

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ В АНИЗОТРОПНЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

В. Е. Зильберварг, Н. А. Труфанов

УДК 537.3

Исследованы диэлектрические аномалии в резкоанизотропных квазидвумерных твердых электролитах. Показано, что при разумных параметрах в системе может произойти фазовый переход первого рода, связанный со скачкообразным нарастанием числа дипольных дефектов в одной из подрешеток кристалла («плавлением» этой подрешетки). Скачок диэлектрической проницаемости вдоль главной оси кристалла $\delta\epsilon^x$ при таком переходе существенно больше, чем скачок $\delta\epsilon$ в исследованном ранее изотропном случае: $\delta\epsilon^x \sim \delta\epsilon (u_0/T_0)$ (u_0 — энергия образования дефектов при $T \rightarrow 0$, T_0 — температура перехода, $u_0/T_0 \gg 1$). Изменяется и температурная зависимость диэлектрической проницаемости вблизи T_0 . В суперионной фазе может произойти сегнетоэлектрическое упорядочение дипольных моментов (в отличие от сегнетоэлектриков здесь при низких температурах кристалл находится в параэлектрическом состоянии, так как число дефектов мало). При этом реальна ситуация, когда переход параэлектрик—сегнетоэлектрик происходит при температурах выше T_0 в связи с нарастанием числа дефектов, и лишь затем происходит обратный переход в парафазу. Исследованы суперионные переходы во внешнем поле и показано, что относительное смещение температуры перехода в сильноанизотропных кристаллах, а также в кристаллах, где существенную роль играют близкодействующие силы, способствующие установлению сегнетоэлектрического порядка, значительно (примерно в $\delta\epsilon$ раз) больше, чем в изотропных системах с чисто электростатическим взаимодействием.

Среди твердых электролитов принято выделять суперионные проводники, которые выше некоторой температуры T_0 обладают аномально высокой ионной проводимостью. Многие особенности фазовых переходов в суперионное состояние удалось объяснить в рамках представления о происходящей в таких материалах «поляризационной катастрофе» [1]. В [1] было показано, что «плавление» одной из подрешеток может быть обусловлено коллективным переходом подвижных ионов из узлов в междоузлия своих элементарных ячеек и сопровождаться существенным скачком диэлектрической проницаемости ϵ . Для описания ϵ в [1] использовалась классическая модель Онзагера, что позволило рассмотреть только изотропные твердые электролиты. Вместе с тем наиболее значительные диэлектрические аномалии наблюдались в сильноанизотропных квазидвумерных твердых электролитах. Например, в CdP_2 и ZnP_2 значения ϵ вдоль главной оси кристалла в суперионной фазе достигали ~ 5000 [2]. В предыдущей работе авторов [3] был развит микроскопический подход, пригодный для описания анизотропных полярных диэлектриков (в том числе и сегнетоэлектриков). Здесь он используется применительно к твердым электролитам.

Одной из особенностей анизотропных кристаллов является то, что электростатические силы экранируются в них существенно слабее, чем в изотропных системах (во избежание недоразумений заметим, что здесь и далее речь идет об экранировании связанными, а не свободными зарядами). Поэтому даже при наличии только диполь-дипольного взаимодействия между ионами, смещающимися из узлов в междоузлия, переход в суперионное состояние в анизотропных твердых электролитах обладает определенной спецификой. В квазидвумерных системах, в которых проводимость велика только вдоль одной оси (т. е. вдоль этой оси и находятся

междуузлия), скачок диэлектрической проницаемости $\delta\epsilon$ оказывается порядка $(u_0/T_0)^2$ (u_0 — энергия перехода иона из узла в междуузлие при $T \rightarrow 0$), в то время как в изотропном случае $\delta\epsilon \sim u_0/T_0$. Так как $u_0/T_0 \gg 1$, этим могут быть обусловлены аномально высокие значения ϵ , наблюдавшиеся в таких кристаллах.

Корректный учет близкодействия позволил последовательно описать возможный переход в сегнетоэлектрическое состояние, которое при определенных условиях становится термодинамически выгодным (в рамках классической модели Онзагера не удается последовательно рассмотреть такие состояния). Подчеркнем, что в отличие от обычных полярных диэлектриков в твердых электролитах не только поляризуемость отдельных «молекул», но и само их число зависит от температуры. Поэтому в отличие от сегнетоэлектриков типа порядок—беспорядок, с которыми изучаемые системы весьма схожи, в твердых электролитах при низких температурах дальний сегнетоэлектрический порядок отсутствует, так как практически все ионы находятся в узлах. С увеличением температуры происходит переход в суперионное состояние, заключающийся в скачкообразном нарастании числа дипольных возбуждений, причем переход возможен как в параэлектрическую, так и сегнетоэлектрическую фазу. В первом случае из-за роста количества дефектов с температурой оказывается реальной ситуация, когда с повышением температуры осуществляется переход параэлектрик (суперионик)—сегнетоэлектрик и лишь затем обратный переход в парафазу.

Электрическая природа дефектов указывает на возможность управления суперионным переходом с помощью внешнего электрического поля E . Проведенный анализ показал, что относительное смещение температур перехода $\delta T_0/T_0$ в поле E в сильноанизотропных системах, а также в кристаллах, где существенную роль играют близкодействующие силы, способствующие установлению сегнетоэлектрического порядка, значительно отличаются (примерно в $\delta\epsilon$ раз больше) от $\delta T_0/T_0$ в изотропных системах с чисто электростатическим взаимодействием. И действительно, известны как материалы (например, кристаллы на основе AgI [4]), где в разумных полях δT_0 весьма мало, так и материалы, где смещение температуры достигает десятков градусов [5].

1. Свободная энергия и уравнение молекулярного поля

Как и в [1], принимаем следующую модель структуры твердого электролита: на один катионный узел приходится ν_0 равноудаленных от него энергетически эквивалентных в отсутствие внешнего поля междуузельных положений (здесь и далее, если не оговорено особо, речь идет о разупорядочивающейся подрешетке, вторая подрешетка обеспечивает жесткость кристалла). При переходе катиона из узла в междуузлие образуется эквивалентный диполь (ион в междуузлии — вакансия в узле). Далее рассматриваются только такие дипольные возбуждения.

Для исследования термодинамики твердого электролита необходимо составить функционал для свободной энергии кристалла F . Рассмотрим приращение dF в расчете на одну ячейку при увеличении концентрации дефектов от n до $n+dn$

$$\left. \begin{aligned} d\bar{F} &= \sum_i U_i(n) dn_i - TdS - T \ln \prod_j (\omega_j/\omega'_j) dn, \\ S &= \frac{1}{N} \ln C_N^{nN} \frac{(nN)!}{\prod_i (n_i N)!}, \quad C_N^{nN} = \frac{N!}{(nN)! (N-nN)!} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Здесь первое слагаемое есть энергия образования dn дефектов, dn_i — приращение числа возбуждений n_i , при которых ион переходит в i -е междуузлие своей элементарной ячейки ($\sum n_i = n$), $U_i(n)$ — энергия такого

возбуждения, которая сама зависит от n . Действительно, дипольный момент p_i , возникающий при переходе иона в i -е междоузлие, поляризует диэлектрическую среду и за счет этого получает выигрыш в энергии. Этот выигрыш тем больше, чем выше поляризуемость материала, а соответственно и концентрация дефектов n . В присутствии внешнего поля E энергия $U_i(n)$ в отличие от случая, рассмотренного в [1], зависит также от номера междоузлия i (т. е. от направления диполя p_i). Здесь рассматривается кристалл в параэлектрической фазе, помещенный в малое внешнее поле. Поэтому считается, что диэлектрическая проницаемость системы далека от насыщения, соответственно значения n_i близки между собой, и, следовательно, энергия $U_i(n)$ зависит от числа дефектов n , но не от распределения ионов по междоузлиям своих элементарных ячеек n_i .

Во втором слагаемом в (1) dS — рассчитанное комбинаторно изменение энтропии S при образовании nN дефектов в N ячейках. И, наконец, последнее слагаемое описывает изменение характера колебаний ионов при их перемещении из узлов в междоузлия, ω_j и ω'_j — частоты нормальных колебаний ионов соответственно в узлах и междоузлиях. Выражение для данного члена выведено при условии $\hbar\omega_j, \hbar\omega'_j \ll T$ [6].

Минимизируя функционал (1) по n_i с учетом условия $\sum_i dn_i = dn$ и проводя интегрирование по dn , получаем следующее выражение для F

$$\mathcal{F} = T \left\{ - \int_0^n \ln \left[\frac{1}{\nu_0} \sum \exp(-U_i(n)/T) \right] dn - n \ln \nu + (1-n) \ln(1-n) + n \ln n \right\}, \quad \left. \begin{array}{l} \\ \nu = \nu_0 \prod_j (\omega_j/\omega'_j). \end{array} \right\} \quad (2)$$

где ν — эффективное число междоузлий. Поскольку обычно связь в междоузлиях слабее, чем в узлах (таким образом, $\omega'_j < \omega_j$), ν может значительно превосходить ν_0 .

Уравнение молекулярного поля для определения n получаем из условия экстремума \mathcal{F} ($\partial F/\partial n = 0$)

$$n = \frac{\nu/\nu_0 \sum \exp(-U_i(n)/T)}{1 + \nu/\nu_0 \sum \exp(-U_i(n)/T)}. \quad (3)$$

Соотношения (2) и (3) полностью определяют состояние кристалла (при заданном $U_i(n)$). Это позволяет перейти к изучению конкретных систем.

2. Диэлектрическая проницаемость сильноанизотропных твердых электролитов

Рассмотрим особенности поведения диэлектрической проницаемости анизотропных твердых электролитов на примере случая максимальной анизотропии — твердого электролита, в элементарной ячейке которого имеется два междоузельных положения ($\nu_0 = 2$), размещенных по оси x на одинаковом расстоянии от узла. Такой твердый электролит будем называть квазиодномерным. Считаем, что электронной поляризуемостью элементарной ячейки по сравнению с ориентационной можно пренебречь. Тогда диэлектрическая проницаемость системы представляет собой диагональный тензор, компоненты которого ϵ^y и ϵ^z равны единице. (Как показано в [3] на примере сильноанизотропных полярных диэлектриков, учет поляризуемости элементарных ячеек неориентационного происхождения не представляет принципиальных трудностей и не изменяет вида температурной зависимости ϵ^x).

В отсутствие внешнего поля энергия образования дефекта $U_i(n)$ не зависит от номера междоузлия

$$U_i(n) \equiv U(n) = u_0 + u_1(n), \quad (4)$$

где u_0 — энергия образования дефекта при $T \rightarrow 0$ (т. е. при $n=0$), $u_1(n)$ описывает взаимодействие эквивалентного диполя с поляризованной им средой. Для определения $u_1(n)$ и x -компоненты тензора диэлектрической проницаемости используем микроскопическую методику, развитую в [3] (см. формулы (12), (18), (19) из [3]), и получим

$$u_1(n)/T = -t(F^{xx}(0)/4\pi + (\epsilon^x - 1)^{-1} - (tn)^{-1}), \quad t = 4\pi p^2/v_a T, \quad (5)$$

$$(\epsilon^x - 1)v_a \int \left\{ 1 + \frac{\epsilon^x - 1}{4\pi} (F^{xx}(0) - F^{xx}(k)) \right\}^{-1} d^3k = tn. \quad (6)$$

Здесь v_a — объем элементарной ячейки кристалла, тензор $F^{\beta_1\beta_2}(k)$ ($\beta_1, \beta_2 = x, y, z$) описывает взаимодействие эквивалентных диполей между собой, интегрирование в (6) ведется по первой зоне Бриллюэна. В отличие от обычных полярных диэлектриков, рассмотренных в [3], здесь концентрация диполей n зависит от температуры и определяется из условия самосогласования (3).

Выражение (5) для энергии $u_1(n)$ крайне неудобно для дальнейших приложений. Оказывается, что с вполне удовлетворительной точностью его можно заменить существенно более простой интерполяционной формулой. Эту формулу выбираем из условия, чтобы она верно описывала как предельный случай $tn \gg 1$, где ϵ^x велико (здесь $u_1(n)/T \simeq -tF^{xx}(0)/4\pi$ см. (5)), так и $tn \ll 1$, $\epsilon^x \rightarrow 1$ (здесь $u_1(n)/T \simeq -nt^2v_a \int (F^{xx}(k)/4\pi)^2 d^3k$ — это выражение легко получить из (5) и (6), используя правило сумм $\int F^{xx}(k) d^3k \equiv 0$). Окончательно для $u_1(n)$ находим

$$\left. \begin{aligned} u_1(n)/T &\simeq -BCt^2n/(1 + Ctn), \\ B &= F^{xx}(0)/4\pi, \quad C = v_a \int (F^{xx}(k))^2 d^3k/(4\pi F^{xx}(0)). \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Интерполяция (7) достаточно точна: при различных видах тензора $F^{xx}(k)$ и во всем диапазоне параметров, используемых в данной работе, она дает значения $u_1(n)$, отличающиеся от вычисленных по формулам (5) и (6) не более чем на 10 %.

Подставим выражения (4) и (7) в (3) и (4) и получим уравнение молекулярного поля и формулу для свободной энергии F исследуемого квазиодномерного твердого электролита

$$\ln(v(1-n)/n) = (A-1)Bt + Bt/(1+Ctn), \quad A = u_0 \frac{F^{xx}(0)p^2}{v_a}. \quad (8)$$

$$\mathcal{F} = T \left\{ \frac{B}{C} \ln(1+Ctn) - Btn/(1+Ctn) + \ln(1-n) \right\}. \quad (9)$$

При выводе соотношения (9) использовано уравнение (8) (т. е. в (9) фигурируют равновесные значения n).

Основным физическим параметром задачи является величина A , представляющая собой отношение u_0 к максимально возможному выигрышу в энергии за счет поляризации. При $A \gg 1$ число n непрерывно и монотонно возрастает с повышением температуры. С уменьшением A до значений, меньших некоторой величины A_{\max} , появляется область температур, в которой уравнение (8) имеет неоднозначное решение, что свидетельствует о том, что в системе происходит фазовый переход первого рода. Величину A_{\max} , как и в [1], где уравнение молекулярного поля имело аналогичный вид, можно получить из условия появления такой области неоднозначности. Оказывается, что $A_{\max} \sim 1$. Так как линейный размер диполя порядка постоянной решетки a , величина $p^2/v_a \sim q^2/a \sim 1 \text{ эВ} \sim u_0$. Таким образом, в реальных кристаллах ситуация $A < A_{\max}$ возможна.

Температурные зависимости $n(T)$ при различных значениях параметров системы рассчитываются с использованием уравнения (8). Температуры фазовых переходов, происходящих при $A < A_{\max}$, определяются

с помощью (9) из условия минимальности свободной энергии системы. Вид получаемых кривых $n(T)$ аналогичен виду кривых для изотропного твердого электролита с электростатическим взаимодействием между дефектами, исследованного в [1]. Вместе с тем поведение $\epsilon^x(T)$ в квазиодномерном твердом электролите значительно отличается от случая, изученного в [1]. Понятно, что это отличие наиболее велико для тех материалов, где наряду с электростатическим взаимодействием между диполями существенно и ближкодействие неэлектростатического происхождения. (Такая ситуация вообще не рассматривалась в [1]). Однако, чтобы подчеркнуть особенности одноосных твердых электролитов, связанные с резкой анизотропией системы, а также учитывая, что в твердых электролитах электростатическое взаимодействие велико (из-за того, что велики абсолютные значения дипольных моментов p_i), сначала рассмотрим случай, когда, как и в [1], ближкодействующей частью взаимодействия

можно пренебречь. Для тензора $F^{xx}(k)$, описывающего здесь диполь-дипольное взаимодействие, используем длинноволновую асимптотику: $F^{xx}(k) \approx 4\pi/3 - 4\pi k_x^2/k^2$. При этом константы B и C , входящие в (8) и (9), легко вычисляются и зависимость $\epsilon^x(T)$ рассчитывается с помощью (6)–(9).

Прежде всего отметим, что скачок диэлектрической проницаемости $\delta\epsilon^x$ в точке суперинного перехода в одноосном твердом электролите существенно больше, чем скачок $\delta\epsilon$ в изотропном случае. Действительно, как следует из формулы (6), если переход резкий (т. е. в упорядоченной фазе $n \ll 1$ и соответственно $\epsilon^x \approx 1$, а в суперинной $n \approx 1$ и $\epsilon^x \gg 1$), то $\delta\epsilon^x$ оказывается порядка $(4\pi\rho^2/\nu_a T_0)^2 \sim (u_0/T_0)^2$. С другой стороны, в изотропном кристалле $\delta\epsilon \sim u_0/T_0$ [1], т. е. $\delta\epsilon^x/\delta\epsilon \sim u_0/T_0 \gg 1$.

Температурные зависимости $\epsilon^x(T)$ представлены на рис. 1. При $T=T_0$

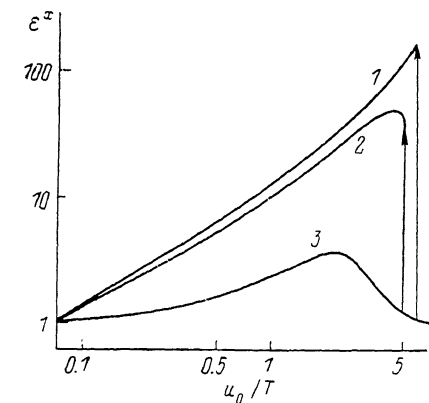


Рис. 1. Зависимость компоненты ϵ^x тензора диэлектрической проницаемости квазиодномерного твердого электролита от безразмерной обратной температуры при $\nu=10$ ($A_{\max}=1.104$) и различных значениях параметра A .

1 — $A=1$, 2 — 1.05 , 3 — 2 . Стрелками указаны фазовые переходы.

ϵ^z может скачком увеличиваться более чем на два порядка. В разупорядоченной фазе, когда неравенство $A < A_{\max}$ выполняется с запасом (а следовательно, уже при температурах, близких к T_0 , в суперинной фазе n близко к единице), поведение ϵ^x вблизи T_0 приближается к зависимости $\epsilon^x \sim T^{-2}$ (закон $\epsilon^x \sim T^{-2}$ при $\epsilon^x \gg 1$ был получен в [3] для сильноанизотропных полярных диэлектриков) в отличие от ланжевеновского спада $\epsilon \sim T^{-1}$ в изотропном твердом электролите [1]. Значительное увеличение ϵ^x в суперинной фазе, а также иной, более быстрый закон изменения $\epsilon^x(T)$ по сравнению с изотропным случаем связан с ослаблением электростатического взаимодействия здесь не в ϵ , а в $(\epsilon^x)^{1/2}$ раз (см. [3]). Отклонения от зависимости $\epsilon^x \sim T^{-2}$ вблизи T_0 (кривая 2 рис. 1) обусловлены тем, что и при $T > T_0$ число дипольных возбуждений продолжает нарастать с температурой. При A , близких к A_{\max} , это может привести к росту ϵ^x с увеличением T при $T > T_0$ (рис. 1). Заметим, что и в случае $A > A_{\max}$, когда в системе нет фазового перехода и соответственно скачка ϵ^x , должны наблюдаться значительные аномалии ϵ^x . Так, даже при $A=2$, $\nu=10$ ($A_{\max}=1.1$) (кривая 3 рис. 1) ϵ^x возрастает с температурой более чем в 4 раза.

Рассмотрим, как изменяются температурные зависимости ϵ^x , если наряду с диполь-дипольным взаимодействием между дефектами существенным является и ближкодействие неэлектростатического происхождения. Исследуем наиболее интересный случай, когда ближкодействующие силы

способствуют установлению сегнетоэлектрического порядка и диэлектрические аномалии максимальны. Считаем, что близкое действие описывается моделью Изинга, и для простоты полагаем, что дефекты образуют в пространстве простую кубическую решетку (разумеется, симметрия решетки должна допускать сегнетоэлектрический порядок, но мы, как это часто делается в теории сегнетоэлектриков, ограничимся упрощенной моделью). Тогда тензор $F^{xx}(\mathbf{k})$ дается выражением

$$F^{xx}(\mathbf{k}) = 4\pi/3 - 4\pi k_{z_i}^2/k^2 + (4\pi/9) I(0) (\cos 2\pi k_x a + \cos 2\pi k_y a + \cos 2\pi k_z a), \quad (10)$$

где первые два члена, как и ранее, описывают диполь-дипольные силы, а последний — близкое действие. Безразмерная константа $I(0)$ характеризует отношение величин близкого действия и дальнего действия.

Используя (10), а также формулы (6)—(9), исследуем поведение ϵ^x системы. Заметим, что в рамках используемой модели для определения ϵ^x и при выбранном виде взаимодействия (10) в обычных полярных диэлектриках, как показано в [3], при некоторой температуре T_c (см. формулу (15) из [3]) ϵ^x расходится, и при $T < T_c$ в кристалле устанавливается сегнетоэлектрический порядок. Если бы в твердом электролите концентрация дефектов n оставалась порядка единицы при всех температурах, то и здесь при $T \sim T_c$ происходил бы сегнетопереход. Однако твердые электролиты качественно отличаются от обычных диэлектриков тем, что здесь величина n уменьшается с температурой, а в упорядоченной фазе при $T < T_0$ вообще экспоненциально мала. Поэтому в твердых электролитах возможность сегнетоэлектрических аномалий определяется соотношением температур T_0 и T_c .

Анализ поведения $\epsilon^x(T)$, проделанный с помощью уравнений (6)—(10), показывает, что если параметры системы таковы, что супернионный переход происходит при более высоких температурах, чем реализуются условия для сегнетоперехода, то зависимость $\epsilon^x(T)$ сходна с полученными при чисто электростатическом взаимодействии (рис. 1). Ситуация может качественно измениться при увеличении роли близкого действия. При этом, во-первых, снижается температура супернионного перехода T_0 за счет уменьшения параметра A (см. (8)), а во-вторых, увеличивается температура T_c . Диэлектрическая проницаемость кристалла значительно возрастает, и, наконец, при некоторых $I(0)$ может реализоваться условие $T_c > T_0$, и в уравнении (6) на ϵ^x появляются расходящиеся решения.

На рис. 2 приведена температурная зависимость $\epsilon^x(T)$ при $A=1$, $\nu=10$ и различных значениях параметра $\xi = I(0)/(1+I(0))$. Здесь при $\xi=0.14$ имеются два значения температуры $T_{c1} \approx 1.11T_0$ и $T_{c2} \approx 1.33T_0$, при которых $\epsilon^x \rightarrow \infty$. Это свидетельствует о том, что при $T_{c1} < T_0 < T_{c2}$ в кристалле устанавливается сегнетоэлектрический порядок. Такое поведение системы качественно отличается от случая обычных полярных диэлектриков, где в рамках простых моделей имеется единственная критическая температура T_c . Это связано с температурными изменениями концентрации дефектов n . Если сегнетопереход, происходящий при $T=T_{c2}$, аналогичен тому, который наблюдается в сегнетоэлектриках типа порядок—беспорядок при уменьшении T (здесь $n \approx 1$), то переход в параэлектрическое состояние при дальнейшем уменьшении T до величины T_{c1} специфичен для систем типа твердого электролита и обусловлен спаданием n . Заметим, что возможна и ситуация $T_{c1}=T_0$, т. е. при супернионном переходе сразу устанавливается сегнетоэлектрический порядок, который затем разрушается при $T=T_{c2}$.

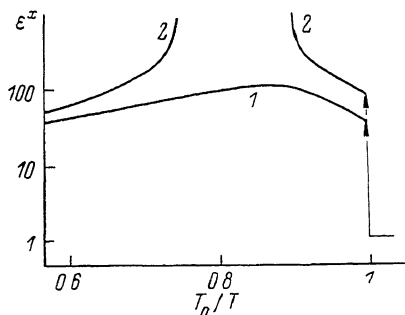


Рис. 2. Температурная зависимость ϵ^x квазиодномерного твердого электролита при $A=1$, $\nu=10$ и различных значениях параметра ξ .

$1 - \xi = 0.1, 2 - 0.14. T_0$ — температура супернионного перехода (уменьшающаяся с ξ).

Подчеркнем, что в настоящей работе исследовались аномалии $\epsilon^x(T)$ только в параэлектрической области. Мы не ставили своей целью изучение изменений ϵ^x , $u_1(n)$ и т. п. в сегнетофазе (кстати, поэтому на рис. 2 не приведены значения ϵ^x при $T_{c1} < T < T_{c2}$). В принципе необходимо учитывать, что энергия дефектов должна зависеть и от параметра сегнетоэлектрического порядка, который в свою очередь должен зависеть от концентрации дефектов n . Эти зависимости могут соответствовать установлению положительной обратной связи между данными величинами, что приведет к тому, что переход в сегнетофазу окажется переходом первого рода со скачком как n , так и параметра порядка. Тогда при сегнетопереходе уже не будет наблюдаться бесконечный рост ϵ^x , а определенные здесь величины T_{c1} и T_{c2} будут давать верхнюю и нижнюю границы соответственно для температур сегнетоперехода.

3. Фазовые переходы в твердых электролитах в присутствии внешнего электрического поля

Исследуем, как влияет внешнее поле E на суперионные переходы в твердых электролитах. Рассматриваем два предельных случая: изотропный твердый электролит, число междоузлий которого велико ($v_0 \gg 1$), и квазиодномерный твердый электролит ($v_0 = 2$). Для простоты полагаем, что близкоедействующей частью взаимодействия между дефектами можно пренебречь. Величину относительного изменения температуры суперионного перехода $\delta T_0/T_0 = (T_0^E - T_0)/T_0$ (T_0^E , T_0 — температуры перехода в поле E и при $E=0$) ищем следующим образом.

В присутствии поля E к энергии образования отдельного дефекта $U_i(n)$ (7) в соответствии с формулами (12), (13), (19) работы [3] добавляется слагаемое $p_i E/R$, где величины R в изотропном и квазиодномерном случае равны

$$R_{v_0 \gg 1} = (2\epsilon + 1)/3z, \quad R_{v_0=2} = v_0 \int \left\{ 1 + \frac{\epsilon^x - 1}{3} \frac{k_x^2}{k^2} \right\}^{-1} d^3k. \quad (11)$$

Подставив это значение $U_i(n)$ в формулу (2), найдем выражение для свободной энергии системы \mathcal{F} , а затем уравнение молекулярного поля для n (эти формулы имеют вид, аналогичный (8) и (9), и мы не будем здесь их выписывать). Температура перехода ищется из условия равенства свободных энергий упорядоченной ($n \ll 1$) и разупорядоченной ($n \simeq 1$) фаз. При этом, если переход резкий, с изменением n более чем на порядок свободная энергия упорядоченной фазы экспоненциально мала (ввиду малости n). Следовательно, с хорошей точностью можно считать, что в точке перехода $\mathcal{F} = 0$. Решая полученную систему уравнений ($\mathcal{F} = 0$ и уравнение молекулярного поля) при $pE/R \ll T_0$, получаем, что и в изотропном и в одноосном случае $\delta T_0/T_0$ дается формулой

$$\delta T_0/T_0 = \lambda \int_0^{n_0} R^{-2} dn \left(\frac{pE}{T_0} \right)^2, \quad (12)$$

где численные значения λ в обоих случаях оказываются порядка 0.1.

Физический смысл (12) очевиден: относительное изменение температуры перехода пропорционально добавке к средней энергии кристалла, помещенного в поле E , в расчете на один ион. Как видно из (12), $\delta T_0/T_0$ квадратично зависит от параметра (pE/T_0) , а величина стоящего перед ним коэффициента определяется функцией R . Ввиду того что поведение R с изменением ϵ (а значит, и с изменением n) в изотропном и квазиодномерном случаях качественно различно [3], смещения температур перехода под действием E также будут значительно отличаться друг от друга.

Рассмотрим сначала изотропный случай. Здесь при $\epsilon \gg 1$ $R \simeq 2/3$ и практически не зависит от n . Т. е. составляющая E/R поля, действующего

на дефект, оказывается порядка E (взаимодействие дефектов между собой ведет лишь к перенормировке численного множителя). Как следствие, относительное изменение температуры перехода, равное

$$(\delta T_0/T_0)_{v_0 \gg 1} \sim \lambda \cdot (pE/T_0)^2, \quad (13)$$

в исследуемом случае при разумных значениях полей (до $E \sim 10^4$ В/см) не превышает 0.01 %. По-видимому, именно такая ситуация реализуется в твердом электролите Ag_3RbI_5 [4]. Заметим также, что столь же малые изменения температуры фактически предсказываются и феноменологической теорией [7]. Это вполне естественно, поскольку в [7] считалось, что локальное поле равно внешнему полю E (в наших обозначениях $R \equiv 1$). В рамках феноменологической теории корректно учесть отличие этих полей не представляется возможным. В случае изотропного твердого электролита с чисто электростатическим взаимодействием между дефектами это не приводит к заметной ошибке, однако в анизотропных кристаллах, а также при существенном близкодействии картина может качественно измениться.

Рассмотрим квазиодномерный твердый электролит. Здесь, как следует из (11), при $\epsilon^x \gg 1$ ($n \rightarrow 1$) R значительно уменьшается: $R \sim (\epsilon^x)^{-1/2}$. Столь существенное спадание R по сравнению с изотропным случаем связано с тем, что здесь электростатические силы экранируются значительно слабее. Основной вклад в интеграл (12) дает область $n \simeq n_0$. Поэтому при интегрировании заменим R его предельным значением при $n \sim n_0 \simeq 1$ для всего интервала изменения n и получим

$$(\delta T_0/T_0)_{v_0=2} \sim \lambda \delta \epsilon^x (pE/T_0)^2, \quad (14)$$

где $\delta \epsilon^x$ — скачок диэлектрической проницаемости в точке суперионного перехода. Таким образом, в квазиодномерном случае $\delta T_0/T_0$ в $\sim \delta \epsilon^x$ раз выше, чем в изотропном. Поскольку, как показано выше, $\delta \epsilon^x$ может достигать значений $\sim 10^2$, $\delta T_0/T_0$ здесь может равняться нескольким процентам.

В заключение заметим, что более значительные смещения температуры перехода под действием внешнего поля должны наблюдаться в случае, когда существенно близкодействующее взаимодействие между дефектами, способствующее сегнетоэлектрическому упорядочению. Оказывается, что тогда, как и в случае квазиодномерного кристалла с чисто электростатическим взаимодействием (см. (14)), $\delta T_0/T_0$ пропорционально $\delta \epsilon$. Из-за того что $\delta \epsilon$ здесь заметно выше, большие значения приобретает и величина $\delta T_0/T_0$. Отметим также, что электрическое поле может и индуцировать фазовый переход в суперионное состояние. Под действием поля рост n из непрерывного (в случае, когда $A > A_{\max}$, но близко к A_{\max}) может стать скачкообразным, причем существенного эффекта следует ожидать в анизотропных кристаллах.

Авторы признательны Э. Л. Нагаеву за многочисленные полезные обсуждения.

Литература

- [1] Лидоренко Н. С., Зильберварг В. Е., Нагаев Э. Л. ЖЭТФ, 1980, т. 78, № 1, с. 180—188.
- [2] Новиков В. П., Шелег А. У., Филимонов В. А. ФТТ, 1984, т. 26, № 1, с. 132—137.
- [3] Зильберварг В. Е., Труфанов Н. А. ФТТ, 1988, т. 30, № 1, с. 55—64.
- [4] Деспотулли А. Л., Личкова Н. В., Кукоз Ф. И., Загороднев В. Н. ФТТ, 1984, т. 26, № 7, с. 2214—2216.
- [5] Валюкенав В. И., Орлюкас А. С., Сакалас А. П., Миколайтис В. А. ФТТ, 1979, т. 21, № 8, с. 2449—2451.
- [6] Зейтц Ф. Современная теория твердого тела. М.—Л.: ГИТТЛ, 1949. 736 с.
- [7] Харкац Ю. И. ФТТ, 1981, т. 23, № 7, с. 2190—2192.