

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

621.315.4

**ТОЧКА ЛИФШИЦА
НА ДИАГРАММАХ СОСТОЯНИЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ***Ю.М. Высочанский, В.Ю. Сливка*

(Ужгородский университет, Украина)

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	139
2. Диграммы состояний веществ с несоизмерными фазами	140
3. Изменение аномалий термодинамических характеристик сегнетоэлектриков при переходе через точку Лифшица	145
4. Роль флуктуаций в окрестности точки Лифшица. Проявление близости к трикритической точке Лифшица	150
5. Заключение	158
Список литературы	159

1. Введение

Физика конденсированного состояния в настоящее время значительное внимание уделяет исследованию длиннопериодических структур. Такими являются волны плотности заряда в металлах, магнитные структуры типа спиновой волны, геликоидальные фазы в жидких кристаллах, концентрационная модуляция в интеркалированных соединениях, длиннопериодические фазы, возникающие при фазовых переходах (ФП) на поверхности и при структурных ФП. Если длина волны модуляции не кратна периоду решетки исходной высокосимметричной фазы, то имеет место несоизмерная (НС) фаза. Проблему изменения трансляционной симметрии при ФП впервые рассмотрел Лифшиц [1]. Начало развития теории НС фаз в кристаллах на примере длиннопериодических магнитных структур было положено в работах Дзялошинского [2, 3]. Применительно к сегнетоэлектрикам данная теория получила развитие, начиная с работ Леванюка и Санникова [4, 5].

Хорнрайх [6] рассмотрел диаграмму состояний вещества, обладающую НС фазой, и отметил возможность существования на ней тройной точки — точки Лифшица (ТЛ), разделяющей ФП непосредственно из высокосимметричной в низкосимметричную соразмерную фазу от переходов в НС фазу. Точка Лифшица — наиболее яркая особенность термодинамики фазовых переходов с образованием модулированных структур в ферромагнетиках или в собственных сегнетоэлектриках. Вблизи ТЛ период НС фазы велик и обращается в беконечность в самой точке Лифшица. При подходе к ней вследствие уменьшения корреляционного радиуса расширяется критическая область с сильно развитыми флуктуационными эффектами и существенными отклонениями от теории Ландау.

Введенная в [6] ТЛ имеет ту особенность, что при подходе к ней волновой вектор модуляции непрерывно стремится к нулю ($\mathbf{q}_0 \rightarrow \mathbf{q}_c = 0$), т.е. соразмерная фаза ферромагнитная. В общем случае может реализоваться соразмерная фаза с $\mathbf{q}_c \neq 0$. Поэтому возможны и другие типы ТЛ, при подходе к которым волновой вектор НС структуры \mathbf{q}_0 непрерывно приближается к $\mathbf{q}_c \neq 0$ [7].

На фазовых диаграммах также возможно наличие тройных точек типа точки Лифшица [8 — 11]. Однако с подходом к таким точкам происходит скачок периода НС фазы, не реализуется волна модуляции с неограниченно большим периодом, и критические флуктуации имеют обычный порядок величины.

Модулированные структуры различных типов наблюдались в большом числе (около сотни) магнитных кристаллов [12]. Установлено существование НС фаз и в нескольких десятках сегнетоэлектрических кристаллов. Наиболее изучены они среди собственных сегнетоэлектриков для NaNO_2 [13], а в случае несобственных сегнетоэлектриков — для K_2SeO_4 [14]. В то же время экспериментальные сведения о точках Лифшица на фазовых диаграммах являются в настоящее время весьма ограниченными. Такая точка исследована лишь для MnP [15, 16] среди ферромагнетиков, для кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ [17 — 20] среди собственных сегнетоэлектриков. Она также может быть достигнута в сегнетоэлектрических жидких кристаллах [21]. Тройные точки, в которых сходятся высокосимметричная, несоразмерная и соразмерная фазы, наблюдались на диаграммах состояний сегнетоэлектриков $\text{RbH}_3(\text{SeO}_3)_2$ [22] и Ag_3AsS_3 [23], несобственных сегнетоэластиков $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MCl}_4(\text{M}—\text{Mn, Fe, Co, Zn})$ [24], $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuBr}_x\text{Cl}_{4-x}$ [25] и собственных сегнетоэластиков $\text{Cs}_2\text{HgCl}(\text{Br})_4$ [26], в магнитных твердых растворах $\text{NiBr}_{2-x}\text{J}_x$ [27] и в сплавах хрома с переходными металлами [28].

Таким образом, для твердого тела экспериментальные сведения о критическом поведении веществ вблизи истинной точки Лифшица, с подходом к которой период модуляции неограниченно возрастает, весьма ограничены — исчерпываются данными изучения MnP и $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Наряду с этим теоретические исследования систем с ТЛ на диаграмме состояний проводятся интенсивно [29 — 33]. Целью настоящей обзорной статьи является анализ основных выводов термодинамической теории в рамках среднего поля, а также с учетом эффектов взаимодействия сильно развитых флуктуаций, относительно вида фазовых диаграмм веществ в окрестности ТЛ. Обсуждаются возможности усложнения структуры диаграмм из-за роли нелинейности [34], а также за счет пересечения линии точек Лифшица и линии трикритических точек и реализации трикритической точки Лифшица [35]. Приводятся заключения теории относительно трансформации аномалий основных термодинамических характеристик при переходе через ТЛ. Они сопоставляются с результатами экспериментальных исследований, главным образом для сегнетоэлектриков системы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$, с целью проследить основную особенность ТЛ — рост флуктуаций параметра порядка при подходе к ней.

2. Диаграммы состояний веществ с несоразмерными фазами

Наличие на диаграммах состояний веществ НС фаз в рамках теории Ландау может быть объяснено при рассмотрении плотности неравновесного термодинамического потенциала [2 — 5]

$$\Phi = \Phi_1 [\eta_i(X_j)] + \Phi_2 \left[\eta_i, \frac{\partial^n \eta_i}{\partial X_j^n} \right], \quad (1)$$

где Φ_1 имеет форму классического разложения Ландау по компонентам параметра порядка $\eta_i(X_j)$, а Φ_2 зависит от компонент и их производных по пространственным координатам X_j . При этом главные особенности диаграммы определяются формой дисперсионной поверхности для жесткостей компонент параметра порядка (коэффициентов при инвариантах, квадратичных по компонентам параметра порядка) в окрестности симметричной лифшицевой точки q_c зоны Бриллюэна (в точке q_c фиксируется волновой вектор модуляции при ФП в низкотемпературную упорядоченную фазу)

$$\alpha(q) = \alpha_0(T, x) + \sum_n \alpha_n(T, x)(q - q_c)^n; \quad (2)$$

здесь x — внешний параметр (давление, поле, состав смешанных кристаллов и т.д.).

В зависимости от симметрии системы возможны два типа переходов в НС фазу, а следовательно, и тройных точек на диаграммах состояний. Тип I реализуется для двухкомпонентного параметра порядка при наличии в (1) членов, линейных по производным — инвариантов Лифшица, что адекватно наличию в законе дисперсии (2) членов нечетных степеней n [33]. При этом переходы в НС фазы являются симметрично обусловленными [1]. К такому типу относятся, в частности, несобственные сегнетоэлектрики, например K_2SeO_4 [14]. В зависимости от максимальной степени n_{max} учитываемых членов в законе дисперсии (2) и значений соответствующих коэффициентов α_n описывается разный вид фазовых диаграмм и характер возможных на них тройных точек [8, 11]. Например, сегнетоэлектрические кристаллы, описываемые пространственными группами C_4 или C_{4v} с параметром порядка преобразующимся по двумерному неприводимому представлению E_4 , на диаграмме состояний могут обладать тройной точкой (типа точки Лифшица), в которой сходятся линия ФП второго рода из параэлектрической в НС фазу и линии переходов первого рода из НС в сегнетофазу и из параэлектрической в сегнетофазу [9]. Две последние в тройной точке имеют общую касательную. В такой точке волновой вектор модуляции испытывает скачок, и критические флуктуации имеют обычный порядок величины. Для двумерных представлений E_n с любым n также могут существовать тройные точки, в которых смыкаются три линии фазовых переходов первого рода между параэлектрической, НС и сегнетоэлектрической фазами. Эти линии в такой тройной точке типа ТЛ не имеют общей касательной [9].

Разнообразие возможных ситуаций обогащается при допустимости наличия инвариантов, кубических по параметру порядка и линейных по волновому вектору (типа $\eta_i \eta_j \partial \eta_k / \partial X$), также стабилизирующих НС фазы [8, 10]. Это возможно, например, для трехмерного представления F_{2u} группы Q_h и имеет отношение к диаграммам состояний сверхпроводящих материалов, обладающих фазами с волной плотности заряда [36].

К типу II [33] относятся системы с однокомпонентным параметром порядка, для которых в разложении (1) не допускается наличие инвариантов Лифшица. В этой ситуации существование НС фаз не задается симметрией

(условие Лифшица [1] выполняется) и связано только с характером меж-атомных взаимодействий в конкретной системе [6, 8]. При этом дисперсия (2) характеризуется лишь членами четных степеней n . Фазовые диаграммы также весьма разнообразны в зависимости от величин коэффициентов α_n и значения n_{\max} [8, 11]. Наиболее простой вид диаграммы описывается при $n_{\max} = 4$. Именно в этом случае диаграмма содержит точку Лифшица с координатами $\alpha_0(T, x) = \alpha_2(T, x) = 0$ [6]. Рассмотрим основные выводы термодинамической теории для такого случая, к которому будет относиться все дальнейшее содержание настоящей статьи.

При наличии однокомпонентного параметра порядка ($\vec{\eta} \parallel X$) и одного направления модуляции ($\mathbf{q} \parallel Z$), что соответствует экспериментально изученным системам (ферромагнетик MnP и собственные одноосные сегнетоэлектрики $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$), плотность термодинамического потенциала (1) перепишем в виде [6, 29]

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2}\eta^2 + \frac{\beta}{4}\eta^4 + \frac{\delta}{2}\left(\frac{\partial\eta}{\partial Z}\right)^2 + \frac{g}{2}\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial Z^2}\right)^2; \quad (3)$$

здесь $\alpha = \alpha_T(T - T_0)$, β , δ и g — const; β и $g > 0$. После фурье-преобразования и с учетом того, что волновой вектор модуляции фиксируется в центре зоны Бриллюэна ($q_c = 0$), следует

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}(\alpha + \delta q^2 + gq^4)\eta^2 + \frac{\beta}{4}\eta^4. \quad (4)$$

В предположении отсутствия дисперсии эффективной массы сегнетоактивной подрешетки ($\tilde{m} = \text{const}$) дисперсию жесткости параметра порядка характеризует вид связанной с ФП мягкой оптической ветви вдоль направления модуляции

$$\omega^2(q) \sim \alpha + \delta q^2 + gq^4. \quad (5)$$

Если $\delta < 0$, то минимум этой ветви удален от центра зоны Бриллюэна (рис. 1, а). Из условий

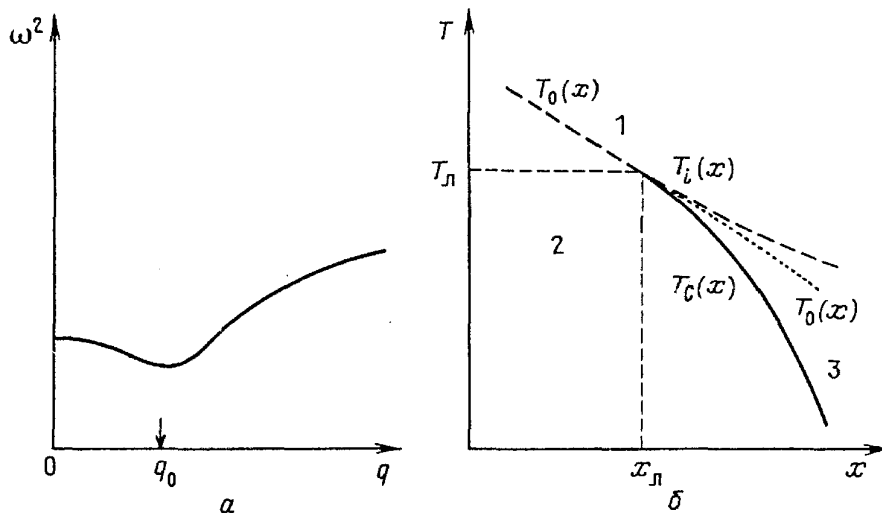


Рис. 1. Схематические мягкая оптическая ветвь (а) и фазовая диаграмма (б) для соединений, претерпевающих ФП в НС фазу в окрестности ТЛ. 1 — исходная разупорядоченная фаза, 2 — соразмерная упорядоченная фаза, 3 — несоизмерная фаза. Штриховая линия — ФП второго рода, сплошная линия — ФП первого рода

$$\left. \frac{\partial \omega^2(q)}{\partial q} \right|_{T_i} = 0$$

следует, что при температуре

$$T_i = T_0 + \frac{\delta^2}{4g\alpha_T} \quad (6)$$

происходит ФП в НС фазу с волновым вектором модуляции

$$q_0^2 = -\frac{\delta}{2g}. \quad (7)$$

Плотность термодинамического потенциала НС и соразмерной фазы, полученная минимизацией (4) по амплитуде равновесного значения параметра порядка, описывается выражением [5]

$$\Phi_{\text{НС}} = \Phi_0 - \frac{(\alpha - \alpha_i)^2}{6\beta}, \quad \alpha_i = \alpha_T(T_i - T_0),$$

$$\Phi_c = \Phi_0 - \frac{\alpha^2}{4\beta}.$$

При равенстве этих потенциалов происходит ФП первого рода из НС в соразмерную фазу с температурой

$$T_c = T_0 - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3} - \sqrt{2}} \frac{\alpha_i}{\alpha_T},$$

откуда следует соотношение

$$\frac{T_0 - T_c}{T_i - T_0} \approx 4,4. \quad (8)$$

В точке Лифшица с координатами $(T_{\text{Л}}, x_{\text{Л}})$ на фазовой диаграмме (рис. 1,б) коэффициенты α и δ одновременно равны нулю. В предположении линейной зависимости $\delta \sim (x_{\text{Л}} - x)$ и $g = \text{const}$ в окрестности этой точки ожидается [29]

$$q_0^2 \sim (x - x_{\text{Л}}), \quad T_i - T_c \sim (x - x_{\text{Л}})^2. \quad (9)$$

Следовательно, при подходе к ТЛ критический волновой вектор должен непрерывно стремиться к нулю, а линии переходов второго $T_i(x)$ и первого $T_c(x)$ рода, ограничивающие НС фазу при $x > x_{\text{Л}}$, плавно (параболически) сливаются в линию ФП второго рода $T_0(x)$ при $x < x_{\text{Л}}$.

Возможна также ситуация, когда в законе дисперсии (2) $\alpha_2 > 0$, $\alpha_4 < 0$ и необходимо учитывать член шестой степени по волновому вектору с коэффициентом $\alpha_6 > 0$ [8]. Тогда с подходом к тройной точке на фазовой диаграмме с координатами $\alpha_0 = 0$, $\alpha_4 = 0$, период волны модуляции в НС фазе остается конечным, и критические флуктуации не так велики, как в случае рассмотренной выше точки Лифшица при условии $\alpha_0 = 0$, $\alpha_2 = 0$ в (2) или $\alpha = 0$, $\delta = 0$ в (3).

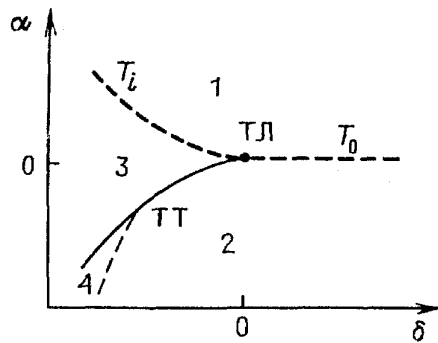


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы с термодинамическим потенциалом (3) при учете инварианта $f(\partial\eta/\partial Z)^4$ и условия $\beta = g = f = 1$ [32]. 1 — парафаза, 2 — соразмерная фаза, 3 — НС фаза, 4 — rippled-состояние. Штриховые линии — ФП второго рода, сплошная линия — ФП первого рода

Анализ термодинамического потенциала вида (3) с добавленным к нему инвариантом $f(\partial\eta/\partial Z)^4$ показывает, что на диаграмме состояний при $f > 0$ кроме ТЛ возможно наличие еще одной тройной точки (рис. 2), в которой сходятся несоразмерная и соразмерная фазы, а также rippled состояние (полярная НС фаза) [34, 37]. Если в обыкновенной НС фазе параметр порядка η осциллирует вокруг нулевого среднего значения, амплитуда осцилляции уменьшается с ростом температуры, а волновой вектор при этом увеличивается, то в rippled состоянии параметр порядка осциллирует около ненулевого среднего значения. С ростом температуры амплитуда осцилляции увеличивается. При этом среднее значение параметра порядка и волновой вектор уменьшаются. При переходе первого рода в обыкновенное НС состояние среднее значение η скачком уменьшается к нулю, амплитуда и волновой вектор модуляции также изменяется скачком. С понижением температуры rippled состояние непрерывно (ФП второго рода) переходит в соразмерную фазу. В тройной точке с координатами $\alpha \approx -7,09$ и $\delta \approx -5,32$ (при условии $\beta = g = f = 1$) ожидается равенство наклонов двух линий ФП первого рода. Сведения об экспериментальном наблюдении rippled состояния и тройной точки, в которой такое состояние исчезает, пока отсутствуют.

При удалении от ТЛ в сторону НС фазы из-за роста амплитуды волны параметра порядка усиливается роль нелинейности, и возможно существенное усложнение структуры фазовой диаграммы — наличие переходов между различными типами несоразмерных состояний (так называемая "дьявольская лестница") [38].

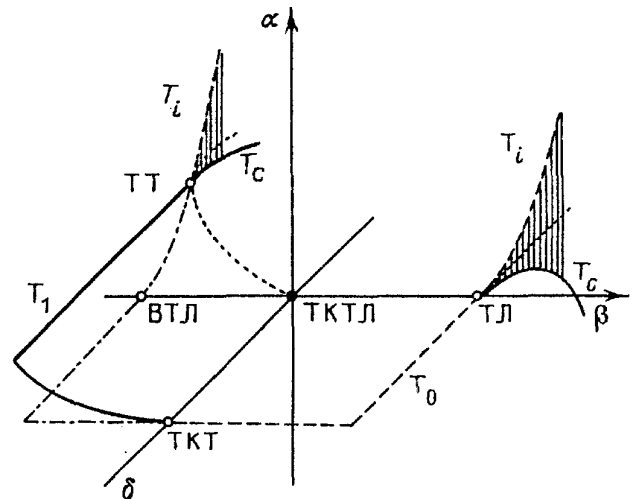
Фазовая диаграмма с ТЛ также претерпевает значительные изменения по сравнению с видом, приведенным на рис. 1, если в разложении (3) $\beta < 0$, и учитываются инварианты $\gamma\eta^6$ и $\lambda\eta^2(\partial\eta/\partial Z)^2$, т.е. когда непосредственный ФП из пара- в сегнетофазу является переходом первого рода. Если $|\delta| \rightarrow 0$, то линии переходов $T_c(x)$ и $T_s(x)$ под конечным углом сходятся в тройной точке, определяемой равенством $\delta^2 = 3g\beta^2/8\gamma$ [33]. ТЛ не достигается, т.е. она становится виртуальной (рис. 3) [40].

Известно, что при условии $\alpha = 0, \beta = 0$ имеет место трикритическая точка (ТКТ), в которой ФП из высокосимметричной в соразмерную ей низкосимметричную фазу меняет род со второго на первый [41]. Линия ФП первого рода задается уравнением

$$\alpha - \frac{3}{16} \frac{\beta^2}{\gamma} = 0.$$

На диаграмме состояний с тремя переменными воздействиями, например температура—давление—состав, реализуется линия трикритических точек, оп-

Рис. 3. Схематическая фазовая диаграмма системы с термодинамическим потенциалом (10). Штриховые линии — переходы второго рода из пара- в сегнетофазу (T_0) или в НС фазу (T_i), сплошные линии — переходы первого рода из пара- в сегнетофазу (T_1) или из НС в сегнетофазу (T_c). Области НС фазы заштрихованы, в них пунктиром изображены линии виртуальных переходов T_0 при $\beta > 0$ и T_1 при $\beta < 0$. ТЛ — точка Лифшица, ТКТ — трикритическая точка, ТКТЛ — трикритическая точка Лифшица, ВТЛ — виртуальная точка Лифшица, ТТ — тройная точка. Пунктиром изображена линия тройных точек, входящая в ТКТЛ



ределяемая условиями $\alpha(p, x) = \beta(p, x) = 0$ и $\delta > 0$. Равенством $\alpha(p, x) = \delta(p, x) = 0$ при $\beta > 0$ задается линия точек Лифшица. Эти линии пересекаются в трикритической точке Лифшица (ТКТЛ), для которой $\alpha(p, x) = \beta(p, x) = \delta(p, x) = 0$ [35, 40]. В ТКТЛ также входит и линия определенных выше тройных точек. На рис. 3 схематически изображена фазовая диаграмма в пространстве коэффициентов α - β - δ в предположении, что "температура" α внешним "полем" не изменяется. Выделена область существования НС фазы при $\beta = \text{const} > 0$ и $\beta = \text{const} < 0$. Положительная полуось β совпадает с линией ТЛ, а отрицательная — с линией виртуальных ТЛ. Ось $\delta > 0$ совмещается с линией ТКТ. В окрестности ТКТЛ ($\beta = 0$) линия ФП первого рода из НС в сегнетофазу α_c определяется равенством их термодинамических потенциалов

$$\Phi_c = \frac{1}{3} \left(\frac{\alpha^3}{\gamma} \right)^{1/2}, \quad \Phi_{\text{НС}} = \frac{1}{3} \left[\frac{\alpha - (\delta^2/2g)^3}{5\gamma} \right]^{1/2}$$

и имеет вид

$$\alpha_c \approx -0,7 \frac{\delta^2}{g}.$$

Таким образом, в приближении среднего поля вид фазовой диаграммы в окрестности ТКТЛ ($\beta = 0$) качественно не отличается от такового для ТЛ ($\beta > 0$) — при $|\delta| \rightarrow 0$ линии ФП ограничивающие НС фазу сливаются параболически в обоих случаях. Однако при $\beta < 0$ эти фазовые границы сходятся в тройной точке под конечным углом.

3. Изменение аномалий термодинамических свойств сегнетоэлектриков при переходе через точку Лифшица

Точка Лифшица обнаружена на диаграммах состояний ферромагнетика MnP [15], жидких кристаллов (НАС точка) [21, 42], собственных сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ [17 — 20]. Температурный интервал НС фазы в несобственном сегнетоэлектрике $\text{RbH}_3(\text{SeO}_3)_2$ при наложении электрического поля уменьшается и предполагается, что достигаемая при этом тройная точка также является точкой Лифшица [22]. Исследованиями собственного

сегнетоэлектрика NaNO_2 в поперечном электрическом поле показано [39], что в нем переходы в НС фазу близки к ТКТЛ. Для жидких кристаллов при изучении диаграмм температура—состав смесей установлена возможность различных вариантов взаимного расположения трикритических точек и НАС точки, в результате этого последняя может становиться тройной точкой или конечной критической точкой [42].

Достаточно полный набор экспериментальных данных об аномалиях термодинамических свойств, их изменении по фазовой диаграмме получен лишь для сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. На этом примере имеется возможность сопоставить экспериментальную ситуацию с выводами феноменологической теории.

Вид концентрационной фазовой диаграммы кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ определен ранее в работах [18, 19]. В $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ происходит сегнетоэлектрический ФП второго рода при $T_0 \approx 338 \text{ К}$ ($P2_{1/c} \rightarrow Pc$) без изменения числа формульных единиц в элементарной ячейке. С замещением S на Se линия $T_0(x)$ при $x > 0,28$ плавно расщепляется на линии ФП второго $T_i(x)$ и первого $T_c(x)$ рода. Для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ $T_i \approx 221 \text{ К}$, $T_c \approx 193 \text{ К}$. Промежуточная фаза несоизмерная. Период поперечной волны спонтанной поляризации в НС фазе $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ близок к 12 элементарным ячейкам при T_i и при охлаждении увеличивается до 14 ячеек [20]. Рост температурной ширины НС фазы в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при удалении от ТЛ с координатами $T_{\text{Л}} \approx 295 \text{ К}$, $x_{\text{Л}} \approx 0,28$ удовлетворяет соотношению $T_i - T_c = 45,8(x - x_{\text{Л}})^2$ [43]. Эта зависимость показана на рис. 4. Волновой вектор модуляции на линии $T_i(x)$ изменяется согласно (9) — $q_i^2 \sim x - x_{\text{Л}}$ [44].

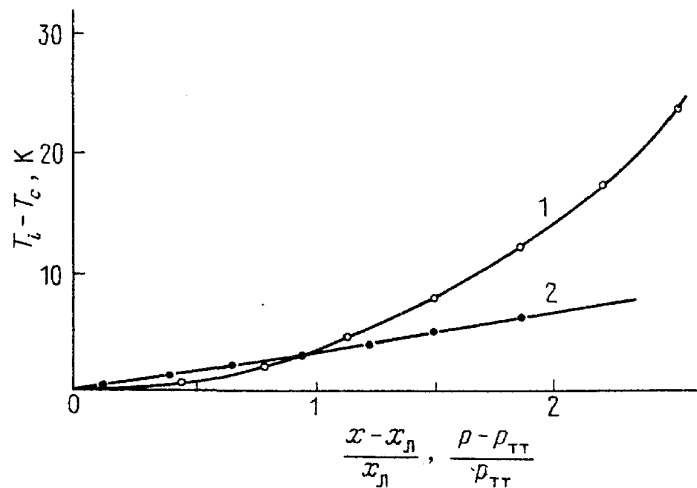


Рис. 4. Концентрационная зависимость температурного интервала НС фазы в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при атмосферном давлении (1) и ее барическая зависимость в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (2)

Гидростатическое сжатие $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ также приводит к расщеплению ФП второго рода на переходы второго и первого рода [45]. Координаты тройной точки на T — p -диаграмме $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ — $T_{\text{ТТ}} \approx 295 \text{ К}$, $p_{\text{ТТ}} \approx 0,18 \text{ ГПа}$. Линия тройных точек на T — p — x -диаграмме $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ проходит через ТЛ на

T - x -диаграмме. Это позволяет заключить о том, что промежуточная фаза на T - p -диаграмме $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ также является несоразмерной. Изменение ее температурной ширины $T_i - T_c$ при удалении от тройной точки с ростом давления по данным [45] также показано на рис. 4.

Концентрационная и барическая зависимости ширины НС фазы определены в сопоставимых интервалах изменений состава и сжатия. В то же время вид этих зависимостей отличается качественно. Ширина НС фазы при замещении S на Se увеличивается квадратично, что удовлетворяет основному критерию для ТЛ (9). При сжатии $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ $T_i - T_c$ растет линейно по $p - p_{TT}$ (рис. 4). Это свидетельствует о том, что тройная точка на T - p -диаграмме $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ не является точкой Лифшица. В таком случае на T - p - x -диаграмме $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ линия TT с ростом x должна переходить в линию ТЛ.

Для собственных одноосных сегнетоэлектриков с одномерной модуляцией в НС фазе, следуя (3), запишем следующее разложение плотности термодинамического потенциала Φ по степеням параметра порядка (поляризации P) и его пространственным производным

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{\gamma}{6}P^6 + \frac{\delta}{2}P'^2 + \frac{g}{4}P''^2 + \frac{\lambda}{2}P^2P'^2 + \frac{c}{2}u^2 + kP^2u, \quad (10)$$

где $\alpha = \alpha_T(T - T_0)$; остальные коэффициенты предполагаются не зависящими от температуры. Последние два члена в разложении (10) описывают энергию упругих деформаций и электрострикционное взаимодействие; здесь $c \equiv c_{ij}$ — упругие модули, k — коэффициент электрострикции; $u \equiv u_{ij}$ — тензор деформаций. Предполагается, что коэффициенты g , λ , c и k от состава смешанных кристаллов не зависят.

С использованием данных о температурной зависимости изобарической теплоемкости c_p [40, 46], спонтанной поляризации P_s и диэлектрической проницаемости ϵ [40] кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, а также сведений об их тепловом расширении [46], упругих модулях c_{ij} [18, 47, 48], температурном изменении волнового вектора модуляции q_0 НС фазы [20] и о влиянии гидростатического сжатия на температуру ФП [45] определены термодинамические пути в α - β - δ -пространстве при сжатии кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ или при изменении химического состава в ряду $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Согласно выполненным в [40] оценкам барических зависимостей величины β и δ на T - p -диаграмме $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ с ростом давления сначала достигается ТКТ (изменяется род сегнетоэлектрического ФП со второго на первый), а затем в тройной точке сегнетоэлектрический ФП первого рода расщепляется на переходы второго и первого рода, ограничивающие НС фазу (рис. 5). При этом ТЛ является виртуальной.

На концентрационной диаграмме $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при атмосферном давлении с ростом содержания селена последовательно достигаются ТЛ ($x_{\text{Л}} \approx 0,28$) и виртуальная ТКТ ($x_{\text{ВТКТ}} \approx 0,6$) — ожидаемые непосредственные ФП из пара- в сегнетофазу при $x > 0,6$ являются переходами первого рода.

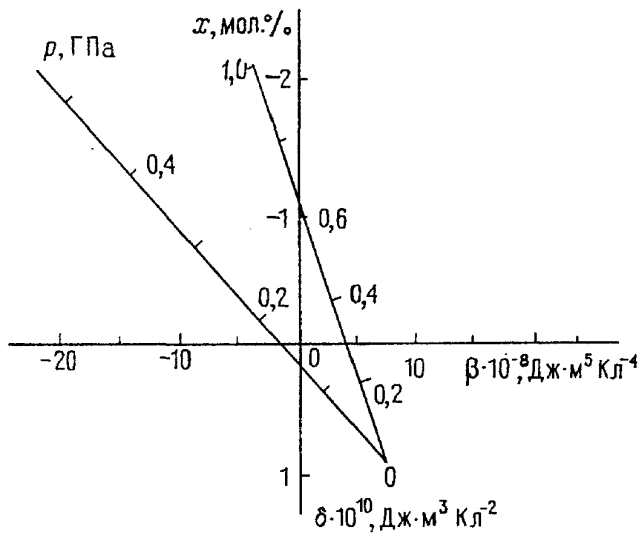


Рис. 5. Концентрационный и барический термодинамические "пути" в плоскости δ, β (δ и β — коэффициенты в (10)), реализуемые при изменении состава смешанных кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ и при гидростатическом сжатии $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ соответственно

Таким образом, на $T-x$ -диаграмме $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ имеет место точка Лифшица, а на $T-p$ -диаграмме $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ — тройная точка. Оба термодинамические пути, концентрационный и барический, проходят рядом к ТКТЛ (см. рис. 5). При этом виртуальный сегнетоэлектрический ФП является более сильным переходом первого рода для $x = 0$ и $p = 0,5$ ГПа, чем для $x = 1$ при атмосферном давлении. Усиление первого рода ожидаемого непосредственного ФП из пара- в сегнетофазу уменьшает температурный интервал существования НС фазы [40, 49].

В окрестностях ТЛ и ТКТ коэффициенты δ и β намного меньше своих "атомных" значений, что оправдывает учет в разложении (10) дополнительных членов высшего порядка, например члена $(\lambda/2)P^2P'^2$, который характеризует биквадратичную связь параметра порядка с его пространственной производной. Из-за этой связи, а также за счет упругих однородной и неоднородной деформаций возникает перенормировка коэффициента при P^4 в разложении (10). Для перехода пара-сегнетофаза перенормировка коэффициента β осуществляется за счет взаимодействия параметра порядка с однородной деформацией

$$\beta^0 = \beta - \frac{k^2}{2c}.$$

(Показанные на рис. 5 термодинамические "пути" фактически соответствуют значениям β^0 .) В НС фазе неоднородное распределение параметра порядка индуцирует неоднородные деформации, в результате чего между однородными и неоднородными деформациями образуется "щель" Δ , обусловленная действующими упругими силами. При этом

$$\beta^* = \beta^0 + \Delta + \frac{2}{3}\lambda q^2.$$

"Щель" не исчезает вплоть до ТЛ и равна

$$\Delta = \frac{4}{3}(K - \tilde{K}),$$

где (в изотропном приближении)

$$K = \frac{k^2}{2\kappa}, \quad \tilde{K} = \frac{k^2}{2[\kappa - (4\mu/3)]},$$

κ и μ — модули сжатия и сдвига, соответственно.

Определенные в работе [49] по экспериментальным данным для $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ концентрационные зависимости коэффициента термодинамического потенциала (10) показаны на рис. 6. Эффективное значение коэффициента β^* с ростом x от 0 до $x_{\text{Л}}$ линейно уменьшается как β^0 , при $x_{\text{Л}}$ скачком возрастает на величину "щели" Δ и в дальнейшем линейно увеличивается. Важно обратить внимание на то, что для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ожидаемый непосредственный ФП из пара- в сегнетофазу первого рода ($\beta^0 < 0$), тогда как наблюдаемый ФП из пара- в НС фазу — второго рода ($\beta^* > 0$).

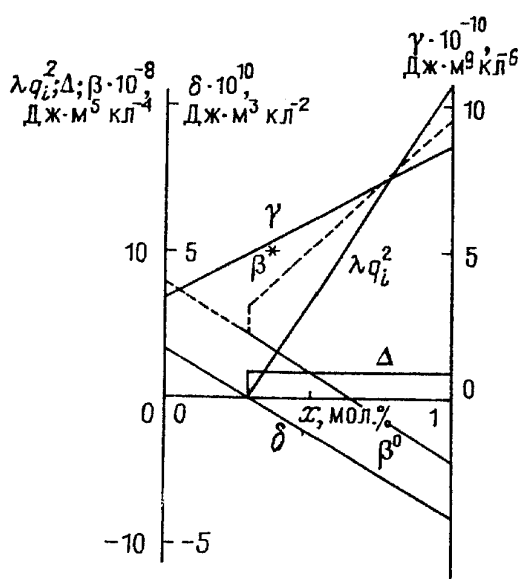


Рис. 6. Концентрационная зависимость коэффициентов термодинамического потенциала (10) кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$

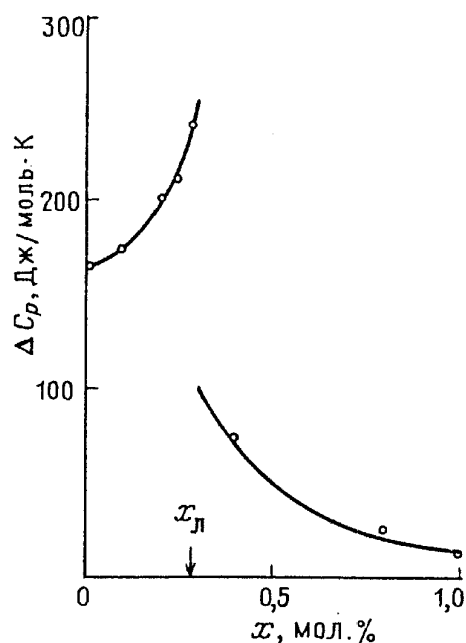


Рис. 7. Концентрационная зависимость скачков теплоемкости кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ на линии $T_0(x)$ при $x < x_{\text{Л}}$ и $T_i(x)$ при $x > x_{\text{Л}}$. Знаки — эксперимент, сплошные линии — расчет

Для иллюстрации достоверности оценок указанных коэффициентов на рис. 7 сопоставлены экспериментальная и рассчитанная по формуле $\Delta c_p = \alpha_T T_i / 3\beta^*$ концентрационные зависимости скачка теплоемкости на линии ФП $T_i(x)$. Хорошее совпадение свидетельствует о возможности описания ФП в смешанных кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ с помощью потенциала (10) при учете близко расположенных ТЛ и ТКТ.

Наряду с этим есть особенности аномалий физических свойств кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, не поддающиеся феноменологическому описанию в приближении среднего поля. Таковыми являются, например, увеличивающиеся при изменении состава к $x_{\text{Л}}$ затяжки в парафазу аномалий температурных зависимостей теплоемкости [50], коэффициентов теплового расширения [46], скоростей ультразвука [18], низкое значение критического индекса для параметра порядка [50]. Причиной таких отклонений может быть проявление существенной роли флуктуаций и влияние дефектов.

4. Роль флуктуаций в окрестности точки Лифшица. Проявление близости к трикритической точке Лифшица

Как уже отмечалось, главной особенностью ТЛ является стремление к бесконечности длины волны модуляции в НС фазе, что связано с уменьшением коэффициента δ в (3) при $x \rightarrow x_{Л}$. Это аналогично уменьшению корреляционного радиуса ($r_c^2 \sim \delta$), и способствует росту флуктуаций параметра порядка [6]. Уширение критической области можно оценить с помощью критерия Гинзбурга—Леванюка [51, 52]. Для перехода в НС фазу с одномерной модуляцией он имеет вид [53]

$$\tau_{Gi} \equiv \frac{T_0(T_i)\beta^2}{\alpha_T \delta_a^2 \delta},$$

где

$$\tau \equiv \frac{T - T_0(T_i)}{T_0(T_i)},$$

если считать, что по направлениям обратного пространства, ортогональным к вектору модуляции, коэффициенты при квадратичном члене в законе дисперсии (5) имеют обычную "атомную" величину δ_a .

Критическое поведение веществ вблизи ТЛ теоретически изучалось в серии работ (см. обзор [7]). Основное внимание уделяется анализу систем с короткодействующим взаимодействием в применении для магнетиков. При этом в d -мерном пространстве выделяется сектор размерностью m , в котором лежат волновые векторы модуляции [6]. Система полагается изотропной в m и $(d-m)$ -мерных подпространствах. Верхняя критическая размерность, выше которой ожидается классическое поведение, определяется условием

$$d_u(m) = 4 + \frac{m}{2}$$

с $m \leq 8$, и она равна 4 в обычной ситуации (при $m = 0$). Таким образом, области (d, m) -пространства, в которых имеет место классическое или неклассическое критическое поведение, разделены линией критической размерности (d_u, m_u) . Критические экспоненты для системы, связанной с точкой (d, m) в неклассической области, вычислены ренормгрупповым методом путем разложения по малым величинам $\epsilon_\alpha = m_u - m$ и $\epsilon_\beta = (d_u - m_u) - (d - m)$. Показано [6], что в низшем порядке по ϵ_α и ϵ_β все критические свойства зависят только от линейной комбинации

$$\epsilon_l = \frac{\epsilon_\alpha}{2} + \epsilon_\beta = 4 - d + \frac{m}{2}. \quad (11)$$

Отличительной чертой ТЛ является анизотропная природа корреляционной функции для параметра порядка. Флуктуации с волновыми векторами, компоненты которых входят в m -мерное подпространство, характеризуются парой экспонент $\nu_{Л}^{\parallel}$ и $\eta_{Л}^{\parallel}$, а флуктуациям с волновыми векторами в $(d - m)$ подпространстве соответствует пара $\nu_{Л}^{\perp}$ и $\eta_{Л}^{\perp}$. Получено, что

$$\nu_{\text{Л}}^{\parallel} = \frac{\nu_{\text{Л}}^{\perp}}{2} = \frac{1}{4} \left[1 + \frac{(n+2)}{2(n+8)} \varepsilon_l \right] + O(\varepsilon_l^2), \quad \eta_{\text{Л}}^{\parallel}, \eta_{\text{Л}}^{\perp} = 0 + O(\varepsilon_l^2), \quad (12)$$

где n — число компонент параметра порядка. Следовательно, критические индексы для корреляций параметра порядка в направлениях, по которым возникает волна модуляции, и в других направлениях отличаются вдвое.

Важным является определение нижней критической размерности d_l . Флуктуации препятствуют образованию упорядоченного состояния при $d \leq d_l$, и в связи с этим температура ФП как функция размерности d стремится к нулю при $d \rightarrow d_l$. Для точки Лифшица $d_l = 2 + (m/2)$ [35]. Так как для изотропного случая ($m = d$) $d_l = 4$, то изотропная ТЛ невозможна в реальном трехмерном пространстве. Экспериментально достижима лишь одноосная ТЛ — при $m = 1$, $d_l = 2,5 < 3$. Температура двухосной ТЛ равна 0 К, так как при $m = 2$ $d_l = 3$.

Рассмотрим влияние флуктуаций на вид фазовой диаграммы вблизи ТЛ. В ее окрестности разупорядоченная фаза отделена от двух упорядоченных фаз критической линией с двумя ветвями, пересекающимися при $T = T_{\text{Л}}$ и $x = x_{\text{Л}}$. Для сегнетоэлектриков, например, это линии фазовых переходов из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую $T_i(x)$ при $x < x_{\text{Л}}$ ($\delta > 0$) и в несоразмерную $T_f(x)$ при $x > x_{\text{Л}}$ ($\delta < 0$). Согласно ренормгрупповым вычислениям в нулевом порядке по ε_l форма критических ветвей задается выражением [54]

$$\tau_f \sim a\varepsilon\delta + A_f(\delta^{1/\Phi} - \delta^2) + b\varepsilon\delta^2 \text{ при } \delta > 0, \quad (13)$$

$$\tau_i \sim a\varepsilon\delta + A_i(|\delta|^{1/\Phi} - \delta^2) + \left(\frac{1}{4} + c\varepsilon_l\right)\delta^2 \text{ при } \delta < 0,$$

которые в пределе $\delta \sim x_{\text{Л}} - x \rightarrow 0$ имеют вид

$$\tau_f \sim A_f\delta^{1/\Phi} (\delta > 0), \quad \tau_i \sim A_i|\delta|^{1/\Phi} (\delta < 0); \quad (14)$$

здесь $\tau_f = [T_f(\delta) - T_{\text{Л}}]/T_{\text{Л}}$, $\tau_i = (T_i(\delta) - T_{\text{Л}})/T_{\text{Л}}$; $a, b, c = O(\varepsilon_l)$. Экспонента кроссовера Φ и отношение амплитуд A_i/A_f являются универсальными величинами, не зависящими от деталей взаимодействия в системе. В работах [6, 54] получено, что

$$\Phi = \frac{1}{2} + \frac{n+2}{4(n+8)}\varepsilon_l + O(\varepsilon_l^2), \quad (15)$$

$$A_f = -\frac{m}{8} + O(\varepsilon_l), \quad A_i = -\left(1 - \frac{2}{m}\right)\frac{m}{8} + O(\varepsilon_l). \quad (16)$$

Из (16) следует

$$\frac{A_i}{A_f} = \left(1 - \frac{2}{m}\right) + O(\varepsilon_l).$$

Например, для однокомпонентного параметра порядка и одномерной моду-

ляции в трехмерном пространстве из (15) и (16) получаем $\Phi \approx 0,625$, $A_f \approx -1/8$, $A_i \approx 1/8$, $A_i/A_f \approx -1$. Отметим, что в использованном приближении отношение амплитуд не зависит от числа компонент параметра порядка.

При $\epsilon_l \rightarrow 0$ из (13) и (15) получаем вид ветвей критической линии в приближении среднего поля

$$T_f - T_0 = 0 \quad (\delta > 0), \quad T_i - T_0 = \frac{\delta^2}{4} \quad (\delta < 0).$$

В таком приближении $\Phi = 0,5$, $A_i > 0$ и $A_f = 0$, что согласуется с соотношением (9). Формы критической линии в окрестности ТЛ, полученные в приближении среднего поля и в результате ренормгрупповых вычислений, приведены на рис. 8.

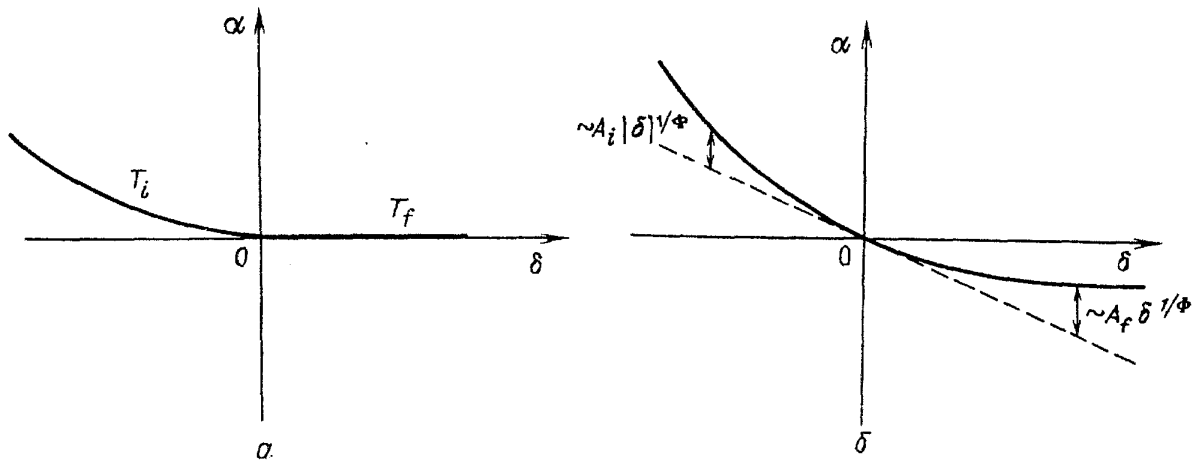


Рис. 8. Форма ветвей критической линии в окрестности ТЛ, разделяющих параэлектрическую фазу от НС фазы $T_c(x)$ и от соразмерной фазы $T_f(x)$ в приближении среднего поля (а) и согласно ренормгрупповым расчетам [54] (б)

Таким образом, флуктуации могут существенно влиять на вид фазовых границ в окрестности ТЛ. Так, без их учета при $x \rightarrow x_L$ ветвь $T_f(x)$ совпадает с линией $T_0(x)$, а ветвь $T_i(x)$ квадратично от нее отклоняется. При учете флуктуаций, например для случая $m = n = 1$, следует, что обе ветви $T_f(x)$ и $T_i(x)$ плавно сходятся с касательной к фазовой границе при x_L , обладая равной по величине, но противоположной по знаку кривизной, то есть с ТЛ совмещена точка перегиба критической линии.

Вычисления в рамках теории среднего поля дают также линию $T_c(x)$ переходов первого рода из НС фазы в упорядоченную соразмерную фазу (8) [29]. Ренормгрупповые расчеты не дают сведения об этой линии. Тем не менее вывод обобщенного скейлинга предполагается действительным и для этой линии [54, 55]. Следовательно, форма линии $T_c(x)$ при $x \rightarrow x_L$ определяется той же экспонентой кроссовера, что и для линии $T_i(x)$.

Область выполнимости скейлинговых законов, например для параметра порядка $\eta \sim |\bar{\tau}|^{\beta'}$ или для восприимчивости $\chi \sim \bar{\tau}^{-\gamma'}$, максимальна при оптимальном выборе линейных скейлинговых осей $\bar{\tau}$ и \bar{x} . В определенной точке критической линии ориентация оси $\bar{\tau}$ может быть выбрана параллельно к лю-

бому направлению в (T, x) плоскости, за исключением направления, тангенциального к этой линии. По всем таким нетангенциальным направлениям ожидается одинаковое асимптотическое поведение. Оптимальные направления определяются из ренормгрупповых расчетов. Полагают [55], что ось $\bar{\tau}$ перпендикулярна к критической линии в ТЛ (при этом величина $\bar{\tau}$ определяет "расстояние" к критической линии в (T, x) плоскости), а ось \bar{x} — тангенциальна. Если в окрестности ТЛ наблюдается слабая зависимость температур ФП от переменной x , то скейлинговые оси $\bar{\tau}$ и \bar{x} близки к осям T и x , соответственно. В таком случае температурная ширина НС фазы с подходом к ТЛ может описываться степенным законом $T_i - T_c \sim (x - x_{Л})^{1/\Phi}$.

Для ТЛ вводится новая критическая экспонента β_q , характеризующая изменение волнового вектора модуляции на линии $T_i(x)$ [6].

$$q_i \sim (x - x_{Л})^{\beta_q} \quad \beta_q = \frac{\nu_{Л}^{\parallel}}{\Phi}. \quad (17)$$

В теории среднего поля $\beta_q = 0,5$ [29] (см. соотношение (9)). Флуктуационные эффекты могут изменить это значение β_q , так же как и форму фазовых границ возле ТЛ. Однако, согласно ренормгрупповым исследованиям [6, 7] в первом порядке по ε_l нет поправок к классическому значению β_q .

Из-за наличия двух корреляционных длин для ТЛ характерны новые скейлинговые соотношения [6]

$$m\nu_{Л}^{\parallel} + (d - m)\nu_{Л}^{\perp} = 2 - \alpha_{Л}',$$

$$\gamma_{Л}' = (4 - \eta_{Л}')\nu_{Л}'' = (2 - \eta_{Л}^{\perp})\nu_{Л}^{\perp}. \quad (18)$$

Трехэкспонентное соотношение

$$2\beta_{Л}' = 2 - \alpha_{Л}' - \gamma_{Л}' \quad (19)$$

остаются неизменным. Формулы (11, 12, 18, 19) позволяют рассчитать индексы степенных зависимостей для корреляционного радиуса ν , теплоемкости α' , восприимчивости γ' , параметра порядка β' . В рамках теории Ландау $\alpha' = 0$, $\gamma' = 1$, $\beta' = 0,5$ и $\nu = 0,5$. Ренормгрупповые расчеты для трехмерного пространства в случае однокомпонентного параметра порядка и одномерной модуляции дают следующие значения критических индексов для ТЛ [6]: $\beta_{Л}' \approx 0,25$ и $\gamma_{Л}' \approx 1,25$. Однако, эти величины не являются точными, так как для реального пространства параметр ε_l равный, как следует из (11), 1,5, и его нельзя считать малым. Методом статистического моделирования для такого случая получено $\beta' = 0,19 \pm 0,02$, $\gamma' = 1,4 \pm 0,06$ и $\alpha' \approx 0,2$ [32]. Эти эффективные значения ожидаются в температурной области $10^{-2} < \tau < 2 \cdot 10^{-1}$.

Степень отклонения от выводов теории среднего поля определяется силой взаимодействия между флуктуациями, то есть величиной коэффициента β при инварианте четвертой степени η^4 в (3). С приближением к ТКТ $\beta \rightarrow 0$ и ее верхняя критическая размерность $d_u = 3$. Следовательно, в окрестности ТКТ поведение системы удовлетворяет выводам теории среднего поля со слабыми флуктуационными поправками. При движении по линии точек Лифшица в сторону ТКТЛ величина флуктуационных эффектов также умень-

шается, однако они остаются существенными — для одноосной ($m = 1$) ТКТЛ $d_{\text{к}} = 3,5$ [36]. Нижняя критическая размерность в этом случае $d_l = 2,5$, т.е. одноосная ТКТЛ возможна в реальном пространстве. Согласно ренормгрупповым расчетам [56, 57] для ТКТЛ $\beta' \approx 0,14$, $\gamma' \approx 1,07$. Такие расчеты дают приближенные результаты, однако они позволяют проследить тенденции в изменении критических индексов при движении по фазовой диаграмме в окрестности ТКТЛ. Так, нормальному изинговскому поведению соответствует индекс $\beta' \approx 0,33$. Этот индекс уменьшается с приближением как к ТКТ, так и к ТЛ. При движении по линии ТКТ или по линии ТЛ в сторону ТКТЛ индекс β' продолжает уменьшаться и достигает в ТКТЛ минимального значения.

В одноосных сегнетоэлектриках флуктуации подавляются дальнедействующими кулоновскими силами, что можно учесть повышением размерности пространства до четырех [58]. Их критическое поведение соответствует теории среднего поля с логарифмическими поправками. В то же время для антисегнетоэлектриков, несмотря на дальнедействующее дипольное взаимодействие, критическое поведение такое же, как и для соответствующей изинговской системы с короткодействующими силами. То есть теория среднего поля достаточно точна лишь в пределе однородного дальнедействующего кулоновского взаимодействия [59].

Теоретический анализ критического поведения выполнен для "дипольной" точки Лифшица — системы с двумя осями модуляции и дипольным взаимодействием, направленным перпендикулярно к плоскости осей модуляции [60, 61]. Для такой системы ожидается квазиодномерное критическое поведение, так как флуктуации скоррелированы лишь вдоль оси "дальнедействия". Температура "дипольной" ТЛ стремится к 0 К. Примечательно, что для "дипольной" ТЛ критические индексы для корреляционного радиуса в плоскости осей модуляции ν'' и в направлении оси поляризации ν^\perp отличаются в три раза [61].

Важно отметить, что одноосные сегнетоэлектрики, как и одноосная ТЛ в системе с короткодействующими силами, имеют критические флуктуации, характеризующиеся двумя корреляционными длинами с разными критическими экспонентами ν . Поэтому одноосная точка Лифшица в одноосном сегнетоэлектрике характеризуется тремя корреляционными длинами и в этом смысле является наиболее сложной системой. Несмотря на то, что в одноосных сегнетоэлектриках $d = 4$, для ТЛ в них $d < d_{\text{к}}$ и роль флуктуационных эффектов остается существенной. При этом для ТКТЛ $d > d_{\text{к}}$ и в ее окрестности ожидается классическое трикритическое поведение.

Как отмечалось во введении, точка Лифшица экспериментально исследована в магнетике MnP [15, 55] и в собственных сегнетоэлектриках $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ [17, 40]. Для MnP на диаграмме $T-H$ (температура—напряженность магнитного поля поперечного к ферромагнитной оси) линии фазовых переходов второго рода из парамагнитной фазы в НС фазу с модулированным (вверным) упорядочением спинов и первого рода из НС фазы в ферромагнитную фазу плавно сливаются в линию переходов второго рода непосредственно из парамагнитной в ферромагнитную фазу. С приближением к тройной точке с координатами $T_{\text{т}} \approx 121$ К, $H_{\text{т}} \approx 16,5$ кЭ, при которой происходит ФП второго рода, волновой вектор модуляции НС фазы непрерывно стремится к нулю. В результате тщательных экспериментальных исследований уставов-

лено, что индекс кроссовера для фазовой диаграммы MnP в окрестности точки Лифшица $\Phi = 0,64 \pm 0,04$. Эта величина хорошо согласуется с ожидаемым согласно ренормгрупповых расчетов для такого случая ($m = n = 1$) значением $\Phi \approx 0,625$ [55]. Кроме этого с тройной точкой совпадает точка перегиба критической линии. Таким образом, данные о тройной точке на $T-H$ диаграмме MnP полностью согласуются с теоретическими выводами относительно ТЛ. Однако для этого соединения в литературе отсутствуют сведения о критических индексах для термодинамических параметров и влияния трикритичности.

Заслуживает внимания сообщение о том, что критическое поведение при ТКТ, индуцированных сжатием в кристаллах типа $RbCaF_3$ [62], NH_4Cl [63] и в NbO_2 [64], близко к ожидаемому для ТКТЛ. В частности, наблюдался критический индекс для параметра порядка $\beta' \approx 0,19$, что существенно меньше значения $\beta' = 0,25$, характерного для ТКТ. Мягкая ветвь, связанная со структурными ФП в перечисленных веществах, достаточно полагая [63], что также указывает на близость имеющихся в них ТКТ и ТЛ. Однако высказываются сомнения [62] относительно однозначности интерпретации достигнутой в перечисленных случаях критической точки высшего порядка как ТКТЛ. Ведь значение β' может быть понижено флуктуационными логарифмическими поправками. Оно также уменьшается с приближением к критической точке четвертого порядка, для которой $\beta' \approx 0,17$ [65]. Наиболее существенным является то, что на диаграммах состояний упомянутых веществ пока не обнаружены НС фазы, наличие которых позволяет непосредственно идентифицировать ТЛ и установить существование ТКТЛ.

Наиболее полно исследованы и проанализированы в приближении среднего поля аномалии термодинамических характеристик кристаллов $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$, на концентрационной фазовой диаграмме которых наряду с ТЛ при $x_L \approx 0,28$ установлено наличие "виртуальной" ТКТ с $x_{\text{ВТКТ}} \approx 0,6$ [49]. Сведения о расположении на диаграмме состояний поликритических точек позволяют идентифицировать сложный характер критического поведения термодинамических функций. С приближением к сегнетоэлектрическому ФП второго рода должно наблюдаться изменение поведения системы (кроссовер) от трикритического к критическому. Кроме этого, в критической области возможен иной тип кроссовера — переход от классического поведения, удовлетворяющего выводам теории в приближении среднего поля, к флуктуационному. Область проявления последнего и его особенности определяются размерностью системы и числом компонент параметра порядка. Как известно [58], для одноосных сегнетоэлектриков эффективная размерность пространства $d = 4$, что равно верхней критической размерности $d_{\text{и}}$ для ФП второго рода. Однако для ТЛ первого порядка ($L = 1$, т.е. равен нулю коэффициент при q^2 в разложении жесткости для флуктуаций параметра порядка по четным степеням q^{2L}) с одним направлением модуляции $d < d_{\text{и}} = 4,5$. Точке Лифшица в принципе соответствует критическое поведение, промежуточное между таковым для d -мерного и $(d - 1)$ -мерного случаев (с последним идентична ТЛ бесконечного порядка — $L \rightarrow \infty$). Это проявляется в росте ширины флуктуационной области с подходом к ТЛ, а также в изменении критических индексов.

Если при $x < x_L$ переход второго рода на линии $T_0(x)$ характеризуется однокомпонентным параметром порядка (собственный вектор невырожденного оптического фонона в центре зоны Бриллюэна — $q = 0$), то при $x > x_L$ для

ФП второго рода из пара- в НС фазу на линии $T_i(x)$ параметр порядка двухкомпонентный ($n = 2$) — динамическую нестабильность решетки характеризует двухлучевая звезда волновых векторов. Следовательно, при удалении от ТЛ с ростом x должен наблюдаться кроссовер к гейзенберговскому поведению.

Таким образом, при анализе экспериментальных данных необходимо учитывать возможность наличия четырех типов кроссоверов:

1. От трикритического поведения к критическому,
2. От классического критического к флуктуационному,
3. От флуктуационного в d -мерном случае к флуктуационному в близком к $(d - 1)$ -мерном случае,
4. От флуктуационного изинговского ($n = 1$ при $x < x_{II}$) до флуктуационного гейзенберговского ($n = 2$ при $x > x_{II}$).

Рассмотрим изменение эффективных значений критических индексов для теплоемкости α' и для параметра порядка β' , определенных по данным термооптических исследований кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ [66] методом Сенармона. Этим методом измерялось изменение угла поворота поляризации света φ пропорционального двулучепреломлению Δn . Как известно, в области слабых флуктуационных поправок $\Delta n \sim \eta^2 \sim \tau^{2\beta'}$. Наряду с этим во всем температурном интервале $d\Delta n/dT \sim \Delta c_p \sim \tau^{-\alpha'}$.

На рис. 9 показано температурное изменение для сегнетофазы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

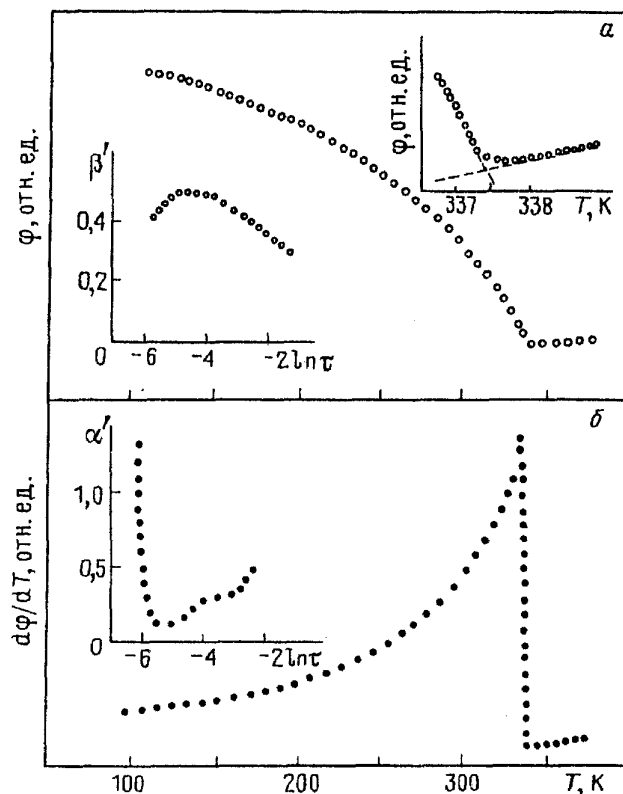


Рис. 9. Температурная зависимость двулучепреломления (а) и его производной (б) кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. На вставках — температурное поведение критических индексов параметра порядка β' и теплоемкости α'

эффективных значений индексов β' и α' , полученных в результате обработки зависимости $\varphi(T)$. При уменьшении $\tau \beta'$ увеличивается от 0,3 до 0,5 и несколько уменьшается в непосредственной окрестности T_0 . Это согласуется с кроссовером от трикритического ($\beta' = 0,25$) к классическому критическому ($\beta' = 0,5$) поведению. Температура такого кроссовера, определенная с помощью соотношения $\alpha = \beta^2/4\gamma$ и приведенных на рис. 6 значений коэффициентов потенциала (10), для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ соответствует $T_0 - T \approx 4\text{K}$. Важно отметить, что определенное согласно [51] число Gi соответствует приблизительно такому же температурному расстоянию к T_0 . Следовательно, для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, а также для смешанных кристаллов с близкими к x_{II} составами, кроссовер от трикритического поведения к критическому фактически является кроссовером от трикритического поведения к флуктуационному.

С выше изложенным согласуется температурное изменение α' — величина этого индекса при повышении температуры уменьшается от 0,5 до 0,1. С подходом к T_0 при $\ln \tau < -6$ величина α' увеличивается и стремится к значению $-1,5$, которое характерно для поведения, обусловленного влиянием дефектов [67]. Следовательно в непосредственной близости к T_0 критическое поведение кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вероятно определяется дефектами.

Для состава с $x = 0,29$, наиболее близкого к ТЛ ($x_{\text{Л}} \approx 0,28$), во всем температурном интервале $\beta' = 0,20 \pm 0,02$. Критический индекс α' несколько изменяется вблизи значения 0,5 [66]. Согласно оценке с помощью показанных на рис. 6 значений коэффициентов термодинамического потенциала (10) вблизи $x_{\text{Л}}$ трикритическое поведение должно наблюдаться вплоть до нескольких долей градуса к T_0 . В этом проявляется близость ТЛ на диаграмме состояний к ТКТЛ (рис. 5). Однако экспериментальное значение индекса β' явно меньше классического трикритического — именно такое поведение должно быть вблизи ТКТЛ при одномерной модуляции в одноосном сегнетоэлектрике ($d_{\text{н}} = 3,5 < d = 4$). Вероятной причиной столь низкого значения β' может быть проявление кроссовера к критическому поведению, характерному для двуосной ТКТЛ, для которой $d_{\text{н}} = 4$. На близость изучаемой системы к состоянию с двумерной модуляцией показывают расчеты динамики решетки кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ в модели жестких ионов [68], согласно которым дисперсия мягкой оптической ветви незначительная по обеим осям (z и y), перпендикулярным к направлению спонтанной поляризации (P_x близок к декартовой оси x).

Для составов с $x > x_{\text{Л}}$ на линии $T_i(x)$ переходов из пара- в НС фазу ожидается гейзенберговское критическое поведение. Наиболее удобный для анализа критических индексов кристалл $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, обладающий наибольшей температурной шириной НС фазы. Для этого кристалла согласно рис. 6 [49] ФП второго рода при T_i достаточно удален от ТКТ. Здесь в НС фазе вблизи T_i $\beta' = 0,35 \pm 0,01$, $\alpha' = 0,0 \pm 0,1$ [66]. Такие значения индексов согласуются с результатами расчетов [69] для двухкомпонентной трехмерной модели Гейзенберга.

В целом, результаты анализа критического поведения сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ свидетельствуют, что при наличии НС фаз на диаграммах состояний необходимо учитывать возможность сложной комбинации кроссоверов, связанных с трикритичностью, характером пространственной анизотропии флуктуаций параметра порядка и изменением числа его компонент.

Примечательной также является схожесть критического поведения квазидвумерных систем типа RbCaF_3 , BaMnF_4 и кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. В принципе имеется возможность проследить эволюцию трикритического лифшицевского поведения при изменении симметрии кристаллической решетки: тетрагональная (одноосно сжатый RbCaF_3) — ромбическая (NaNO_2) — моноклинная ($\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$).

В заключение отметим, что установленные при исследовании веществ в окрестности ТЛ закономерности полезны для анализа термодинамических свойств при ФП в различных соединениях. Кроме этого, полученные к настоящему времени результаты свидетельствуют о повышенной мягкости веществ в состояниях вблизи ТЛ на фазовых диаграммах. Это способствует силь-

ной нелинейности их физических свойств, примером чего является высокая оптическая кубическая нелинейность в НС фазе вблизи ТЛ в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ [70]. В окрестности ТЛ ширина НС фазы может быть изменена не только такими "традиционными" воздействиями, как механическое сжатие, изменение химического состава, не сопряженное параметру порядка постоянное электрическое или магнитное поле, но также и полем электромагнитной волны [70], созданием метастабильной населенности энергетических уровней в полупроводниковых материалах путем подсветки или высокой скорости изменения температуры [71].

В настоящем обзоре не рассмотрены результаты исследований (см., например, [72, 73]) изменений вида фазовых диаграмм сегнетоэлектриков в окрестности ТЛ под воздействием постоянного электрического поля, сопряженного параметру порядка ($E-T-x$ -диаграмм). Представляют интерес такие исследования с целью установления эволюции вида $E-T-x$ -диаграмм при изменении расстояния к ТКТЛ, поиска полярных НС фаз и обнаружения на $E-T-x$ -диаграммах точек четвертого порядка [74], в которых исчезают полярные НС фазы.

Отдельного рассмотрения требует эволюция формы волны модуляции при охлаждении к низкотемпературной границе НС фазы в собственных сегнетоэлектриках. Актуально развитие результатов теоретических исследований [75 — 78] для описания ФП из НС в сегнетофазу с учетом высших гармоник модуляции, нелинейностей и связи с деформациями, объяснения изменений аномалий термодинамических свойств, в частности диэлектрической восприимчивости, на линии $T_c(x)$ при разной удаленности от ТЛ и ТКТЛ.

Рассмотрению микроскопических механизмов возникновения НС фаз и наличия ТЛ на диаграммах состояний посвящены обзоры [79, 80]. Для соединений $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ результаты экспериментального изучения динамики решетки, анализ микроскопических механизмов ФП и причин наличия ТЛ на концентрационной диаграмме изложены в работах [68, 81]. В плане изучения микроскопических моделей несомненно интересно развитие представлений об условиях наличия ТКТЛ на диаграммах состояний.

Для анализа экспериментальных данных в окрестности ТЛ особенно важным представляется дальнейшее развитие нерассматривавшихся исследований эффектов метастабильности НС фаз. И наконец, актуальны исследования кинетических свойств и выяснение особенностей динамических критических явлений в окрестности точек Лифшица.

5. Заключение

Критическое поведение большинства кристаллов в окрестности фазовых переходов отличается от предсказываемого для соответствующих классов универсальности. При этом прослеживается корреляция между степенью отличия наблюдаемых величин критических индексов для термодинамических функций от их стандартных значений и анизотропией дисперсии жесткости для флуктуаций параметра порядка. Эффектным проявлением такой анизотропии является точка Лифшица, разделяющая на диаграмме состояний переходы второго рода из исходной фазы в соразмерную и несоизмерную фазы. Наряду с этим определяющей является и сила взаимодействия флуктуаций, пропорциональная расстоянию к трикритической точке на диаграмме состояний. Из

настоящего обзора следует, что идентификация таких критических точек высшего порядка является важным условием для выяснения причин, определяющих особенности аномалий физических свойств веществ при фазовых превращениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Лифшиц Е.М.//ЖЭТФ. 1941. Т. 11. С. 255.
2. Дзялошинский И.Е.//ЖЭТФ. 1964. Т. 46. С. 1420.
3. Дзялошинский И.Е.//Ibidem. Т. 47. С. 992.
4. Леванюк А.П., Санников Д.Г.//ФТТ. 1976. Т. 18. С. 423.
5. Леванюк А.П., Санников Д.Г.//Ibidem. С. 1927.
6. Hornreich R.M., Luban M., Strikman S.//Phys. Rev. Lett. 1975. V. 35. P. 1678.
7. Hornreich R.M.//Magnetic phase transitions. — Proc. of the Summer school. Ericy, Italy, July, 1983. — Berlin: a.o.: Springer-Verlag, 1983. — P. 40.
8. Асланян Т.А., Леванюк А.П.//ФТТ. 1978. Т. 20. С. 804.
9. Санников Д.Г.//Письма ЖЭТФ. 1979. Т. 30. С. 173.
10. Корженевский А.А.//ЖЭТФ. 1981. Т. 81. С. 1071.
- [11] Toledano P.//Phase Transform of Solids. — New York, 1984. — P. 75.
12. Изюмов Ю.А.//УФН. 1984. Т. 144. С. 439.
13. Yamada Y., Fuji Y., Hata I.// Phys. Soc. Japan. 1968. V. 24. P. 1053.
14. Izumi M., Axe I.D., Shirane G., Shimooka K.// Phys. Rev. B. 1977. V. 15. P. 4392.
15. Vecerra C.C., Chapira Y., Oliveira N.F., Jr, Chang T.S.//Phys. Rev. Lett. 1980. V. 44. P. 1692.
16. Yoshizawa H., Shapiro S.M., Komatsubara T.// J. Phys. Soc. Japan. 1985. V. 54. P. 3084.
17. Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю.// Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. Т. 51. С. 2156.
18. Гомоннай А.В., Грабар А.А., Высочанский Ю.М., Беляев А.Д., Мачулин В.Ф., Гурзан М.И., Сливка В.Ю.// ФТТ. 1981. Т. 23. С. 3602.
19. Высочанский Ю.М., Гурзан М.И., Майор М.М., Мотря С.Ф., Поторий М.В., Сало Л.А., Хома М.М., Ворошилов Ю.В., Сливка В.Ю.//ФТТ. 1985. Т. 27. С. 858.
20. Barsamian T.K., Khasanov S.S., Shekhtman V.Sh., Vysochanskij Yu.M., Sliyka V.Yu.//Ferroelectrics. 1986. V. 67. P. 47; Ларсамян Т.К., Хасанов С.С., Шехтман В.Ш., Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю.//ФТТ. 1985. Т. 27. С. 3327.
- [21] Btinc R., de Sa Baretto F.G.// Phys. Stat. Sol. b. 1978. V. 87. P. K105.
22. Levstik A., Filipic P., Prelovsek P., Blic R., Shyvalov L.A.//Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. P. 1567.
23. Мальцев С.В.// Тезисы докладов XI Всесоюзной конференции по физике сегнетоэлектриков. — Киев, 1986. — Т. 2. С. 132.
24. Влох О.Г., Капустяник В.Б., Половинка И.И., Свелеба С.А.//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1989. Т. 53. С. 1369.
25. Vlokh O.G., Kityuk M.V., Mokry O.M., Crybyk V.G.//Phys. Stat. Sol. a, 1989. V. 116. P. 287.
26. Влох О.Г., Каминская Е.П., Китык А.В., Леванюк А.П., Мокрый О.М.//ФТТ. 1989. Т. 31. С. 267.
27. Gekht R.S.//Sol. State Commun. 1986. V. 60. P. 931.
28. Куликов Н.И., Тугушев В.В.//УФН. 1984. Т. 144. С. 643.
29. Michelson A.P.//Phys. Rev. B. 1977. V. 16. P. 577.
30. Hornreich R.M.//Ibidem. 1979. V. 19. P. 5914.
- [31] Hornreich R.M.// J. Magn. and Magn. Mat. 1980. V. 15 — 18. P. 387.
32. Kaski K., Selke W.//Phys. Rev. B. 1985. V. 31. P. 3128.
33. Cowley R.A., Bruce A.D.// J. Phys. C: Sol. State Phys. 1978, V. 11. p. 3566.
34. Jacobs A.E., Grein C., Marsiglio F.//Phys. Rev. B. 1984. V. 29. P. 4174.
35. Nicoll I.F., Tuthill G.F., Chang T.S., Stanley H.E.//Phys. Lett. A. 1976. V. 58. P. 1.
36. Jacobs A.E., Mukamel D., Walker U.B.//Phys. Rev. B. 1981. V. 24. P. 5195.
37. Sannikov D.G.//Ferroelectrics. 1980. V. 26. P. 711.
38. Bak P., Boehm J. von//Phys. Rev. B. 1980. V. 21. P. 5297.
39. Qiu S.L., Dutta M., Cummins H.Z.// Ibidem. 1986. V. 34. P. 7901.
40. Высочанский Ю.М., Майор М.М., Ризак В.М., Сливка В.Ю., Хома М.М.//ЖЭТФ. 1989. Т. 95. С. 1355.
- [41] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. — М.: Наука, 1976.
42. Parlar D.S., Clark N.A., Walba D.M., Wand M.D.//Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 2136.
43. Хома М.М., Майор М.М., Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю.//Кристаллография. 1986. Т. 31. С. 1045.
44. Ларсамян Т.К. Автореферат диссертации... канд. физ.-мат. наук. Черногловка, 1988.

45. Сливка А.Г., Герзанич Е.И., Тягур Ю.И., Яцкович И.И.//УФЖ. 1986. Т. 31. С. 1312.
46. Майор М.М., Коперлес Б.М., Савченко Б.А.// ФТТ. 1983. Т. 25. С. 214.
47. Ритус А.И., Рослик Н.С., Высочанский Ю.М., Грабар А.А., Стека В.Ю.//ФТТ. 1985. Т. 27. С. 2225.
48. Валявичус В.Д., Самуленис В.И., Высочанский Ю.М., Майор М.М., Гурзан М.И.//ФТТ. 1989. Т. 31. С. 144.
49. Высочанский Ю.М., Майор М.М., Ризак В.М., Сливка В.Ю., Перечинский С.И., Хома М.М.// Изв. АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54. С. 677.
50. Высочанский Ю.М., Фуриев В.Г., Хома М.М., Грабар А.А., Гурзан М.И., Майор М.М., Перечинский С.И., Ризак В.М., Сливка В.Ю.//ЖЭТФ. 1986. Т. 91. С. 1384.
- [51] Леванюк А.П.// ЖЭТФ. 1959. Т. 39. С. 810.
52. Гинзбург В.Л.//ФТТ. 1960. Т. 2. С. 2031.
53. Сандлер Ю.М., Александров К.С.//ФТТ. 1983. Т. 25. С. 2554.
54. Mukamel D., Marshall L.// Phys. Rev. B. 1978. V. 18. P. 3631.
55. Shapira Y., Becerra C.C., Olivera N.F., Jr, Chang T.S.// Ibidem. 1981. V. 24. P. 2780.
56. Dengler R.// Phys. Lett. A. 1985. V. 108. P. 269.
57. Aharony A., Dotnany E., Horneich R.M.// Phys. Rev. B. 1985. V. 32. P. 3358.
58. Ларкин М.И., Хмельницкий Д.Е.//ЖЭТФ. 1969. Т. 56. С. 2087.
59. Kretschmer R., Binder K.// Z Phys. B, 1979. Bd. 34. S. 373.
60. Moser G., Folk R.//Sol. State Commun. 1986. V. 57. P. 707.
- [61] Folk R., Moser G.//Lüther-Univ. Halle-Wittenberg O. 1989. № 26. S. 41.
62. Buzare I.Y., Fayet L.C., Berlinger W., Muller K.A.//Phys. Rev. Lett. 1979. V. 42. P. 465.
63. Muller K.A., Berlinger W., Buzare I.Y., Fayet I.C.//Phys. Rev. B. 1980. V. 21. P. 1763.
64. Aharony A., Mukamel D.// J. Phys. C: Sol. State. Phys. 1980. Y. 13. P. L255.
65. Chang T.S., Tuthill G.F., Stanley H.E.// Phys. Rev. B. 1974. V. 9. P. 4882.
66. Высочанский Ю.М., Грабар А.А., Дрека Н.Д., Ризак В.М., Перечинский С.И., Сливка В.Ю.//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1991. Т. 55. С. 606.
67. Исавердиев А.А., Леванюк А.П., Лебедев Н.И., Сигов А.С.//ФТТ. 1989. Т. 31. С. 272.
68. Ризак В.М., Грабар А.А., Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю.// Ibidem. С. 154.
69. Брус А., Каули Р. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. — М.: Наука, 1983. — С. 239.
70. Высочанский Ю.М., Фуриев В.Г., Хома М.М., Гурзан М.И., Сливка В.Ю.//ЖЭТФ. 1985. Т. 89. С. 939.
- [71] Мамин Р.Ф., Тейтельбаум Г.Б.//ФТТ. 1988. Т. 30. С. 3536.
72. Contingo-Filho M.D., de Moura M.// J Mag. and Mag. Mat. 1980. V. 15 — 18. P. 433.
73. Майор М.М., Хома М.М., Высочанский Ю.М., Гурзан М.И., Сливка В.Ю.//Кристаллография. 1988. Т. 33 С. 158
74. Yamashita M.//Prog. Theor. Phys. 1987. V. 78. P. 780.
75. Ishibashi Y., Shiba H.I.// Phys. Soc. Japan. 1978. V. 45. P. 409.
76. Буздин А.И., Тугушев В.В.//ЖЭТФ. 1983. Т. 85. С. 735.
77. Головкин В.А.// ЖЭТФ. 1988. Т. 94. С. 182.
78. Etna K., Hamano K., Levanyuk A.P.// J. Phys. Soc. Japan. 1990. V. 59. P. 1438.
79. Selke W.//Phys. Rep. 1988. V. 170. P. 213.
80. Parlinski K.//Comput. Phys. Rep. 1988. V. 8. P. 153.
81. Ворошилов Ю.В., Высочанский Ю.М., Грабар А.А., Поторий М.В., Приц И.П., Ризак В.М., Сейковская Л.А., Сливка В.Ю., Яценко А.В.//УФЖ. 1990. Т. 35. С. 71.

Статья поступила 19.06.91 г.