

Фазовые переходы и динамические эффекты в кристаллах, обладающих одноячеечными потенциалами с многоямным возбужденным состоянием

© В.С. Вихнин, О.А. Зайцев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 4 октября 1996 г.)

Исследованы фазовые переходы и фазовые состояния в кристаллах, потенциалы элементарных ячеек которых обладают многоямным возбужденным состоянием. Обнаружены новые фазовые состояния по отношению к обычно используемым моделям фазовых переходов типа порядок-беспорядок. Построена фазовая диаграмма. Проанализированы критерии применимости используемого приближения среднего поля. Обнаружена область изменения параметров, в которой система близка к трикритической точке. Показано, что в этой области эффективны процессы резонансного туннелирования микродоменов другой фазы в исходную, и наоборот. Подобное туннелирование имеет релаксационный характер. В результате взаимодействия такого релаксатора с осциллятором — мягкой модой — в исследуемой системе возникает эффективный механизм формирования центрального пика. Кроме того, исследуемая модель содержит в себе возможность сосуществования поведения типа порядок-беспорядок и типа смещения. Проявлением такого сосуществования, в частности, является триггерный фазовый переход, связанный с взаимодействием мягкой моды типа порядок-беспорядок и моды типа смещения для колебаний в тех же потенциальных ямах. Такой триггерный фазовый переход может служить микроскопической моделью несобственного сегнетоэластического фазового перехода в модельной системе Hg_2Cl_2 . При этом этот триггерный фазовый переход может осуществляться в длиннопериодическую несоразмерную фазу с образованием соответствующей системы доменов, что также согласуется с ситуацией в Hg_2Cl_2 . Развитая модель может быть также использована для описания фазовых переходов в кислородно-октаэдрических перовскитах, где относительные низкосимметричные минимумы одноячеечных потенциалов могут быть связаны с вибранными экситонами с переносом заряда.

Настоящая работа посвящена исследованию фазового перехода в системе взаимодействующих локальных потенциалов с одним абсолютным минимумом, обладающим симметрией элементарной ячейки, и двумя относительными минимумами, соответствующими локальному понижению симметрии.¹ Рассматриваемая модель обладает рядом особенностей, делающих ее интересной для изучения проблемы структурных фазовых переходов в теоретическом плане, а также позволяющих использовать ее для объяснения конкретных экспериментальных данных. В частности, для фазовых переходов типа порядок-беспорядок может быть дано описание новых фазовых состояний, которые возникают в рамках этой модели. Свойства фазовой диаграммы вблизи трикритической точки могут служить отправным пунктом для построения сценариев непосредственно фазового перехода, в том числе образования промежуточных фаз, микродоменов другой фазы и др. Кроме того, модель трехъямных потенциалов является одной из простейших моделей, совмещающих в себе свойства фазовых переходов типа порядок-беспорядок (за счет перезаселения минимумов) и смещения (за счет движения в областях центрального и боковых низкосимметричных минимумов). Классическое движение в системе потенциалов с тремя минимумами было изучено Лайнсом [1] в применении к кислородно-

октаэдрическим сегнетоэлектрикам LiNbO_3 и LiTaO_3 , где такие потенциалы реализуются. В перовскитах формирование боковых минимумов потенциала может быть объяснено с помощью механизма вибранных экситонов с переносом заряда [2]. Помимо таких веществ, где ячеечный трехъямный потенциал имеет место, встречаются системы, в которых вид локального потенциала не установлен, однако наблюдаемые необычные свойства этих систем могут быть описаны в рамках моделей трехъямного потенциала. К таким веществам относятся кристаллы типа каломели, в которых наблюдается фазовый переход, близкий к трикритической точке [3], а в узкой окрестности перехода обнаружена длиннопериодическая сверхструктура [4].

В предлагаемой работе проведен анализ фазового перехода типа порядок-беспорядок в приближении среднего поля для системы трехъямных потенциалов и построена фазовая диаграмма. Предложена модель процесса фазового перехода вблизи трикритической точки, основанная на туннелировании микродоменов параметра порядка между равновесными состояниями в свободной энергии (что может служить основой для возникновения сверхструктуры в области фазового перехода). Эффект туннелирования микродоменов позволил предложить новый механизм возникновения центрального пика плотности состояний за счет взаимодействия релаксационной моды туннелирующего микродомена с мягкой модой кристалла.

¹ В принципе аналогичное рассмотрение будет справедливо и для ситуации более чем двух относительных минимумов.

Рассмотрен триггерный механизм фазового перехода с образованием несоизмерной фазы при взаимодействии мягкой моды типа порядок–беспорядок с фононными модами типа смещения (в частности, на границе зоны Бриллюэна). Обсуждаются пределы применимости теории Ландау в непосредственной близости к фазовому переходу. На основе развитой теории предложено качественное объяснение особенностей фазового перехода в каломели и проведены численные оценки.

1. Фазовый переход типа порядок–беспорядок в системе взаимодействующих ячеек с трехъямными потенциалами

В основу нашего рассмотрения положена модель кристалла, каждой ячейке которого соответствует (без ограничения общности) затравочный потенциал с тремя минимумами: в центре ячейки и симметрично по обе стороны от центра на расстоянии Δx вдоль некоторой оси (рис. 1). Состояния в боковых минимумах вырождены по энергии и отстоят от состояния в центральном минимуме на энергию ΔE . Без учета туннелирования состояние ячейки с номером r может быть описано оператором s_r проекции псевдоспина на ось, вдоль которой расположены минимумы локального потенциала. Этот оператор имеет собственные значения $0, \pm 1$ в состояниях, отвечающих заполнению центрального или одного из боковых минимумов соответственно. Предположив, что псевдоспины, относящиеся к разным ячейкам, взаимодействуют билинейно, запишем гамильтониан кристалла в виде

$$\hat{H}[s_r] = \Delta E \sum_r s_r^2 - (1/2) \sum_{rr'} J_{rr'} s_r s_{r'}, \quad (1)$$

где первое слагаемое описывает изменение энергии на величину ΔE при заселении бокового минимума локального потенциала.

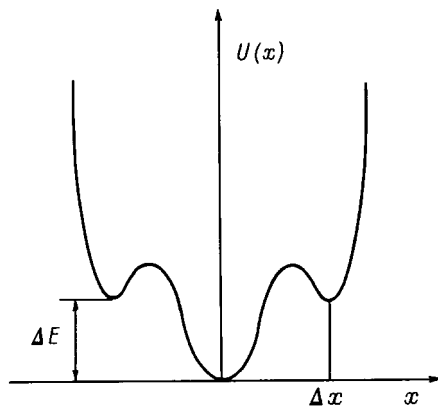


Рис. 1. Микроскопический потенциал элементарной ячейки.

Проанализируем фазовый переход типа порядок–беспорядок в этой модели в приближении среднего поля, которое соответствует пренебрежению в энергии взаимодействия квадратичным вкладом флуктуаций $-(1/2) \sum_{rr'} J_{rr'}^{ps} (s_r - \bar{s}_r)(s_{r'} - \bar{s}_{r'})$, где \bar{s}_r — среднее значение оператора псевдоспина. В этом случае многочастичный гамильтониан (1) распадается на сумму одночастичных гамильтонианов, каждый из которых зависит только от оператора s_r , относящегося к данной ячейке, и от средних $\bar{s}_{r'}$, относящихся к другим ячейкам. Теперь равновесное среднее $\bar{s}_r(T)$ может быть вычислено путем усреднения по равновесному распределению с одночастичным гамильтонианом и выражено тем самым через равновесные средние других ячеек $\bar{s}_{r'}(T)$. Для решения $\bar{s}_r(T) = s(T) \cos(q_i r + \varphi)$ с волновым вектором q_i в точке высокой симметрии в центре или на границе зоны Бриллюэна система уравнений для $\bar{s}_r(T)$ сводится к одному уравнению²

$$s(T) = f[J s(T)/T], \quad (2)$$

где

$$f(x) = 2 \exp(-\Delta E/T) \sinh x / (1 + 2 \exp(-\Delta E/T) \cosh x), \quad (3)$$

а взаимодействие описывается параметром $J \equiv J_{q_i} = \sum_{r'} J_{rr'} \exp i q_i r'$. Величина $s(T)$ играет роль параметра порядка; соответственно устойчивые решения уравнения (2) определяют фазы, в которых может находиться кристалл. Устойчивость (неустойчивость) решений уравнения (2) зависит от того, соответствует ли решение минимуму (максимуму) свободной энергии как функции параметра порядка

$$F(s) = NT \left\{ s f^{-1}(s) - \ln [1 + 2 \exp(-\Delta E/T) \cosh f^{-1}(s)] \right\} - N J_{q_i}^{ps} s^2 / 2, \quad (4)$$

где N — число ячеек в кристалле, f^{-1} — функция, обратная f . Решения уравнения (2) являются функциями двух независимых параметров $u = \Delta E/J$ и $\nu = \Delta E/T$. Таким образом, в плоскости параметров (u, ν) может быть построена диаграмма состояний системы (рис. 2–4). На диаграмме сплошными линиями ограничены области устойчивости высокосимметричной фазы (парафазы) (выше кривых 1 и 2) и низкосимметричной фазы (ниже кривых 1 и 3). Выше кривых 1 и 3 (область А) система может находиться только в парафазе (уравнение (2) имеет только одно решение $s = 0$); ниже кривых 1 и 2 (область В) система может находиться только в низкосимметричной фазе (уравнение (2) имеет два решения $s_1 = -s_2 \neq 0$); между кривыми 2 и 3 система может находиться

² Здесь и далее $k_B = 1$.

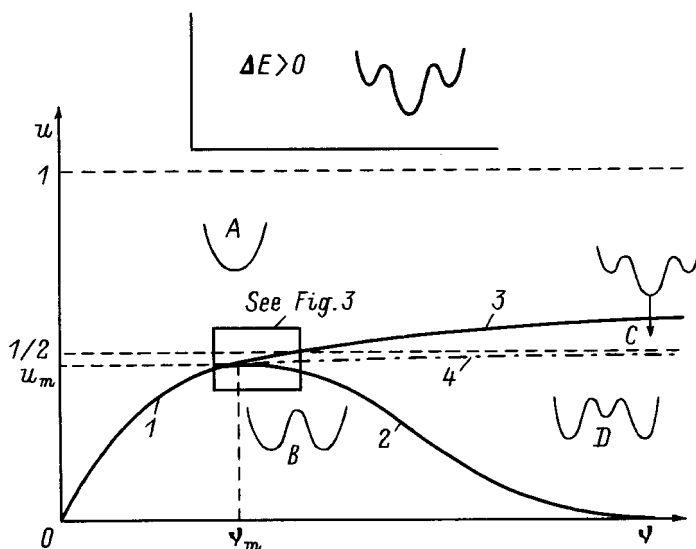


Рис. 2. Фазовая диаграмма в случае $\Delta E > 0$. По осям отложены $u = \Delta E/J$ и $\nu = \Delta E/T$. Процессу охлаждения соответствует движение вдоль прямой $u = \text{const}$ в сторону увеличения $|\nu|$. Фазовые состояния системы (изображены соответствующие схематические графики свободной энергии): A — высокосимметричная фаза (парафаза), B — низкосимметричная фаза, C — парафаза — абсолютно устойчивое состояние, низкосимметричная фаза — метастабильное состояние, D — низкосимметричная фаза — абсолютно устойчивое состояние, парафаза — метастабильное состояние. Кривые 1 и 2 ограничивают область устойчивости парафазы, кривые 1 и 3 — низкосимметричной фазы. Кривая 1 переходов второго рода и кривая 4 переходов первого рода разделены трикритической точкой (u_*, ν_*) . Суперпозиция кривых 1 и 2 описывается выражением $u = \nu/(1 + \exp(\nu/2))$ с точкой максимума $u_m \approx 0.4631$, $\nu_m = u_m + 1$; кривая 3 асимптотически стремится к $u = 1$, кривая 4 — к $u = 1/2$. На вставке — схематическое изображение ячеечного потенциала.

либо в парафазе, либо в низкосимметричной фазе (уравнение (2) имеет устойчивые решения $s_1 = 0$, $s_2 = -s_3 \neq 0$), причем выше кривой 4 парафаза абсолютно устойчива, а низкосимметричная фаза метастабильна (область C), ниже кривой 4 — наоборот (область D). Отсюда следует, что кривая 1 соответствует фазовым переходам второго рода, а кривая 4 — переходам первого рода. Переходы первого и второго рода разделены трикритической точкой (u_*, ν_*) . При $J < 0$ ($\nu u < 0$) фазовых переходов нет. При достаточно слабом взаимодействии ($u = \Delta E/J > 1$) фазовых переходов также нет, а при $1/2 < u < 1$ низкосимметричная фаза остается в возбужденном состоянии вплоть до $T = 0$ (рис. 2). В достаточно узкой области $u_* < u < u_m$ (рис. 3) парафаза сначала исчезает в процессе охлаждения, а затем вновь возникает в качестве возбужденного состояния.

Область слабой первородности $u_* \leq u \leq 1/2$ представляется с точки зрения физических свойств наиболее интересной. В окрестности трикритической точки устойчивые решения уравнения (2) соответствуют в свободной энергии (4) почти вырожденным состояниям, разделенным небольшими барьерами. Это может дать возможность резонансного туннелирования микродоменов и сосуществования фаз в виде соответствующих микродоменов (см. раздел 4).

Частоту мягкой моды кристалла в равновесном состоянии $s = s(T)$ можно найти

через восприимчивость к внешнему полю $\chi_q = (\partial \bar{s}_q \Delta x / \partial \varepsilon_q) = (1/m\omega_{sm}^2(q))$, где m — массовый коэффициент на ячейку. Для вычисления восприимчивости можно воспользоваться обобщением уравнения (2) $\bar{s}_r = f[(\sum_{r'} J_{rr'} \bar{s}_{r'} + \varepsilon_r \Delta x) / T]$.

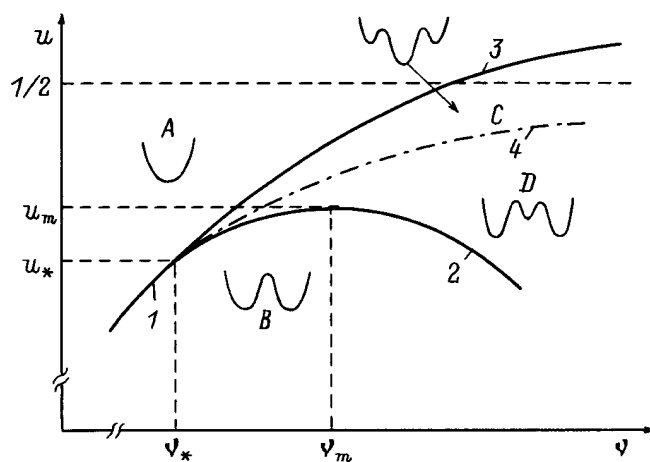


Рис. 3. Фазовая диаграмма в случае $\Delta E > 0$, окрестность трикритической точки $u_* = \ln 4/3 \approx 0.4621$, $\nu_* = \ln 4 \approx 1.3863$. Кривые $1-4$ имеют одинаковую производную в трикритической точке. Обозначения те же, что и на рис. 2.

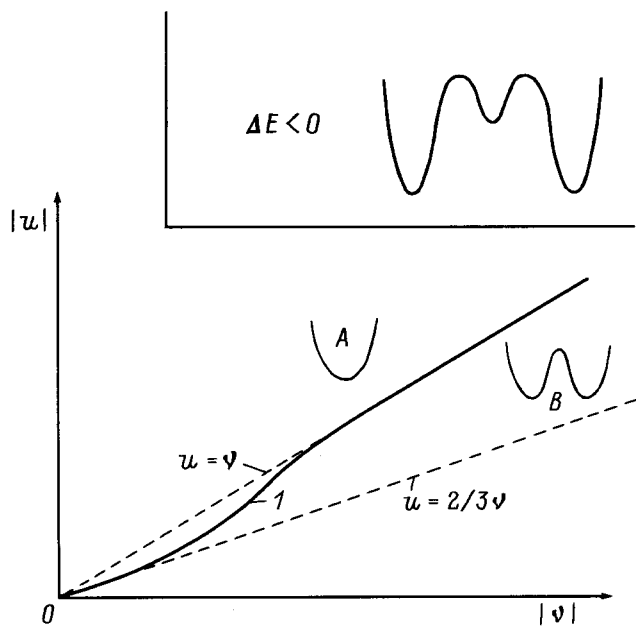


Рис. 4. Фазовая диаграмма в случае $\Delta E < 0$. Кривая 1 описывается выражением $|u| = |v| / (1 + \exp(-|v|/2))$. Изображены касательная при $|v| \rightarrow 0$ и асимптота при $|v| \rightarrow \infty$. Обозначения те же, что и на рис. 2.

В результате для квадрата частоты мягкой моды имеем

$$\omega_{sm}^2(q, T) = \frac{1}{m\Delta x^2} \left[\frac{T}{f'(J_s(T)/T)} - J_q \right]. \quad (5)$$

В частности, для нахождения частоты мягкой моды в парафазе следует положить $s(T) = 0$. Согласно теории Ландау, $\omega_{sm}^2(q, T) = \omega_{sm}^2(T) + v(q - q_i)^2$, причем $\omega_{sm}^2(T) \propto |T - T_c|$, T_c — граница устойчивости фазы. В нашем случае $\omega_{sm}^2(T)$ вычисляется по формуле (5) с $J_q = J$.

2. Анализ применимости приближения среднего поля

Для оценки пределов применимости приближения среднего поля в рассмотренной модели воспользуемся известным выражением для флуктуаций в теории Ландау

$$\overline{\Delta s_q^2} = \frac{T}{Nm\omega_{sm}^2(q)} = \frac{T}{Nm(\omega_{sm}^2(T) + vq^2)}. \quad (6)$$

Суммируя $\overline{\Delta s_q^2}$ по волновым векторам в пределах зоны Бриллюэна, найдем средний квадрат флуктуации по объему $\overline{\Delta s^2}$. В случае перехода в трикритической точке критерий Гинзбурга–Леванюка в рассматриваемой модели примет вид

$$\frac{\overline{\Delta s^2}}{\bar{s}^2} = \frac{\sqrt{27/20}}{\pi(4\pi/3)^{1/3}} \frac{T_c \Omega^{2/3}}{\nu \Delta x^2} \sqrt{\frac{T_c}{T_c - T}}, \quad (7)$$

где Ω — объем элементарной ячейки.

Проанализируем рассмотренную модель на примере кристалла Hg_2Cl_2 , испытывающего несобственный ферроэластический фазовый переход, близкий к трикритической точке [3]. Это означает, что $J/T_c = \nu_*/u_* = 3$, и позволяет по известной температуре перехода $T_c = 186$ К найти параметр J . Представив квадрат частоты мягкой моды в парафазе как $\omega_{sm}^2(T) = a(T - T_c)$ и приравняв экспериментально измеренное значение параметра $a = 0.20 \text{ см}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$ [3] и найденное по формуле (6), получаем значение параметра $m\Delta x^2 = 1.8 \cdot 10^{-37} \text{ г} \cdot \text{см}^2$. Воспользовавшись известными значениями постоянных решетки и параметров дисперсии [5], в случае Hg_2Cl_2 получим для критерия Гинзбурга–Леванюка $\overline{\Delta s^2}/\bar{s}^2 \cong 1.5 \cdot 10^{-2} \sqrt{T_c/(T_c - T)}$. Таким образом, имеет место критическое возрастание флуктуаций вблизи трикритической точки. Это обстоятельство в принципе может привести к несправедливости приближения среднего поля в этом случае (область $|T - T_c| \ll 0.5$ К является "опасной" в этом смысле). Действительно, анализ флуктуаций в трикритической точке, проведенный на основе метода ренорм-группы [6], показывает, что в трехмерном случае имеется логарифмическая расходимость на длинноволновом пределе. Однако сильные S -дефекты, линейно взаимодействующие с параметром порядка, и сильные T -дефекты, квадратично взаимодействующие с параметром порядка, могут ликвидировать вышеупомянутую расходимость при $q \rightarrow 0$.

Во-первых, сильные S -дефекты подавляют флуктуации в своем окружении, а именно вплоть до расстояний $r \lesssim r_1$, где $|\delta\epsilon_d(r_1)| \gtrsim T_c$, $\delta\epsilon_d(r)$ — понижение энергии системы на расстоянии r от ядра S -дефекта. При этом одноячеечный потенциал для ячеек с $r \lesssim r_1$ искажается таким образом, что локальный параметр порядка удовлетворяет неравенству $\eta_{\text{loc}}(r) > \langle \delta\eta_{\text{loc}}^2 \rangle^{1/2}$, где правая часть соответствует флуктуациям локального параметра порядка. В этой ситуации минимальное значение волнового числа q для флуктуации параметра порядка вне "дефектных" областей, которое еще хорошо определено, есть по порядку величины $q_{\text{min}} \cong \pi / (\langle r \rangle - 2r_1)$, где $\langle r \rangle$ — среднее расстояние между дефектами (значения $q < q_{\text{min}}$ соответствуют вкладу также и "дефектных" областей, где флуктуации подавлены). В результате вклад флуктуаций в области трикритического поведения системы (и вне дефектных областей) оказывается сходящимся, что оправдывает оценки флуктуаций в рамках теории Ландау.

Во-вторых, сильные T -дефекты могут приводить к увеличению одноячеечного энергетического зазора ΔE в своем окружении. При этом в актуальной области температур, $T \cong T_c$, трикритическая точка уже не будет реализоваться, поскольку будет выполняться $\Delta E(r)/T_c > \ln 4$. Однако совпадение

свободных энергий для низкосимметричной и высокосимметричной фаз при не слишком малых значениях потенциального барьера между ними будет иметь место, что соответствует ситуации фазового перехода первого рода. При этом в области таких дефектов сохраняются в принципе эффекты резонансного туннелирования микродоменов и связанный с ними механизм формирования центрального пика. Однако расходимость флуктуаций будет подавлена. И в этом случае флуктуации параметра порядка вне "дефектных" областей характеризуются хорошо определенным $q_{\min} > 0$, где по порядку величины $q_{\min} \cong \pi/((r) - 2r_2)$, а величина r_2 удовлетворяет $\Delta E(r_2)/T_c \gtrsim \ln 4$. В результате вклад флуктуаций в области трикритического поведения оказывается сходящимся, что в принципе допускает использование теории Ландау для оценки вклада флуктуаций.

Отметим, что в роли S -дефектов в рассматриваемых в качестве примера кристаллах каломели Hg_2Cl_2 могут выступать V_k -центры (молекулы Cl_2^-), а в качестве T -дефектов — примеси Br и I, замещающие Cl.

Резюмируя проведенный выше анализ характера флуктуаций, необходимо отметить важный вклад сильных дефектов при их малой концентрации, который подавляет флуктуационную расходимость при $q \rightarrow 0$ и позволяет в принципе использовать приближение среднего поля при рассмотрении также ситуации трикритической точки.

3. Сосуществование поведения типа порядок–беспорядок и типа смещения: триггерный фазовый переход в исследуемой модели

Одним из проявлений содержащегося в рассматриваемой модели эффекта сосуществования поведения типа смещения и типа порядок–беспорядок является взаимодействие акустической моды, связанной с колебаниями во взаимодействующих центральных потенциальных ямах в различных ячейках, с псевдоспиновой модой. Рассмотрим в связи с этим моду типа смещения вблизи границы зоны Бриллюэна, которая при малых волновых векторах являлась TA -модой. Покажем, что взаимодействие такой моды типа смещения (связанной с колебаниями вблизи центральных минимумов) с мягкой псевдоспиновой модой будет приводить к триггерному механизму фазового перехода, который может быть ответственным за фазовый переход в кристаллах типа каломели.

Экспериментальные исследования фазового перехода в каломели показывают, что переход индуцируется модой типа смещения, которая при малых q является акустической модой, но конденсирующейся на границе зоны Бриллюэна в X -точке. Поэтому представляется необходимым рассмотреть микроскопический механизм такого фазового перехода на

основе модели, развитой в разделе 1, принимая во внимание взаимодействие мягкой псевдоспиновой и акустической мод, считая последнюю не зависящей от температуры. Благодаря достаточно сильному взаимодействию мягкая псевдоспиновая мода будет смешиваться с акустической модой, в результате чего смешанная мода будет конденсироваться при более высокой температуре, чем исходная псевдоспиновая (аналогично триггерному механизму Кобаяши [7]). Однако в отличие от модели Кобаяши и псевдоспиновая мода, и мода типа смещения связаны с одной и той же системой потенциалов.

Триггерный механизм тем более интересен, что он может приводить к конденсации смешанной моды в случайной точке зоны Бриллюэна вблизи границы, к несоразмерной модуляции низкосимметричной фазы и образованию длиннопериодической сверхструктуры. Такая сверхструктура наблюдалась в каломели в узкой температурной окрестности перехода ~ 0.5 К, сменяясь затем низкосимметричной фазой [4] (альтернативный механизм образования сверхструктуры, связанный с близостью к трикритической точке, предложен в разделе 4).

При рассмотрении триггерного механизма будем предполагать, что дисперсия взаимодействующих мод вдоль некоторой оси симметрии имеет вид, схематически изображенный на рис. 5, причем при отклонении от этой оси частоты обеих мод возрастают. Это означает, что при определении точки конденсации достаточно учитывать только волновые векторы, лежащие на этой оси. Аппроксимируем дисперсионные кривые вблизи границы зоны Бриллюэна $q = q_{\max}$ полиномами по степеням $k = q_{\max} - q$

$$\omega_{ps}^2(k, T) = a(T - T_c^0) + vk^2 + v^{(1)}k^4 + v^{(2)}k^6,$$

$$\omega_{ac}^2(k) = \omega_{ac}^2 - wk^2 + w^{(1)}k^4 + w^{(2)}k^6, \quad (8)$$

причем $v, w > 0$. Предполагается, что температурная зависимость псевдоспиновой мягкой моды $\omega_{ps}^2(k, T)$

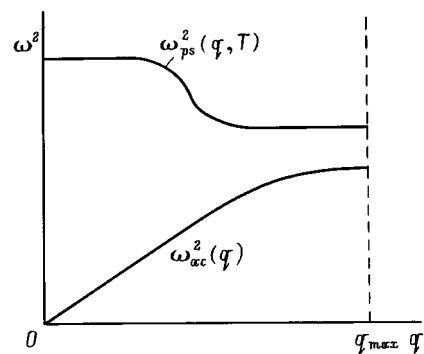


Рис. 5. Схематическое изображение дисперсионных кривых для мягкой псевдоспиновой моды и не зависящей от температуры TA -моды, участвующих в смешивании, которое приводит к триггерному структурному фазовому переходу.

сводится к критическому вкладу и не затрагивает дисперсию, частота акустической моды $\omega_{ac}^2(k)$ считается не зависящей от температуры. Полагая массовый множитель равным единице, запишем гармоническую часть свободной энергии с учетом билинейного взаимодействия мод в виде

$$F = (N/2) \sum_k \left[\omega_{ps}^2(k, T) s_k s_{-k} + \omega_{ac}^2(k) u_k u_{-k} + J_{\text{int}} s_k u_{-k} \right],$$

причем параметр взаимодействия J_{int} в актуальной области зоны Бриллюэна будем считать не зависящим от k . Решая уравнения движения стандартным способом, находим частоту смешанной мягкой моды

$$\omega^2(k, T) = (1/2) \left\{ \omega_{ps}^2(k, T) + \omega_{ac}^2(k) - \sqrt{[\omega_{ps}^2(k, T) - \omega_{ac}^2(k)]^2 + J_{\text{int}}^2} \right\}, \quad (9)$$

и, приравнявая ее нулю, получаем уравнение для температуры границы устойчивости парафазы в точке k

$$\omega_{ps}^2(k, T_k) \omega_{ac}^2(k) = J_{\text{int}}^2/4.$$

Воспользовавшись разложением (8), можно получить выражение для T_k в явном виде

$$a(T_k - T_c^0) = J_{\text{int}}^2/[4\omega_{ac}^2(k)] - [vk^2 + v^{(1)}k^4 + v^{(2)}k^6]. \quad (10)$$

Точка максимума функции T_k определяет волновой вектор низкосимметричной фазы, образующейся в результате фазового перехода, а значение T_k при этом волновом векторе — температуру перехода. Поскольку правая часть выражения (10) зависит только от четных степеней k , точка $k = 0$ всегда является экстремумом T_k . Если в этой точке вторая производная $\partial^2 T_k / \partial k^2$ отрицательна, т. е. $(J_{\text{int}}^2/4\omega_{ac}^4)(v/w) < 1$, то конденсация мягкой моды имеет место при $k = 0$, т. е. на границе зоны Бриллюэна. В обратном случае $(J_{\text{int}}^2/4\omega_{ac}^4)(v/w) > 1$ конденсация происходит в некоторой случайной точке $k = k_i$ внутри зоны Бриллюэна, индуцируя переход в несоизмерную фазу. Если разложить правую часть (10) с точностью до k^4 (о допустимости такого разложения сказано далее), то

$$k_i^2 = \frac{1}{2} \frac{w J_{\text{int}}^2 / (4\omega_{ac}^4) - v}{J_{\text{int}}^2 / 4\omega_{ac}^2 \left[w^{(1)} / \omega_{ac}^2 - (w / \omega_{ac}^2)^2 \right] + v^{(1)}}. \quad (11)$$

Ясно, что в знаменателе должна стоять положительная величина.

Выясним, как меняется с температурой период сверхструктуры при $T < T_i$ (T_i — температура перехода). Для этого нужно минимизировать по k значение свободной энергии в низкосимметричном состоянии с волновым вектором k . Оказывается, что минимум свободной энергии $k = k_i(T)$ соответствует минимуму функции $\omega^2(k, T)$, определяемой

формулой (9) (при $T < T_i$ $\omega^2(k, T) < 0$ и не имеет смысла квадрата частоты мягкой моды). Запишем схематически разложение $\omega^2(k, T)$ по степеням k в виде

$$\omega^2(k, T) \cong \omega^2(T) - p(T)k^2 + p^{(1)}(T)k^4 + p^{(2)}(T)k^6,$$

откуда, отбрасывая высшую степень, получаем

$$k_i^2(T) = p(T)/[2p^{(1)}(T)]. \quad (12)$$

Однако возможность отбрасывания высших степеней, вообще говоря, неочевидна. В самом деле, в точке $k = k_i(T)$, являющейся решением уравнения $\partial \omega^2(k, T) / \partial k = 0$, вклады разных степеней k уравниваются, т. е. $k = k_i(T)$ не является малым. Все же, если значения $k_i^2(T)$, вычисленные с учетом и без учета члена $\sim k^6$, мало отличаются друг от друга, для вычисления $k_i^2(T)$ можно пользоваться формулой (12). Можно показать, что для этого должно быть выполнено условие

$$[p^{(1)}(T)]^2 \gg (3/2) p(T) p^{(2)}(T). \quad (13)$$

Найдем с помощью формул (8) коэффициенты $p(T)$, $p^{(1)}(T)$ и $p^{(2)}(T)$ в явном виде, предполагая, что в актуальной области температур $a(T - T_c^0) - \omega_{ac}^2 \equiv a(T - \tilde{T}) \ll |J_{\text{int}}|$,

$$p(T) = (1/2) \left\{ w - v + a(T - \tilde{T})(w + v)/|J_{\text{int}}| \right\},$$

$$p^{(1)}(T) = \frac{1}{2} \left\{ w^{(1)} + v^{(1)} - \frac{(w + v)^2}{2|J_{\text{int}}|} - \frac{a(T - \tilde{T})(v^{(1)} - w^{(1)})}{|J_{\text{int}}|} \right\},$$

$$p^{(2)}(T) = (1/2) \left\{ w^{(2)} + v^{(2)} - (w + v)(v^{(1)} - w^{(1)})/|J_{\text{int}}| + \frac{a(T - \tilde{T})}{|J_{\text{int}}|} \left[\frac{(w + v)^3}{2|J_{\text{int}}|^2} - (v^{(2)} - w^{(2)}) \right] \right\}.$$

Видно, что существуют такие значения параметров, при которых условие (13) выполняется. Предполагая, что $v^{(1)} \geq w^{(1)}$ и вычисляя $k_i^2(T)$ по формуле (12), находим, что $k_i(T)$ уменьшается с понижением температуры. Это позволяет предположить возможность непрерывного перехода из длиннопериодической несоизмерной фазы в антиферродисторсионную фазу с критическим волновым вектором на границе зоны Бриллюэна.

Если ангармонизм, вносимый акустической ветвью, невелик, то трикритическая точка системы определяется только параметрами псевдоспиновой модели, рассмотренной в разделе 1. Можно показать, что при $a(T - \tilde{T}) \ll |J_{\text{int}}|$ выполняется соотношение $\partial \omega^2(k, T) / \partial T \sim (1/2) (\partial \omega_{ps}^2(k, T) / \partial T)$, поэтому в триггерной модели оценка параметра $m \Delta x^2$ для каломели

оказывается в 2 раза меньше, чем в псевдоспиновой модели. С учетом характерных значений масс Hg и Cl, а также размеров ячейки такая оценка представляется более разумной, чем в чисто псевдоспиновом случае. С другой стороны, $\partial\eta^4/\partial T = (1/2)(\partial s^4/\partial T)$, где η — параметр порядка смешанной моды, s — параметр порядка псевдоспиновой моды. Оба отмеченных факта приводят к ухудшению выполнения критерия Гинзбурга–Леванюка, а именно $\overline{\Delta\eta^2}/\bar{\eta}^2$ увеличивается в $2\sqrt{2}$ раза. Тем не менее, опираясь на анализ, проведенный в разделе 2, можно заключить, что лишь в ближайшей окрестности T_i возможно нарушение справедливости приближения среднего поля. Именно в этой узкой температурной области и наблюдается состояние хаоса в каломели [4], которое можно связать с эффектом развитых флуктуаций. Однако возможно и иное объяснение состояния хаоса, а именно как результата конкуренции взаимодействий данного псевдоспина с псевдоспинами первой и второй координационных сфер (аналогично модели ANNNI) [8].

4. Туннелирование микродоменов другой фазы

Если в кристалле имеет место фазовый переход первого рода, близкий к трикритической точке, то равновесные значения параметра порядка, соответствующие парафазе и двум направлениям поляризации в низкосимметричной фазе, отвечают локальным минимумам в свободной энергии как функции параметра порядка, разделенным узкими, невысокими барьерами и почти вырожденным по энергии. Тогда в принципе становится возможным резонансное туннелирование между равновесными состояниями. Это следует понимать как квантово-механический переход от одного значения параметра порядка к другому для всего объема, к которому относится рассматриваемая свободная энергия. Здесь минимальный объем, допускающий такой туннельный переход из одной фазы в другую, определяется величиной радиуса корреляции r_c . Энергия соответствующего микродомена другой фазы играет роль потенциальной энергии в квантовой механике, параметр порядка — координаты (рис. 6). Перекрытие волновых функций в разных ямах (т.е. в разных фазах) приводит к туннелированию между ямами.

Обсудим вопрос о том, каковы должны быть размер и форма туннелирующего объема для того, чтобы туннелирование происходило за экспериментально измеримое время. Известно [9,10], что скорость необратимого (в релаксационном пределе) туннелирования между уровнями с разностью энергий $\Delta\varepsilon$ может быть записана как

$$\tau_{\text{tun}}^{-1} = \frac{(2|\Gamma|)^2 T_2 / \hbar^2}{1 + (T_2 \Delta\varepsilon / \hbar)^2}, \quad (14)$$

где Γ — туннельный матричный элемент, T_2 — время поперечной релаксации системы двух уров-

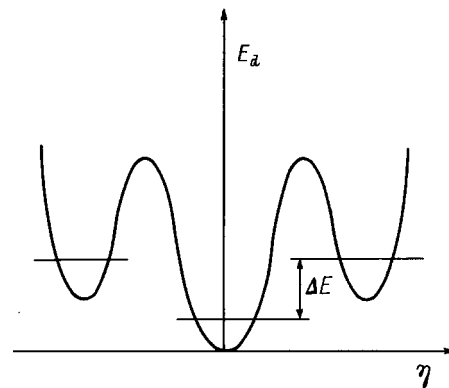


Рис. 6. Потенциал микродомена E_a как функция параметра порядка η и уровни энергии домена, участвующие в туннелировании.

ней, между которыми происходит туннелирование. В исследуемом случае T_2^{-1} — суммарная скорость затухания всех фононных мод, в колебаниях которых принимают участие ионы, входящие в кластер. Выражение (14) получено в предположении слабой связи системы с термостатом, $\omega_{ph} T_2 \gg 1$; необратимость процесса обеспечивается условием быстрого сбоя фазы, $\tau_{\text{tun}} \gg T_2$. Матричный элемент Γ линеен по интегралу перекрытия S , причем по порядку величины $|\Gamma| \sim \hbar\omega S$, ω — частота колебаний в потенциальной яме (порядка частоты мягкой моды в рассматриваемом туннелирующем микродоме). Интеграл перекрытия для туннелирующего объема из n ячеек связан с интегралом перекрытия на одну ячейку S_1 как $S \sim S_1^n$. Отсюда понятно, что время туннелирования экспоненциально растет с увеличением размера туннелирующего кластера.

При исследовании вопроса о возможности возникновения микродомена другой фазы в результате туннелирования будем полагать, что в актуальной области изменения температур (вблизи трикритической точки) величина радиуса корреляции $r_c \lesssim 10a$, где a — постоянная решетки. Это позволяет непротиворечиво рассмотреть реализацию фазы, отличной от фазы всего кристалла, в виде квадратной квази-2D-пластинки $10a \times 10a$, а именно условие $L \gtrsim r_c$ (L — длина стороны пластинки) здесь может быть выполнено при меньшем числе активных центров, чем в 3D-кластере, что дает возможность получить большую величину матричного элемента Γ .

Согласно выражению (14), время туннелирования можно оценить как $\tau_{\text{tun}} \sim (\omega^2 T_2 S_1^{2n})^{-1}$. При этом важно учитывать то обстоятельство, что требование справедливости туннельного приближения достаточно применять ко всему кластеру ($S_1^n \ll 1$), в то время как одноячеечный интеграл перекрытия, как не являющийся наблюдаемым, может существовать и вне рамок туннельного приближения ($S_1 \leq 1$). Физически подобная ситуация реализуется в области достаточно малых значений параметра порядка, например вбли-

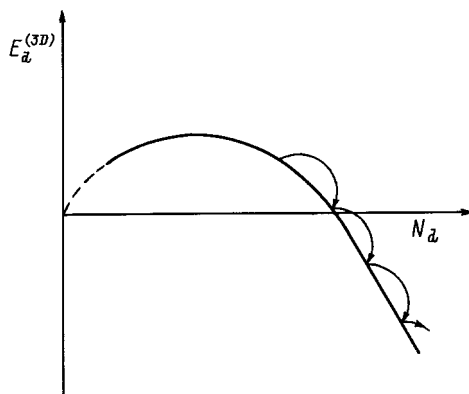


Рис. 7. Зависимость энергии 3D-домена от его размера. Стрелками обозначены процессы объединения доменов, идущие с понижением энергии.

зи трикритической точки. Полагая здесь $\omega \cong 10 \text{ см}^{-1}$ (величина, характерная для Hg_2Cl_2), $\omega T_2 \cong 10$, а $S_1 \cong 0.9$, находим для случая $n = 100$ ($L = 10a$), что $S_1^{2n} \cong 7 \cdot 10^{-10}$, а скорость туннельного прыжкового перехода с рождением микродомена $\tau_{\text{tun}}^{-1} \cong 2 \cdot 10^3 \text{ Нз}$. Таким образом, при разумных значениях величин время рождения микродомена оказывается достаточно малым для того, чтобы домен можно было обнаружить за время эксперимента. Разумеется, при увеличении параметра порядка в микродоме интеграл перекрытия $S_1 \cong \exp(-\eta^2/4a_*^2)$ (где a_* — радиус колебательного состояния) экспоненциально быстро падает, что делает рассматриваемый процесс неактуальным. В приведенной численной оценке величина $S_1 \cong 0.9$ соответствует $\eta \cong 2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$ для кристалла типа каломели.

Теперь рассмотрим туннельный процесс образования домена с точки зрения выполнения резонансного условия, зависящего от энергии домена. Кроме объемной энергии, которая определяется свободной энергией бесконечного кристалла, нормированной на объем (см., например, (4)), домен обладает также поверхностной энергией, пропорциональной градиенту параметра порядка на границе. Тогда благодаря поверхностной энергии температура Кюри для образования доменов другой фазы будет ниже температуры Кюри для бесконечного кристалла. Поскольку для 2D-домена объем домена совпадает с объемом его границы, температура Кюри не зависит от его объема, и единственным условием, ограничивающим его минимальный размер, является требование $L \gtrsim r_c$. Для 3D-домена температура Кюри выше, чем для 2D-домена, и она растет с увеличением его размера, достигая в пределе величины T_c бесконечного кристалла.

Из проведенных рассуждений видно, что в процессе охлаждения (нагрева) энергетически выгодно образование сначала более крупных доменов, а затем более мелких. Однако так не происходит, поскольку время образования крупных доменов значительно

но больше времени образования мелких доменов, и крупные домены просто не успевают возникнуть в реальном процессе охлаждения (нагрева). Можно предположить, что фазовый переход будет идти по следующему сценарию: при достижении температуры Кюри для квази-2D-домена минимального размера $L \gtrsim r_c$ произойдет рождение таких доменов в результате наиболее быстрого резонансного процесса туннелирования за время τ_{tun} , затем эти домены будут объединяться в 3D-домены, стремясь увеличить свой объем. Энергия 3D-домена имеет вид (рис. 7)

$$E_d(\eta_d, N_d) = -N_d |F_1(\eta_d, T_c)| + N_d^{2/3} m v (w/a^3) \eta_d^2,$$

где N_d — число ячеек в домене, η_d — параметр порядка в домене, F_1 — свободная энергия неограниченного кристалла, нормированная на ячейку, m — массовый множитель на ячейку, v — параметр дисперсии мягкой моды, w — толщина границы, a — постоянная решетки. Второе слагаемое соответствует поверхностной энергии домена. Рассматриваемые процессы объединения идут с понижением энергии (рис. 7), а следовательно, нерезонансным образом с участием фононов (фононно-индуцированное туннелирование микродоменов). Время протекания таких процессов гораздо больше τ_{tun} .

Быстрые туннельные переходы квази-2D-домена между состояниями с противоположными значениями параметра порядка через парасостояние, так же как и процессы туннельного уничтожения и рождения микродоменов, позволяют проявляться кооперативному поведению в системе микродоменов. В результате возможно проявление самоорганизации системы доменов с образованием длиннопериодической сверхструктуры. Такая длиннопериодическая сверхструктура квази-2D-микродоменов может возникать как вследствие их взаимодействия с полем упругих деформаций [11], так и вследствие линейного взаимодействия параметра порядка домена с флуктуацией параметра порядка кристалла и его второй пространственной производной аналогично [12]. В обоих случаях мы принимаем во внимание самосогласованное рождение и уничтожение таких доменов в различных областях кристалла. Длиннопериодическая сверхструктура экспериментально наблюдалась в каломели в окрестности $|T - T_c| \sim 0.5 \text{ К}$ [4]. Оценка критерия Гинзбурга-Леванюка в актуальной области $\sim 0.5 \text{ К}$ и вне ближайшей окрестности трикритической точки дает $(\overline{\Delta\eta^2}/\bar{\eta}^2) \cong 0.3$ (раздел 2). Эта оценка оправдывает использование приближения среднего поля по крайней мере для качественного описания самого процесса фазового перехода (т. е. образования промежуточного состояния со сверхструктурой и т. д.) в кристаллах каломели. Однако описание температурного поведения в ближайшей окрестности особых точек (например, для $|T - T_c| \sim 0.1 \text{ К}$) требует учета флуктуаций.

5. Механизм формирования центрального пика вследствие туннелирования микродоменов

В разделе 4 было показано, что при фазовом переходе вблизи трикритической точки становятся возможными рождение и уничтожение микродоменов с противоположным направлением параметра порядка в результате необратимого туннелирования между равновесными значениями параметра порядка в домене. Взаимодействие релаксирующего параметра порядка микродомена, туннелирующего между своими различными фазовыми состояниями вблизи трикритической точки, с мягкой модой кристалла может приводить к специфическим эффектам в узкой температурной окрестности перехода, таким как появление центрального пика плотности состояний параметра порядка. Действительно, обсуждаемая ситуация характерна для появления центрального пика: здесь имеет место прямое билинейное взаимодействие релаксаторной переменной (параметра порядка туннелирующего домена) с осцилляторной переменной (динамической переменной мягкой моды). Отметим, что появление центрального пика вследствие прыжковых переходов микродоменов (в том числе и туннельных) между своими различными фазовыми состояниями вблизи трикритической точки уже рассматривалось в [12], однако на основе совершенно другого механизма (на основе модуляции частоты и затухания мягкой моды). В настоящей работе рассмотрим классический [13] механизм появления центрального пика, новизна и актуальность которого будут связаны с природой релаксатора — туннелирующего микродомена.

Среднее значение параметра порядка туннелирующего домена, который обсуждался в предыдущем разделе, будем рассматривать в качестве релаксационной моды, взаимодействующей с мягкой модой кристалла. В случае когда энергия домена как функция параметра порядка имеет три равновесных значения (аналогично случаю, показанному на рис. 6), а туннелирование разрешено только между центральным и боковыми минимумами (но не для боковых минимумов между собой), скорость релаксации такой моды $W \cong \tau_{\text{tun}}^{-1}/2$ ($\Delta\epsilon \ll T$), где τ_{tun}^{-1} — время релаксации для двухуровневой системы (см. выражение (14) и рис. 6). Интересной особенностью предложенного механизма является то, что мягкая мода кристалла и релаксационная мода домена имеют общую микроскопическую природу: и та, и другая являются результатом смещений активных ионов в потенциалах ячеек. Поэтому энергия взаимодействия мод может быть записана в виде

$$\epsilon_{\text{int}} \cong - \sum_r \sum_{r'}^d J_{rr'} \bar{\varphi}_r \bar{\psi}_{r'} \cong -JN_d \varphi \psi,$$

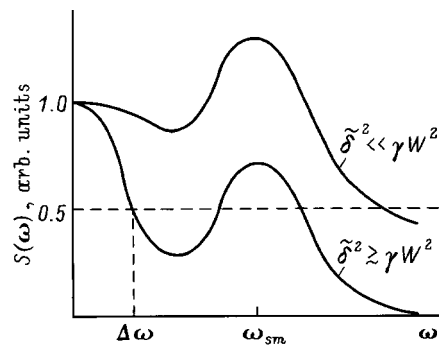


Рис. 8. Формфактор $S(\omega)$ в случае $\delta^2 \gtrsim \gamma W^2$, когда реализуется центральный пик (ширина центрального пика $\Delta\omega$ связана с медленной туннельной релаксацией микродоменов), и в обратном случае "быстрых" релаксаторов $\delta^2 \ll \gamma W^2$, когда центральный пик отсутствует.

где $\bar{\varphi}_r, \bar{\psi}_{r'}(\varphi, \psi)$ — координаты (Фурье-компоненты с актуальным волновым вектором q_i) мягкой моды и релаксационной моды соответственно, $J_{rr'}, J \equiv J_{q_i}$ — параметр взаимодействия псевдоспинов, введенный в разделе 1, $\sum_{r'}^d$ — суммирование по области домена, N_d — число ячеек в домене. Теперь уравнения движения для мягкой моды можно записать в виде

$$\ddot{\varphi} + \gamma \dot{\varphi} + \omega_{sm}^2 \varphi - \delta \psi = 0, \tag{15}$$

где ω_{sm} — частота мягкой моды, γ — затухание мягкой моды, $\delta = (J/m\Delta x^2)(N_d/N)$ — параметр взаимодействия, $m\Delta x^2$ — параметр псевдоспиновой модели (раздел 1), N — эффективное число ячеек, участвующих в мягкой моде. Динамическое уравнение для релаксатора может быть записано в аналогичной форме

$$\ddot{\psi} + \omega_{\psi}^2 \psi - \delta \varphi = 0, \tag{16}$$

где $\omega_{\psi}^2/\tilde{\Gamma} = W$ — скорость релаксации домена. Параметр ω_{ψ}^2 может быть выражен через уже определенные величины. Для этого рассмотрим стационарный случай $\dot{\psi} = 0$ и вычислим параметр порядка ψ , наводимый в линейном приближении заданным извне параметром φ , играющим роль внешнего поля. Сопоставляя туннелирующему домену псевдоспин 1, найдем в пределе $\Delta\epsilon \ll T$

$$\omega_{\psi}^2 = (3/2)T/(\psi_d^2 m \Delta x^2 N),$$

где ψ_d — величина параметра порядка в домене в поляризованном состоянии (в единицах Δx).

Формфактор $S(\omega) \propto \omega^{-1} \text{Im} \chi(\omega)$, где $\chi(\omega)$ — восприимчивость координаты φ к внешнему полю, вычисляется с помощью уравнений (15), (16). В результате аналогично [13] может быть получено выражение для $S(\omega)$. При этом значение формфактора в вершине центрального пика

$$S(0) \propto T(\gamma W^2 + \delta^2)/(\omega_{sm}^2 W - \delta^2)^2, \tag{17}$$

где $\tilde{\delta}^2 = \delta^2/\tilde{\Gamma}$. Условие применимости линейных уравнений (15), (16) — малость взаимодействия по сравнению с кривизной эффективных потенциалов для φ и ψ , а именно $\delta^2 \ll \omega_{sm}^2 \omega_{\psi}^2$, откуда непосредственно следует, что $\tilde{\delta}^2 \ll \omega_{sm}^2 W$. Учитывая это обстоятельство, приходим к выводу об увеличении высоты центрального пика $S(0)$ при приближении к фазовому переходу (см. (17)), что обычно и наблюдается на эксперименте. Полуширина пика $\Delta\omega$ по уровню 0.5 была оценена в предположении слабого затухания $\omega_{sm} \gtrsim \gamma \gg W$

$$\Delta\omega = W \sqrt{\frac{\tilde{\delta}^2 + \gamma W^2}{\tilde{\delta}^2 - \gamma W^2}} \left[1 - \frac{\tilde{\delta}^2}{\omega_{sm}^2 W} \left(\frac{\tilde{\delta}^2 + \gamma W^2}{\tilde{\delta}^2 - \gamma W^2} \right) \right], \quad (18)$$

причем $\tilde{\delta}^2 \gtrsim \gamma W^2$ (в противном случае, т. е. при достаточно слабом взаимодействии, хвост пика мягкой моды при $\omega \cong \omega_{sm}$ перекрывает уровень 0.5 возможного центрального пика, в результате центральный пик отсутствует (рис. 8)). Таким образом, полуширина пика $\Delta\omega \sim W$ и уменьшается при приближении к фазовому переходу.

Оценим величины, входящие в формулы (17) и (18), для случая Hg_2Cl_2 . Известно [14], что $\omega_{sm} \sim 10^{11} \text{ s}^{-1}$. Полагая $\gamma \sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$, оценим линейный размер области, участвующей в мягкой моде, как $L \sim \sqrt{v\gamma}^{-1}$, где $\omega_{sm}^2(q, T) = \omega_{sm}^2(T) + v(q - q_i)^2$. Отсюда можно найти число ячеек в мягкой моде $N \sim (L/a)^3 \sim 5 \cdot 10^6$. Считая $\psi_d \sim 10^{-1}$ (вблизи трикритической точки $\psi_d \ll 1$) и используя оценки из предыдущих разделов, получим $\tilde{\delta}^2 \sim 10^{23} \text{ s}^{-1}$. Поскольку $W \sim \tau_{\text{тун}}^{-1} \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$, условия $\tilde{\delta}^2 \ll \omega_{sm}^2 W$, $\omega_{sm} \gtrsim \gamma \gg W$ и $\tilde{\delta}^2 \gtrsim \gamma W^2$ оказываются выполненными. Полуширина центрального пика $\Delta\omega \sim W \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$. Из приведенных оценок можно сделать вывод о том, что центральный пик, причиной появления которого является релаксационная мода, связанная с туннелированием микродомена, может быть опознан на эксперименте по крайне малой его ширине. К таким экспериментам прежде всего относятся эксперименты по исследованию диэлектрического отклика на низких частотах и по рассеянию нейтронов. Кроме того, эксперименты по спин-решеточной релаксации (ядерной [15] и электронной) также могут быть очень информативными.

В заключение представляется уместным проанализировать возможную природу используемого вида многоядного одноячеечного потенциала. Если в кристаллах типа каломели подобный потенциал может являться следствием существования ангармонизма четвертого порядка с отрицательным коэффициентом чисто колебательной природы, то в кислородно-октаэдрических перовскитах LiTaO_3 [1], SrTiO_3 и KTaO_3 [2] соответствующие низкосимметричные относительные минимумы могут возникать как результат вибронно-экситонных возбуждений с переносом заряда. Здесь перенос заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ta}^{5+}$ и

$\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ сопровождается вибронным понижением энергии (вследствие эффекта Яна–Теллера), что приводит к появлению боковых низкосимметричных минимумов. Необходимо отметить, что развитая модель, использующая эффекты взаимодействия псевдоспинов, оказывается актуальной для сравнительно низкотемпературных фазовых переходов (как в Hg_2Cl_2 , SrTiO_3 и KTaO_3), но несправедлива в случае высокотемпературных фазовых переходов (как в LiTaO_3 , $T_c \sim 890 \text{ K}$). В последнем случае адекватной является квазиклассическое приближение, которое сохраняет лишь динамику типа смещения [1].

Список литературы

- [1] М.Е. Lines. Phys. Rev. **177**, 2, 797 (1969); **177**, 2, 812 (1969); **177**, 2, 819 (1969); М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). Гл. 8. 736 с.
- [2] V.S. Vikhnin. Proc. Estonian Acad. Sci. Phys. Math. **44**, 2/3, 164 (1995); Proc. Int. Seminar on Relaxor Ferroelectrics. (Dubna, Russia, may, 21–23 1996). Abstracts. P. 10; Ferroelectrics. In press (1996).
- [3] М.Е. Boiko, Yu.F. Markov, V.S. Vikhnin, A.S. Yurkov, B.S. Zadokhin. Ferroelectrics. **130**, 263 (1992).
- [4] Ч. Барта, А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, В.Ю. Миrowsкий. ФТТ **24**, 3, 875 (1982).
- [5] J.P. Benoit, G. Hauret, J. Lefebvre. J. Phys. (Paris) **43**, 641 (1982).
- [6] F.J. Wegner, E.K. Riedel. Phys. Rev. **B7**, 1, 248 (1973).
- [7] К.К. Kobayashi. J. Phys. Soc. Jap. **24**, 3, 497 (1968).
- [8] P. Bak. Phys. Rev. Lett. **46**, 13, 791 (1981); P. Bak, J. von Boehm. Phys. Rev. **B21**, 11, 5297 (1980).
- [9] В.М. Агранович, М.Д. Галанин. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. Наука, М. (1978). Гл. 1. С. 21–26.
- [10] В.С. Вихнин. ФТТ **20**, 5, 1340 (1978).
- [11] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.
- [12] В.С. Вихнин. Изв. РАН. Сер. физ. **56**, 10, 3 (1992).
- [13] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Р. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин. Физика сегнетоэлектрических явлений. Наука, Л. (1985). 396 с.
- [14] А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, Ч. Барта. Изв. АН СССР. Сер. физ. **43**, 8, 1641 (1979).
- [15] В.С. Вихнин, А.С. Юрков. ФТТ **33**, 11, 3348 (1991); V.S. Vikhnin, A.S. Yurkov. Ferroelectrics **130**, 257 (1992).