

Аномальная диффузия света в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом

© А.Л. Корженевский, Л.С. Камзина

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

(Поступила в Редакцию 20 января 1998 г.)

В рамках статистического подхода показано, что угловая зависимость интенсивности $I(\theta)$ при многократном малоугловом рассеянии света совпадает с универсальными функциями распределения Леви. Фундаментальное свойство устойчивости этих распределений позволяет извлекать столь же полную информацию о свойствах фрактальных сред, как и в простом случае однократного рассеяния. В частности, анализ поляризационных характеристик $I(\theta)$ в разупорядоченных кристаллах PST показывает, что обнаруженные в них поверхностные фракталы имеют гетерофазное, а не доменное происхождение.

Идея о возможности существования процессов перколяционного типа в сегнетоэлектриках с размытыми фазовыми переходами (РФП) получила свое подтверждение в результате экспериментов по малоугловому рассеянию света (МРС) в ряде кристаллов [1–4]. На качественном уровне наличие перколяционных процессов, сопровождающихся ростом размеров (оптических) неоднородностей, выявляется непосредственно уже самим фактом наблюдения резких пиков интенсивности МРС в узких температурных интервалах. Однако для получения количественной информации о характере эволюции внутренней пространственно неоднородной структуры кристаллов с РФП необходимо построить конкретную оптическую модель неоднородной среды и сравнить экспериментальные данные о интенсивности МРС с результатами, полученными в рамках той или иной приближенной аналитической схемы расчетов рассеяния. Простейшей моделью (и самой удобной для извлечения информации о рассеивающей среде) является, как известно, приближение однократного (борновского или рэлеевского) рассеяния, когда интенсивность рассеянного света пропорциональна Фурье-образу парной корреляционной функции диэлектрической проницаемости. Это приближение, однако, требует измерений на достаточно тонких образцах — с толщиной L , меньшей длины свободного пробега света l_1 — что влечет за собой, к сожалению, и малость интенсивности регистрируемого рассеянного излучения. Как было установлено в [5], в реальных образцах скандотанталата свинца (PST) и магнониобата свинца (PMN) угловая зависимость аномального вклада в интенсивность МРС ведет себя как $I(\theta) \sim \theta^{-\alpha}$ ($\alpha = 3.2$ и 3.35 соответственно) и таким образом быстро падает с увеличением угла рассеяния θ . Поэтому надежно выделить этот вклад из фонового рассеяния удается лишь для углов $\theta < 10^\circ$ (PST) и $\theta < 1.5^\circ$ (PMN). С другой стороны, необходимость исключения (нерассеянного) центрального луча ограничивает и минимальное значение $\theta_{\min}^{(0)} \sim 20' - 30'$. Поэтому использовать образцы значительно более тонкие, чем в работе [1] (~ 1 mm), при анализе угловой зависимости затруднительно.

В принципе подобная узость интервала измеряемых пространственных масштабов типична для большинства экспериментов, выполненных при изучении фрактальных сред в рамках какой-либо одной методики рассеяния (света, нейтронов, рентгеновских лучей). Важно, однако, знать, имеем ли мы дело с однократным, рассеянием — тогда очевидно, что наличие степенной асимптотики для $I(\theta)$ может служить свидетельством существования фрактальной структуры в среде (с хаусдорфовой размерностью $d_f = \alpha$ при $\alpha < 3$ или $d_s = 6 - \alpha$ при $\alpha > 3$), — или с многократным — тогда обработка экспериментальных данных по МРС в двойных логарифмических координатах, вообще говоря, недостаточна, так как $I(\theta)$ во фрактальной среде уже не описывается простой степенной зависимостью. В случае многократного рассеяния усложняется не только анализ формы $I(\theta)$, который позволяет судить о характерных пространственных масштабах рассеивающей среды, но и поляризационных характеристик рассеянного света, так как приходится считаться с возможным (в случае тензорных флуктуаций диэлектрической проницаемости в среде) появлением эффекта "взаимной трансформации мод" векторного светового поля [6]. Поэтому интерпретация экспериментальных данных по МРС, полученных на относительно толстых образцах (где удается выделить аномальный вклад в более широком диапазоне углов рассеяния), требует специального обсуждения.

В настоящей работе для анализа процесса многократного рассеяния света во фрактальной среде предложен статистический подход, который наглядным образом позволяет понять, какие именно ее характеристики могут быть найдены по измерениям угловой зависимости интенсивности МРС. Выводы из этого общего подхода применимы для обработки экспериментальных данных по МРС в кристаллах PST и PMN. Кроме того, анализ измеренных поляризационных характеристик в кристаллах PST позволил сделать вывод о гетерофазном (а не чисто доменном) происхождении МРС и тем самым (по крайней мере, отчасти) разрешить поставленный в работе [5] вопрос о физической природе рассеивающих свет поверхностных фракталов.

Поскольку взаимодействие излучения с большинством конденсированных неоднородных сред является слабым эффектом, так что длина свободного пробега света l_1 (а также нейтронов; например, для тепловых нейтронов $l_1 \sim 1$ мм) обычно велика по сравнению с толщиной образца, для анализа интенсивности рассеяния оказывается достаточно использовать приближение однократного рассеяния, сечение которого $\sigma(\theta)$ вычисляется в борновском (если фазовый сдвиг $\Delta\epsilon k R_0 \ll 1$) или в эйкональном приближении (в противоположном случае). Разумеется, никаких вопросов статистического характера при этом не возникает, а специфика обработки результатов рассеяния во фрактальной среде проявляется лишь в необходимости аккуратного учета конечности интервала масштабов ($r_{\min} < r \ll R_{\max}$) ее существования [7].

Тем не менее в случае сегнетоэлектриков с РФП появление режима многократного рассеяния света вполне реально. Об этом свидетельствуют как косвенные теоретические оценки l_1 , так и тот факт, что поляризационные зависимости МРС в "толстых" и "тонких" образцах существенно различаются [8].

В режиме многократного рассеяния становится возможным (и удобным) статистический подход к анализу данных МРС. Целесообразно проиллюстрировать его сначала в рамках упрощенной модели скалярной волны. Отметим, что речь идет о расчете именно МРС, а оно остается таковым (малоугловым), если толщина образца $L \ll l_{\text{tr}}$ — транспортной длины. Последнюю проще всего оценить из условия малости рассеяния в заднюю полусферу [9]

$$l_{\text{tr}}^{-1} = \sigma_{\text{tr}} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\pi/2}^{\pi} \sin\theta \sigma(\theta) d\theta. \quad (1)$$

Определение (1) фактически эквивалентно определению $l_{\text{tr}}^{-1} = \langle \sigma(\theta)(1 - \cos\theta) \rangle$, применяемому в теории переноса.

Для изотропных фрактальных сред с $\sigma(\theta) \sim \theta^{-\alpha}$ (при $\theta_{\min} \ll \theta \ll \theta_{\max}$, $\theta_{\min} = 1/kR_{\max}$, $\theta_{\max} = 1/kR_{\min}$, $k = 2\pi/\lambda \gg 1/R_{\min}$) уравнение (1) сводится к простому соотношению между l_{tr} и l_1

$$l_{\text{tr}} = l_1(\theta_{\min})^{2-\alpha} \gg l_1. \quad (2)$$

При толщине образца $l_1 \ll L \ll l_{\text{tr}}$ рассеяние является малоугловым, и ему (в силу некогерентности рассеянных волн) можно сопоставить марковский случайный процесс, в котором роль времени играет координата z вдоль оси падающего пучка излучения. Плотность вероятности рассеяния света на данный угол θ в любом акте рассеяния совпадает с оптической индикатрисой рассеяния $\varphi(\theta) = \sigma(\theta)/\sigma_{\text{tot}}$, где $\sigma_{\text{tot}} = \int \sigma(\theta) d\Omega$ — полное однократное сечение рассеяния: $\sigma_{\text{tot}} \sim \theta_{\min}^{2-\alpha}$. Статистическая независимость актов рассеяния обусловлена тем, что в макроскопически изотропных (в среднем) средах сечение рассеяния $\sigma(\theta)$ зависит только от угла рассеяния

$\theta = \theta_{\text{inc}} - \theta_{\text{scat}}$. Полный (наблюдаемый) угол рассеяния Θ_N равен векторной сумме всех N однократных углов рассеяния θ_i ,

$$\Theta_N = \sum_{i=1}^N \theta_i, \quad (3)$$

где число актов МРС $N = L/l_1 \gg 1$, а искомая интенсивность МРС $I(\theta)$ совпадает с функцией распределения суммы (3) независимых случайных величин с одним и тем же распределением $\varphi(\theta) \sim \theta^{-\alpha}$. Задача определения угловой зависимости $I(\theta)$ в условиях многократного МРС ($N \gg 1$) оказывается, таким образом, эквивалентной классической статистической проблеме о предельном поведении ряда (3). Исчерпывающее ее решение было получено П. Леви, который показал, что функция распределения ряда (3) $P_\alpha(\Theta)$ является устойчивым распределением, бассейн притяжения которого полностью определяется значением показателя α функции $\varphi(\theta)$. Прежде чем написать выражение для $P_\alpha(\Theta)$, полезно понять поведение ряда (3) на качественном уровне. Для этого оценим число актов рассеяния N , среди которых с вероятностью $w \sim 1$ появится угол со значением, превышающим заданное ($\theta = \theta_*$):

$$w = N \int_{\theta_*}^{\infty} \varphi(\theta) \theta d\theta = L \int_{\theta_*}^{\infty} \sigma(\theta) \theta d\theta \approx L/l_1 \theta_*^{2-\alpha} \approx 1. \quad (4)$$

Последнее приближенное равенство в (4) можно рассматривать и как оценку максимального возможного значения угла рассеяния в N актах, так что при оценке типичного значения суммы (3) θ_{typ} можно использовать функцию $\varphi(\theta)$, обрезанную при $\theta > \theta_* \sim L^{1/(\alpha-2)}$,

$$\begin{aligned} \theta_N^{\text{typ}} &\simeq \left[N \int_{\theta_{\min}}^{\theta_*} \theta^2 \varphi(\theta) \theta d\theta \right]^{1/2} \\ &\simeq \left[L \cdot L^{\frac{4-\alpha}{\alpha-2}} \right]^{1/2} = L^{\frac{1}{\alpha-2}} \simeq \theta_*(L). \end{aligned} \quad (5)$$

Из (5) видно, что, во-первых, при значениях $2 < \alpha < 4$ поведение ряда (3) соответствует закону аномальной диффузии ($\theta_N^{\text{typ}} \sim N^{1/(\alpha-2)} > N^{1/2}$); во-вторых, сумма (3) при больших N ведет себя так же, как и один (наибольший) член (ср. с (4)). Последнее свойство резко контрастирует с поведением аддитивных случайных величин, подчиняющихся гауссовой статистике, когда поведение суммы определяется большим числом вкладов, а вероятность того, что какое-либо слагаемое будет того же порядка, что и вся сумма, асимптотически стремится к нулю. В оптике многократного малоуглового рассеяния света $I(\theta)$ будет описываться нормальным распределением только для индикатрис рассеяния $\varphi(\theta)$, быстро убывающих с ростом θ (при $\alpha > 4$), а в случае $2 < \alpha < 4$ для $I(\theta)$ в соответствии с (5) приходим к (двумерным) симметричным функциям распределения

Леви $I(\theta) = P_\alpha(\theta)$ [10]

$$P_\alpha(\theta) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int \exp(i\mathbf{k}\boldsymbol{\theta} - b|k|^{\alpha-2}) d^2k, \quad (6)$$

b — нормировочная постоянная.

Из (6) легко найти, что крылья $P_\alpha(\theta)$ при $\theta \gg \theta^{\text{впр}}$ совпадают со степенной асимптотикой $\varphi(\theta) \sim \theta^{-\alpha}$, что и демонстрирует факт устойчивости распределений Леви, происхождение которого было проиллюстрировано оценками (4), (5). Фундаментальное свойство устойчивости распределений Леви обеспечивает принципиальную возможность определения показателя α (и, следовательно, хаусдорфовой размерности фрактальной среды) по данным угловой зависимости $I(\theta)$ при $\theta \gg \theta^{\text{впр}}$. Учитывая аномальный характер диффузии света из (1), (2) и (5), получаем для $\theta^{\text{впр}}$ выражение

$$\theta^{\text{впр}} \simeq \theta_{\min}(L/l_1)^{\frac{1}{\alpha-2}} = (L/l_{\text{тр}})^{\frac{1}{\alpha-2}}, \quad (7)$$

откуда видно, что типичный угол рассеяния остается малым вплоть до толщин образца порядка $l_{\text{тр}}$, так что изложенное выше статистическое описание является самосогласованным.

При обработке экспериментальных данных, разумеется, заранее неизвестно, носит ли рассеяние на неоднородностях дифракционный характер или мы имеем дело с режимом рефракции. Поэтому важно выяснить точные условия применимости (6) для анализа угловой зависимости $I(\theta)$. Ранее в ряде работ по многократному малоугловому рассеянию в качестве необходимого выдвигалось условие $R_{\max} \ll l_1$. Последнее служит наглядным базисом при стандартном выводе кинетического уравнения, преобразование которого в дифференциальное уравнение Фоккера–Планка и ведет к аналогии между рассеянием и процессом (нормальной) диффузии. Тем не менее исходным для построения статистического подхода является не кинетическое, а непосредственно волновое уравнение. Из него в приближении марковского процесса (т.е. когда неоднородности среды по направлению распространения волны считаются δ -коррелированными) можно получить систему уравнений для корреляторов рассеянного волнового поля, не прибегая к записи этого поля в виде (борновского) ряда теории возмущений и соответственно не используя какой-либо процедуры суммирования диаграмм. В частности, решение уравнения для функции взаимной когерентности второго порядка $\Gamma(\boldsymbol{\rho}, z)$ в случае плоской падающей волны имеет вид [9]

$$\Gamma(\boldsymbol{\rho}, z) = I_0 \exp[-\pi k^2 z H(\boldsymbol{\rho})],$$

$$H(\boldsymbol{\rho}) = \frac{1}{2} \int [1 - \cos(\mathbf{q}_\perp \boldsymbol{\rho})] G_\varepsilon(\mathbf{q}_\perp, 0) d^2q_\perp, \quad (8)$$

где $G_\varepsilon(\mathbf{q})$ — Фурье-образ парной корреляционной функции диэлектрической проницаемости среды. Условие

применимости описания процесса многократного рассеяния света может быть сформулировано в виде неравенства на решение (8) [9]

$$\lambda \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial \rho} \ll 1, \quad (9)$$

которое не содержит (в отличие от условия применимости марковского приближения для вычисления среднего поля волны) ограничений на длину свободного пробега l_1 , так как область малых углов не вносит вклада в $H(\boldsymbol{\rho})$. Для интересующего нас случая степенных корреляторов $G_\varepsilon(q) \sim q^{-\alpha}$ условие (9) можно представить в виде

$$k\rho_{\text{coh}}(L) \simeq (l_{\text{тр}}/L)^{\frac{1}{\alpha-2}} \gg 1, \quad (10)$$

где второе равенство служит определением ρ_{coh} — радиуса когерентности волнового поля. Первое же равенство в (10) показывает, что марковское приближение оказывается применимым для анализа МРС в изотропных фрактальных средах при толщинах образца $L \ll l_{\text{тр}}$, т.е. фактически во всей малоугловой области. Отметим, что выражение (8) в случае степенных корреляторов диэлектрической проницаемости может быть получено уже в рамках эйконального приближения [11]. Последнее, однако, не может (в отличие от марковского) претендовать априори на корректность описания МРС при всех $L < l_{\text{тр}}$, так как полностью игнорирует дифракционные эффекты. С другой стороны, формула (8) получается и в результате решения уравнения переноса (малоуглового) излучения, которое, однако, может быть выведено только при условии слабости рассеяния: $R_{\max} \ll l_1$ [9,12]. Как было показано выше, это дополнительное условие является излишним.

По известной функции когерентности (8) легко можно найти угловую зависимость интенсивности МРС $I(\theta)$

$$I(\theta \neq 0) \simeq \frac{k^2 S_\perp}{4\pi^2 R^2} \int d^2\rho \exp(-i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}) \Gamma(\boldsymbol{\rho}, L), \quad (11)$$

где S_\perp — площадь образца, R — расстояние до него.

Для изотропных фрактальных сред эта угловая зависимость совпадает с функцией распределения Леви (6).

Перейдем теперь к обсуждению данных по МРС в конкретных сегнетоэлектриках с РФП. Из изложенной выше общей статистической трактовки процесса МРС следует, что при углах рассеяния $\theta > \theta^{\text{впр}} \simeq \theta_{\min}(L/l_1)^{1/(\alpha-2)}$ угловая зависимость $I(\theta)$ остается степенной и при многократном режиме рассеяния. Поэтому правомерно (и удобно) проводить измерения угловой зависимости интенсивности, используя относительно толстые образцы, лишь бы только наблюдаемое рассеяние оставалось малоугловым (т.е. $L \ll l_{\text{тр}}$). Соответственно сделанные ранее в работах [4,5] заключения о фрактальном характере пространственной структуры в кристаллах PST можно считать надежно обоснованными.

Вместе с тем важную информацию о симметричных свойствах флуктуаций диэлектрической проницаемости фрактальных структур в сегнетоэлектриках с РФП можно извлечь и из поляризованных измерений МРС. Так же как и в случае анализа пространственных характеристик среды, оптимальный способ обработки поляризационных данных даже при возможном наличии вклада процессов многократного рассеяния становится очевидным, если учесть следствие развитого статистического подхода: при значениях угла рассеяния $\theta > \theta^{\text{typ}}$ МРС формируется только за счет редких актов однократного рассеяния. Поэтому для анализа поляризационной зависимости в этой области углов θ можно использовать приближение борновского рассеяния

$$I(\mathbf{q}) = I_0 k^4 \left\{ G_s(|q|) \delta_{ij} \delta_{km} + G_t(|q|) \left[\delta_{ik} \delta_{jm} + \delta_{im} \delta_{kj} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{km} \right] \right\} t_i^i t_j^j t_m^s, \quad (12)$$

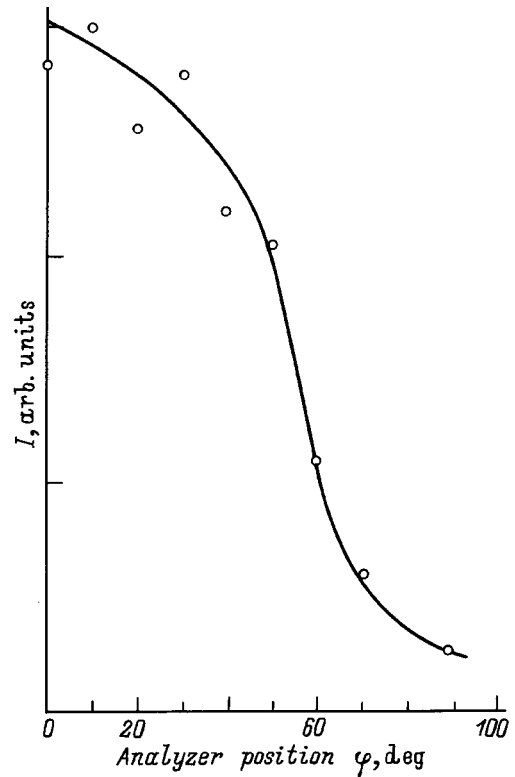
где t^i, t^s — векторы поляризации падающего и рассеянного света. В (12) мы учли, что при МРС (т.е. $q \rightarrow 0$) в макроизотропной оптической среде имеются только две независимые функции $G_s(|q|)$ и $G_t(|q|)$, описывающие рассеяние на скалярных и тензорных флуктуациях диэлектрической проницаемости соответственно,

$$\begin{aligned} G_s(|q|) &= \frac{1}{4} \langle \text{Sp} \Delta \varepsilon(q) \text{Sp} \Delta \varepsilon(-q) \rangle, \\ G_t(|q|) &= \langle \text{dev} \Delta \varepsilon(q) \text{dev} \Delta \varepsilon(-q) \rangle, \\ \text{dev} \Delta \varepsilon &= \Delta \varepsilon_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \text{Sp} \Delta \varepsilon, \\ \Delta \varepsilon_{ik}^{(\gamma)}(\mathbf{r}) &= a_{iklm} P_l^{(\gamma)}(\mathbf{r}) P_m^{(\gamma)}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (13)$$

В последнем равенстве в (13) значок (γ) обозначает принадлежность точки образца к (γ) -доменному поляризованному состоянию. Поскольку сегнетоэлектрический ФП в кристаллах PST происходит из (параэлектрической) кубической фазы в ромбоэдрическую, векторы поляризации различных доменов имеют структуру $P^{(\gamma)} = (\pm 1, \pm 1, \pm 1) P_0$, $\gamma = 1, \dots, 8$.

Мы провели измерения поляризационных характеристик интенсивности малоуглового рассеяния на тонких образцах PST (степень упорядочения $s = 0.95$, $T_c = 38^\circ\text{C}$, толщина образца $L = 200 \mu\text{m}$), в которых степенная зависимость интенсивности МРС $I(\theta)$ наблюдается вплоть до минимально допустимых углов $\theta_{\min}^{(0)} = 20'$ [5].

Экспериментальная зависимость $I(\varphi)$ (где φ — угол между t^i и t^s) приведена на рисунке. Из рисунка становится ясным, что аномальное МРС не может быть приписано однофазному поляризованному состоянию с микродоменной структурой. Действительно, в этом случае ненулевыми были бы только флуктуации $\Delta \varepsilon_{ik}$ с $i \neq k$ (следовательно,



Поляризационная зависимость интенсивности малоуглового рассеяния света в кристалле PST при температуре аномального пика. Угол рассеяния $\theta = 30'$.

$G_s = 0$) и $I(\varphi) \sim (1 + 1/3 \cos^2 \varphi)$, что совершенно не соответствует наблюдаемой зависимости от φ . В свою очередь вклад скалярных флуктуаций в рассеяние появляется только для гетерофазной среды, когда полярные кластеры низкотемпературной фазы сосуществуют с областями кубической фазы.

Таким образом, полученная поляризационная зависимость $I(\varphi)$ однозначно свидетельствует в пользу существования в кристаллах PST именно такой (гетерофазной) структуры. Вклад доменных стенок в МРС при использованном в наших измерениях значении угла рассеяния $\theta = 30'$ незначителен, что, по-видимому, связано с достаточно малыми размерами доменов при температурах, близких к положению пика МРС ($T_c = 38^\circ\text{C}$).

В заключение отметим, что возможность адекватного описания поляризационной зависимости $I(\varphi)$ в рамках борновского приближения, а также тот факт, что по данным измерений углового спектра МРС $I(\varphi)$ значение характеристического угла Θ оказывается меньше $\Theta_{\min} \sim 20'$, позволяют сделать вывод о том, что длина свободного пробега света в кристаллах PST с $s = 0.95$, $T_c = 38^\circ\text{C}$ порядка (или больше) $200 \mu\text{m}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 96-02-16958 и 96-02-16893).

Список литературы

- [1] Л.С. Камзина, А.Л. Корженевский. Письма в ЖЭТФ **50**, 3, 146 (1989).
- [2] Л.С. Камзина, А.Л. Корженевский. ФТТ **34**, 6, 1795 (1992).
- [3] Л.С. Камзина, А.Л. Корженевский, Н.Н. Крайник. Письма в ЖЭТФ **54**, 10, 532 (1992).
- [4] Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник, О.Ю. Коршунов. ФТТ **37**, 9, 2765 (1995).
- [5] А.Л. Корженевский, Л.С. Камзина, О.Ю. Коршунов. Письма в ЖЭТФ **61**, 3, 214 (1995).
- [6] А.Ю. Вальков, Т.И. Типясова. Опт. и спектр. **79**, 1, 125 (1995).
- [7] A. Pearson, R.W. Anderson. Phys. Rev. **B48**, 9, 5865 (1993).
- [8] Л.С. Камзина, А.Л. Корженевский, Н.Н. Крайник, Л.М. Сапожникова. Изв. АН СССР. Сер. физ. **54**, 4, 614 (1990).
- [9] С.М. Рытов, Ю.А. Кравцов, В.И. Татарский. Введение в статистическую радиофизику. Наука, М. (1978). Т. 2.
- [10] J.-P. Bouchaud, F. Georges. Phys. Rep. **195**, 4–5, 127 (1990).
- [11] А.Ю. Вальков, В.П. Романов, Т.И. Типясова. ЖЭТФ **99**, 4, 1283 (1991).
- [12] С.В. Малеев, Б.П. Топерберг. ЖЭТФ **78**, 1, 315 (1980).