислена, по-видимому, впервые. Вычисленная поправка позволяет оценить ширину температурного интервала вблизи точки фазового перехода, в котором может наблюдаться зависимость $\tau^{-1/2}$, величину указанного эффекта, а также область применимости использованного приближения. Проведено также сравнение полученных результатов с результатами [4] для случая неподвижных заряженных дефектов. В частности, показано, что коэффициенты при расходящихся поправках к теплоемкости, как правило, в рассматриваемом нами случае на несколько порядков больше соответствующих коэффициентов для случая пространственно-замороженных дефектов. Оцениваются времена, необходимые для наблюдения указанных аномалий. Наиболее перспективными в плане наблюдения этих аномалий, как показано ниже, являются кристаллы, содержащие мелкие примесные центры. Проводятся также уточнение и исправление некоторых результатов работы [5].

1. Нашей целью является вычисление флуктуационной поправки к теплоемкости для одноосного сегнетоэлектрика, содержащего подвижные

заряженные дефекты. Термодинамический потенциал такой системы можно записать в виде

$$\Phi = \int d\mathbf{R} \left[\frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{g}{2} (\Delta P)^2 + \frac{b}{4} P^4 + \frac{1}{2} \int \frac{\operatorname{div} P(\mathbf{R}) \operatorname{div} P(\mathbf{R}')}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} d\mathbf{R}' + \right. \\ \left. + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{R}) n(\mathbf{R}')}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} d\mathbf{R}' - e \int \frac{\operatorname{div} P(\mathbf{R}) n(\mathbf{R}')}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} d\mathbf{R}' \right]. \quad (1)$$

Рассмотрим для простоты модель, в которой заряды одного знака имеют функцию плотности

$$n(\mathbf{R}) = \sum_i \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_i) = \sum_k n_k e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}},$$

e — заряд электрона, а функция плотности зарядов противоположного знака задана константой. Обозначения в (1) в основном стандартные [6].

Переходя в (1) к Фурье-компонентам, получим

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} (\alpha + gk^2 + 4\pi \cos^2 \theta) P_{\mathbf{k}} P_{-\mathbf{k}} + \frac{b}{4} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} P_{\mathbf{k}_1} P_{\mathbf{k}_2} P_{\mathbf{k}_3} P_{\mathbf{k}_4} \times \\ \times \delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4) + 4\pi e i \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{(\mathbf{k}, P_{\mathbf{k}}) n_{-\mathbf{k}}}{k^2} + 2\pi e^2 \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{n_{\mathbf{k}} n_{-\mathbf{k}}}{k^2}. \quad (2)$$

Отметим, что вычисление статсуммы $\int e^{-\Phi/T} d\Gamma d\mathbf{R}$, (под $d\Gamma$ подразумевается континуальное интегрирование по $P(\mathbf{R})$) не сводится к простому интегрированию по $n_{\mathbf{k}}$, поскольку Фурье-компоненты $n_{\mathbf{k}}$, отвечающие разным \mathbf{k} , независимы. Интегрирование по $n_{\mathbf{k}}$ в этом случае может быть выполнено с использованием метода коллективных переменных, изложенного достаточно подробно в [7]. Этот метод широко используется при вычислениях термодинамических величин для плазмы и по сути дела эквивалентен приближению хаотических фаз [7]. Представим статсумму в виде

$$Z = \int e^{-\Phi/T} \delta \left(n'_k - \frac{1}{V} \sum_i \cos \mathbf{k}\mathbf{R}_i \right) \delta \left(n''_k - \frac{1}{V} \sum_i \sin \mathbf{k}\mathbf{R}_i \right) \times \\ \times \prod_i d\mathbf{R}_i \prod_k dn'_k dn''_k. \quad (3)$$

Разлагая подынтегральные δ -функции в соответствии с [7], получим для (3) выражение

$$Z = \int e^{\left(-\frac{\Phi}{T_0} + \frac{1}{2n} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} n_{-\mathbf{k}} \right)} \prod_{\mathbf{k}} dP'_{\mathbf{k}} dP''_{\mathbf{k}} dn'_k dn''_k, \quad (4)$$

а после интегрирования по $P_{\mathbf{k}}$ и $n_{\mathbf{k}}$ для поправки к термодинамическому потенциалу $\Phi = -T \ln Z$ получим

$$\delta\Phi = T_0 \sum_{\mathbf{k} > 0} \ln \left[\left(\alpha + gk^2 + 4\pi \cos^2 \theta \frac{k^2}{x^2 + k^2} \right) \left(\frac{x^2}{k^2} + 1 \right) \right], \quad (5)$$

где $x^2 = 4\pi (ne^2/T_0)$ — квадрат обратного дебаевского корреляционного радиуса [6]; n — концентрация дефектов; θ — угол между вектором поляризации и k ; суммирование в (5) проводится по $k > 0$. Нетрудно убедиться, что при $x \rightarrow 0$ (т. е. $n \rightarrow 0$) выражение (5) переходит в известную [8] флуктуационную поправку к термодинамическому потенциалу бездефектного одноосного сегнетоэлектрика. При $\alpha \rightarrow \infty$, т. е. в абсолютно неполяризуемой среде, (5) переходит с точностью до несущественного слагаемого $\ln \alpha$ в выражение для дебаевской поправки слабо неидеальной плазмы; т. е. после интегрирования (5) по k получим в этом случае стандартное выражение [6]

$$\delta\Phi_D = -\frac{2}{3} e^3 \frac{\pi^{1/2}}{T_c^{1/2}} n^{3/2}. \quad (6)$$

Для вычисления флуктуационной поправки к теплоемкости нами будут использованы следующие соотношения:

$$\Delta c_p = -T_c \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} = -T_c \alpha_0 \frac{\partial}{\partial T} \int \langle \mathbf{P}_k \mathbf{P}_{-k} \rangle dk, \\ \int \langle \mathbf{P}_k \mathbf{P}_{-k} \rangle dk = \partial \Phi / \partial \alpha, \quad \alpha = (T - T_c) \alpha_0, \quad (7)$$

$\int \langle \mathbf{P}_k \mathbf{P}_{-k} \rangle dk$ после интегрирования по углам принимает вид

$$I(\alpha) = \frac{1}{8\pi^{3/2}} \int_0^{k_0} \frac{k \sqrt{x^2 + k^2}}{\sqrt{\alpha + gk^2}} \operatorname{arctg} V \sqrt{\frac{4\pi k^2}{(x^2 + k^2)(\alpha + gk^2)}}. \quad (8)$$

Этот интеграл можно вычислить, сведя его интегрированием по частям к дифференциальному уравнению. Вычислив этот интеграл и оставив лишь члены низших степеней по α и x , с учетом (7) получим для теплоемкости

$$\Delta c_p = \frac{T_c^2}{32\pi^2} \frac{x \alpha_0^{3/4}}{g} |T - T_c|^{-1/2} - \frac{T_c^2 \alpha_0^2}{32\pi^2 g^{3/2}} \ln |\sqrt{gx^2} + \alpha_0 \sqrt{T - T_c}|. \quad (9)$$

Обсудим теперь вопрос о применимости приближения, использованного при получении выражения (9). При этом надо иметь в виду, что полученные результаты корректны, если выполнены условия, обеспечивающие переход от (3) к (4), а также условия, обеспечивающие применимость теории Ландау в области сильно развитых флуктуаций. Оценить степень корректности перехода от (3) к (4) можно, следуя [7], вычислив следующий член разложения (3) и потребовав его малости по сравнению с предыдущим. Для краткости изложения мы здесь поступим иначе. А именно вычислим энергию неидеальности газа частиц на одну частицу и потребуем ее малости по сравнению с температурой. Отметим, что таким же способом оценивается применимость дебаевского приближения в слабонеидеальной плазме [6].

Вычислим поправку на неидеальность к энергии нашей системы, которая в данном случае эквивалентна флуктуационной поправке к термодинамическому потенциалу (5). При $|\alpha| \ll gx^2$, интегрируя (5), получим

$$\delta\Phi \sim -T_c g^{1/2} x^4 \ln(gx^2), \quad (10)$$

а требуя малости величины (10), отнесенной к одной частице, по сравнению с температурой условие применимости приближения будет иметь вид

$$\ln(gx^2) g^{1/2} e^4 n \ll T_c^2. \quad (11)$$

Полагая $\ln(gx^2)$ по порядку величины равным единице, можно убедиться, что при $T_c \sim 10^2$ К это условие выполняется вплоть до концентраций $n \sim 10^{18}$ см⁻³. Для сравнения укажем, что в чисто дебаевской плазме аналогичное условие $e^2 n^{1/2} \ll T_c$ выполняется вплоть до концентраций $n \sim 10^{16}$ см⁻³.

Ограничения на применимость изложенной теории, связанные с ангармоническими эффектами, можно учесть, пользуясь критерием применимости теории Ландау в области сильно развитых флуктуаций [6]. Потребовав малости аномальной поправки к теплоемкости (9) по сравнению со скачком теплоемкости $T_c \alpha_0^2 / b$ [6] в точке фазового перехода второго рода, получим

$$|T - T_c| \gg T_c^2 b^2 x^2 / g^2 \alpha_0. \quad (12)$$

Полагая коэффициенты b, g, α_0 в (12) равными по порядку величины атомным величинам соответствующих размерностей, получим, что при $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $T_c \sim 10^2 \text{ К}$ условие (12) выполняется вплоть до $|T - T_c| \sim \sim 10^{-4} \text{ К}$.

2. Обсудим полученные результаты, а также возможности их экспериментального наблюдения. Как следует из (9), при $x \rightarrow 0$, т. е. при концентрации дефектов, обращающейся в нуль, поправка к теплоемкости кристалла дается вторым слагаемым в (9), которое совпадает с известным расходящимся выражением [8] для теплоемкости одноосных бездефектных сегнетоэлектриков. При x , отличных от нуля, второе слагаемое в (9) перестает расходиться при $T \rightarrow T_c$ и стремится к конечному пределу. Основной вклад в теплоемкость при этом дается первым слагаемым в (9), которое при этом расходуется с приближением к точке фазового перехода как $|T - T_c|^{-1/2}$. Результат этот объясняется достаточно просто. Основной вклад в флуктуационные поправки дают флуктуации \mathbf{P}_k с длинами волн k^{-1} порядка корреляционного радиуса $r_c = (g/\alpha)^{1/2}$. При $r_c \gg r_D = x^{-1}$ макроскопическое поле, сопровождающее продольные флуктуации P_k , полностью экранируется. Последнее и приводит к корневой расходимости поправки к теплоемкости. При температуре $|T - T_c| \sim gx^2/\alpha_0$ (здесь логарифм в (9) положен по порядку величины равным единице) оба слагаемых в (9) сравниваются, а при дальнейшем приближении к точке фазового перехода корневая зависимость превышает логарифмическую. Эту температуру можно оценить, полагая $g \sim n^{-1/3}$, $\alpha_0 \sim T_{\text{ат}}^{-1}$ (для сегнетоэлектрика типа порядок—беспорядок $\alpha_0 \sim T_c^{-1}$) как

$$|T - T_c| \sim T_{\text{ат}} \frac{n}{n_{\text{ат}}} \frac{T_{\text{ат}}}{T_c}, \quad (13)$$

где $n_{\text{ат}} \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $T_{\text{ат}} \sim 10^4 \text{ К}$ — атомные плотность и температура. Так, например, при $T_c \sim 10^2 \text{ К}$ и плотности дефектов $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ получаем $|T - T_c| \sim 10^2 \text{ К}$. Таким образом, при температурах $|T - T_c| \ll \ll 10^2 \text{ К}$ слагаемое в (9), отвечающее за корневую зависимость, много больше логарифмического слагаемого и определяет температурную зависимость теплоемкости.

Как уже отмечалось, в работе [4] рассмотрены аномалии фазового перехода в одноосном сегнетоэлектрике с заряженными статическими дефектами. Представляет интерес сравнение полученной в [4] аномалии теплоемкости $\Delta c_p \sim (T_c n e^2 \alpha_0 / g^{1/2}) |T - T_c|^{-1}$ с полученным выше выражением (9). Выписывая эти выражения в виде

$$\Delta c_p \sim n_{\text{ат}} \frac{T_c}{T_{\text{ат}}} \frac{n}{n_{\text{ат}}} \left| \frac{T - T_c}{T_{\text{ат}}} \right|^{-1},$$

$$\Delta c_p \sim n_{\text{ат}} \left(\frac{T_c}{T_{\text{ат}}} \right)^{3/2} \left(\frac{n}{n_{\text{ат}}} \right)^{1/2} \left| \frac{T - T_c}{T_{\text{ат}}} \right|^{-1/2}$$

для случая статических дефектов и случая подвижных дефектов, нетрудно видеть, что при $T_c \sim 10^2 \text{ К}$ и $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ коэффициент при $[(T - T_c)/T_{\text{ат}}]^{-1/2}$ на порядок превышает коэффициент при $[(T - T_c)/T_{\text{ат}}]^{-1}$. При меньших концентрациях соотношение коэффициентов составляет несколько порядков.

Проведенное выше рассмотрение предполагало наличие в кристалле лишь одного сорта подвижных дефектов. В реальных кристаллах присутствуют, как правило, две или несколько компонент заряженных дефектов (например, междоузельных ионов и вакансий), что обеспечивает электронейтральность системы. Возможна, в частности, ситуация, когда одна из компонент дефектов подвижна, а другая заморожена. Нетрудно показать, что и в этом случае основной вклад в теплоемкость дается выражением (9). Статические же заряды экранируются подвижными, и вклад их незначителен.

Рассмотрим теперь вопрос о временах, необходимых для наблюдения указанных аномалий, т. е. о временах, в масштабе которых дефекты можно считать подвижными. Исходя из вышеизложенного, нам необходимо оценить времена, достаточные для того, чтобы считать подвижной хотя бы одну компоненту дефектов. Уравнение диффузии для дефектов в присутствии электрического поля, сопровождающего флуктуации поляризации, имеет вид

$$\partial n(\mathbf{R}, t)/\partial t = D\Delta n(\mathbf{R}, t) - (\sigma/e) 4\pi\rho(\mathbf{R}, t), \quad (14)$$

где D — коэффициент диффузии, σ — электропроводность, $\rho(\mathbf{R}, t) = -\operatorname{div} \mathbf{P}(\mathbf{R}) + en(\mathbf{R}, t)$. В Фурье-компонентах (14) можно записать в виде

$$\partial n_{\mathbf{k}}(t)/\partial t = -Dk^2 n_{\mathbf{k}} - 4\pi\sigma n_{\mathbf{k}} + (4\pi\sigma/e) i(\mathbf{k}, \mathbf{P}_{\mathbf{k}}). \quad (15)$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$n_{\mathbf{k}}(t) = \frac{\chi^2}{k^2 + \chi^2} i e(\mathbf{k}, \mathbf{P}_{\mathbf{k}}) [1 - e^{-D(k^2 + \chi^2)t}].$$

При получении (15) использовано соотношение Нернста—Эйнштейна, связывающее коэффициенты диффузии и электропроводности $\sigma/D = e^2 n/T$. Как видно из (15), для экранирования связанных зарядов $i e(\mathbf{k}, \mathbf{P}_{\mathbf{k}}) + \chi$ с., возникающих при флуктуациях поляризации, необходимы времена $t \gg 1/D (\chi^2 + k^2)$. Поскольку интересующие нас аномалии возникают благодаря вкладам флуктуаций с длинами волн $k^{-1} \sim r_D = \chi^{-1}$, то, очевидно, что для их наблюдения необходимы времена $t \gg r_D^2/D$. Поскольку коэффициент диффузии является параметром, изменяющимся в широких пределах (на порядки величины) в зависимости от кристалла, температуры, вида дефектов или примесей и т. п., для выполнения полученного неравенства могут потребоваться времена, превышающие десятки часов. Очевидно, что в этом случае экспериментальное наблюдение аномалии (9) нереально. При меньших временах, удовлетворяющих этому неравенству, наблюдение аномалии (9) вполне реально. Наиболее перспективными в плане наблюдения аномалии теплоемкости (9) являются кристаллы, содержащие мелкие примесные центры, термально активированные в окрестности точек фазовых переходов. В этом случае электронная компонента всегда достаточно подвижна для наблюдения эффекта, а статическая ионная компонента не вносит при этом существенного вклада в аномалии. Единственным условием, необходимым для справедливости выражения (9) в случае электронного газа, является его невырожденность, т. е. возможность его описания с помощью распределения Больцмана. Для отсутствия вырождения электронного газа необходимо выполнение условия $T_0 \gg \hbar^2 n^{2/3}/m$ [6]. При концентрациях $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ это неравенство совместимо с неравенством (11) при таких же концентрациях и выражение (9) справедливо также в случае электронного газа.

Обсудим, наконец, некоторые результаты работы [5], которые в свете вышеизложенного представляются не вполне корректными. В этой работе рассматривается возможность образования несоразмерной фазы в сегнетоэлектриках вблизи точки Лифшица, обусловленной градиентным инвариантом третьего порядка. Как указывалось в [5], несоразмерные фазы подобного рода в сегнетоэлектриках вызывают макроскопические поля, что затрудняет их образование. В этой работе, в частности, обсуждалась возможность экранирования макроскопического поля заряженными дефектами. Выполненные в [5] оценки эффекта экранирования этого поля требуют уточнения. Как следует из (2)—(4), влияние подвижных заряженных дефектов приводит к изменению вида первых членов разложения термодинамического потенциала. Интегрирование в (4) по $n_{\mathbf{k}}$ приводит к

$$\delta\Phi = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left(\alpha + gk^2 + 4\pi \cos^2 \theta \frac{k^2}{\chi^2 + k^2} \right) \mathbf{P}_{\mathbf{k}} \mathbf{P}_{-\mathbf{k}} + \dots$$

Как видно из этого выражения, коэффициент, ответственный за дальное действие в (2), в результате экранирования меняет вид, а именно $4\pi\cos^2\theta$ переходит в $4\pi\cos^2\theta [k^2/(x^2+k^2)]$. При $k \ll x$ этот коэффициент с большой точностью равен $4\pi\cos^2\theta (k^2/x^2)$, т. е. имеет вид, типичный для недалёкодействующих взаимодействий, хотя и аномально большую величину по сравнению с $gk^2 (x^2 \ll g^{-1})$. Последнее означает, что даже при полном экранировании макроскопического поля возникновение несоразмерной фазы, рассмотренной в [5], остается энергетически невыгодным. В случае же $k \geq x$ соответствующие поля практически не экранируются.

Автор благодарит А. П. Леванюка и С. А. Минюкова за обсуждение.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Леванюк А. П., Осипов В. В., Сигов А. С., Себянин А. А. ЖЭТФ. 1979. Т. 76, 4. С. 345—368.
- [2] Levanyuk A. P., Sigov A. S., Detectsand structural Phase transiticas, Gordon and Breach, 1987.
- [3] Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М., Наука, 1982.
- [4] Даринский Б. М., Нечаев В. Н., Федосов В. И. ФТТ. 1980. Т. 22, 10. С. 3129—3133.
- [5] Асланян Т. А., Леванюк А. П. ФТТ. 1978. Т. 20, 11. С. 3336—3340.
- [6] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика. М., Наука, 1976.
- [7] Кудрин Л. П. Статистическая физика плазмы. М., Атомиздат, 1974.
- [8] Леванюк А. П. Известия АН СССР, сер. физ., 1965. Т. 29, 6. С. 879—881.

Институт физических исследований АН АрмССР
Аштарак-2
АрмССР

Поступило в Редакцию
4 декабря 1989 г.

В окончательной редакции
8 июня 1990 г.