

DIPOLAR GLASSES

S. A. GRIDNEV

The paper describes principal characteristic properties of dipolar glasses (which is a new class of disordered solids) and key features of glass-like state to differentiate it from crystalline and amorphous states such as lack of long-range order, dispersion of dielectric permeability in a wide frequency range, very broad spectrum of relaxation times, irreversibility of polarization, Edwards–Anderson order parameter for glassy transition etc.

Рассмотрены основные характерные свойства нового класса неупорядоченных твердых тел – дипольных стекол, а также признаки, отличающие их от других классов твердых тел: дисперсия диэлектрической проницаемости в широком диапазоне частот, отсутствие дальнего порядка, необычайно широкий спектр времен релаксации, необратимость поляризации, параметр порядка Эдвардса–Андерсона для перехода в фазу стекла и др.

© Гриднев С.А., 1998

ДИПОЛЬНЫЕ СТЕКЛА

С. А. ГРИДНЕВ

Воронежский государственный технический университет

ВВЕДЕНИЕ

Слово “стекло” обычно ассоциируется у нас с прозрачным твердым телом, которое очень хрупко и легко может быть разбито при ударе. Такое представление о стекле возникло давно и не случайно, так как именно с подобным материалом мы чаще всего имеем дело в обыденной жизни: в быту, строительстве, промышленности, транспорте и пр. В то же время в научной литературе, особенно в последние годы, встречаются иные упоминания о стекле: металлическое стекло [1], спиновое стекло [2], сверхпроводящее стекло, дипольное стекло [3, 4], протонное стекло и др. Причем эти стекла не обязательно прозрачны в видимой части спектра, могут быть довольно прочными и не хрупкими. Что же объединяет эти столь разные по свойствам материалы, почему все они называются стеклами, каковы признаки стекольного состояния и какой материал все-таки можно называть стеклом?

Ответить на этот вопрос не так просто, как кажется на первый взгляд. Вспомним, что классические стекла представляют собой аморфное, а значит, неупорядоченное вещество и получают их затвердеванием переохлажденного расплава, то есть вещества в неупорядоченном состоянии. Однако, говоря о неупорядоченном состоянии или беспорядке, мы должны представлять себе не только полный хаос в расположении атомов в кристаллической решетке, но и любое проявление испорченного порядка, то есть рассматривать отклонение от идеального порядка [5].

Ясно, что высшая степень пространственного порядка может наблюдаться лишь в кристаллах. С физической точки зрения кристалл можно рассматривать как ансамбль бесконечно большого числа идентичных атомов или молекул, однородно упакованных в регулярные ряды и плоскости и заполняющих весь объем кристалла. Поэтому любой кристалл можно построить путем многократного повторения (трансляции) в трех взаимно перпендикулярных направлениях элементарной ячейки, которая представляет собой группу атомов или молекул, взаимное расположение которых однозначно определено. В этом случае говорят о наличии дальнего порядка. Таким образом, дальний порядок – это упорядоченность в расположении структурных частиц вещества (атомов, молекул, ионов), повторяющаяся на неограниченно больших расстояниях. Однако может случиться и так, что многие атомы окажутся не на своих местах в узлах идеальной кристаллической решетки, или будут располагаться в междоузельном

пространстве, или заметная часть узлов будет сдвинута со своих мест или вообще отсутствует, тогда дальний порядок отсутствует, а сохраняется лишь ближний порядок, то есть некоторая закономерность в расположении соседних атомов на расстояниях, сравнимых с межатомными. Вот такое вещество и называют стеклом.

Определить понятие *стекло* или *стеклообразное состояние* не просто еще и потому, что между стеклом и жидкостью, с одной стороны, и между стеклом и кристаллом — с другой, имеется непрерывный переход. По-видимому, лучше всего называть стеклом твердое вещество с достаточно плотной упаковкой атомов, в котором при наличии ближнего порядка отсутствует дальний порядок [5, 6].

Исследование не полностью упорядоченных и сильно неупорядоченных, или аморфных, систем стало в последние годы одним из важнейших направлений физики твердого тела вообще и физики сегнетоэлектрических материалов в частности. Тому есть ряд причин. Прежде всего к настоящему времени физика упорядоченных систем (кристаллов) достаточно хорошо изучена и понята. Однако большинство реальных материалов, с которыми мы имеем дело, в той или иной степени неупорядочены. И наконец, в последнее время резко увеличилось производство и применение различных неупорядоченных материалов в технике. Вполне понятно, что для синтеза новых материалов, разработки технологии их получения и технических применений требуется хорошее понимание основных физических процессов, лежащих в основе новых явлений, присущих неупорядоченным системам.

Физические процессы в неупорядоченных материалах, как правило, довольно сложны и весьма разнообразны. Поэтому для исследователя очень важно попытаться выделить и изучить наиболее общие, наиболее характерные явления, которые существуют во всех неупорядоченных системах. Для удобства будем различать стекла в узком смысле этого слова, возникающие при затвердевании расплавов (например, обычное оконное стекло), и стекла в широком смысле слова, которые получаются в результате нарушения идеального порядка в кристаллическом веществе (спиновые стекла, дипольные стекла и др.). В статье мы рассмотрим один из типов стекол второй группы — дипольное стекло, которое при определенных условиях возникает в сегнетоэлектрических кристаллах [7].

МАТЕРИАЛЫ, В КОТОРЫХ РЕАЛИЗУЕТСЯ СОСТОЯНИЕ ДИПОЛЬНОГО СТЕКЛА

Дипольное стекло относится к группе структурных стекол. Термин *структурное стекло* был введен сравнительно недавно (E. Courtens, 1982) для того, чтобы описывать неупорядоченные системы, свойства которых очень близки к свойствам хорошо изученных магнитных спиновых стекол, где при

охлаждении магнитные моменты электронов замораживаются в случайных положениях. Магнитным спиновым стеклам начиная с 70-х годов уделялось большое внимание и благодаря усилиям большого числа исследователей в разных странах (в научной литературе опубликовано более 1500 статей) получены важные результаты. Гораздо менее из структурных стекол изучены электрические дипольные стекла. Естествен вопрос: а что же такое структурное стекло?

Структурное стекло — это структурноустойчивая, то есть претерпевающая структурный фазовый переход, система, проявляющая стеклоподобное поведение. При некоторых температурах и параметрах системы структурные стекла обладают универсальными свойствами, присущими всем стеклам вообще: замораживание частиц системы в случайных положениях, характерное поведение теплоемкости, восприимчивости, упругих свойств, вязкости и др.

В настоящее время известен широкий круг разнообразных структурных стекол: дипольные, квадрупольные, ян-теллеровские, протонные, неупорядоченные твердые растворы. Из них наибольший интерес вызывают дипольные стекла.

Рассмотрим основные причины и примеры возникновения стеклоподобного состояния в таких кристаллических системах со структурными фазовыми переходами, как ионные кристаллы и сегнетоэлектрики. Главная причина того, что в кристалле возникает состояние дипольного стекла, — это влияние дефектов кристаллической решетки на порядок в расположении атомов и в конечном итоге разрушение дальнего порядка. А сколько надо создать дефектов в кристалле, чтобы можно было говорить о стеклоподобном состоянии? Вообще-то возможны две принципиально отличающиеся друг от друга ситуации влияния дефектов:

1) малая концентрация дефектов, когда их взаимодействием между собой можно пренебречь, поэтому ниже точки структурного фазового перехода T_c система остается однородно упорядоченной, в ней возникает лишь слабая неоднородность — такую систему можно рассматривать как реальный (то есть содержащий дефекты) кристалл;

2) высокая концентрация дефектов, когда необходимо учитывать их взаимное влияние и взаимодействие, в этом случае при некоторой температуре ниже T_c система замораживается в неоднородном состоянии и становится дипольным стеклом.

Если в первом случае влияние дефектов можно рассматривать как небольшое возмущение системы, то во втором случае этого сделать нельзя. Ситуация первого рода достаточно хорошо исследована, в то время как влияние “сильнодействующих” дефектов пока учитывается лишь простейшими моделями. Дело в том, что в этом случае стеклоподобная фаза ниже T_c характеризуется неравновесностью.

Время релаксации системы к равновесию может превышать время эксперимента, поэтому описание этой фазы должно включать как статический, так и динамический аспекты, что существенно усложняет задачу.

Состояние дипольного стекла было выявлено и довольно подробно изучено в следующих группах кристаллов:

1) диэлектрики с нецентральными ионами, такие, например, как ионные кристаллы типа KCl с добавками ионов Li^+ или $(\text{OH})^-$ и типа KTaO_3 с примесями Li, Nb или Na [3];

2) смешанные кристаллы сегнетоэлектриков (с коллективным параллельным упорядочением электрических диполей) и антисегнетоэлектриков (в которых электрические диполи упорядочены антипараллельно), например $\text{RbH}_2\text{PO}_4-\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{KH}_2\text{PO}_4-\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{RbH}_2\text{PO}_4-\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ и др. [8];

3) сегнетоэлектрики с сильно размытым фазовым переходом (их еще называют релаксорами), например $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ и др. [4].

ХАРАКТЕРНЫЕ СВОЙСТВА ДИПОЛЬНЫХ СТЕКОЛ

За последние 10–15 лет накоплен большой экспериментальный материал по изучению дипольных стекол. Обнаружены специфические особенности у дипольных стекол разных классов, однако все дипольные стекла обладают некоторыми общими для всех стекол характерными свойствами, присущими термодинамически неравновесным, довольно сложным в структурном отношении системам.

Мы проиллюстрируем эти особенности на примере смешанных кристаллов сегнетоэлектрика дигидрофосфата калия KH_2PO_4 (KDP) и антисегнетоэлектрика дигидрофосфата аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP). Оба эти кристалла принадлежат семейству кристаллов дигидрофосфата калия — семейству изоморфных тетрагональных кристаллов с водородными связями. Структуру кристаллов KDP можно представить себе как состоящую из ионов K^+ и тетраэдров $[\text{PO}_4]$, составляющих сетку, в которой атом водорода своим $1s$ -электроном образует ковалентную связь с атомом кислорода одного тетраэдра $[\text{PO}_4]$ и одновременно способен образовать химическую связь с атомом кислорода другого тетраэдра $[\text{PO}_4]$. Такая связь между двумя электроотрицательными атомами, которая осуществляется через атом водорода, называется водородной связью.

Поскольку ион водорода (протон) одновременно притягивается к двум атомам кислорода, он должен иметь два устойчивых положения равновесия на водородной связи: вблизи одного или другого атома кислорода, то есть его потенциальная энергия как функция расстояния должна описываться функцией с двумя минимумами. При локализации протона в одном из них водородная связь приобретает дипольный момент. Если при фазовом переходе дипольные моменты протонов упорядочиваются параллельно, то возникает сегнетоэлектрическое состояние, а если антипараллельно — то антисегнетоэлектрическое. Однако как в том, так и в другом случае смещение протонов водородных связей происходит в плоскости, перпендикулярной сегнетоэлектрической оси \mathbf{c} , вдоль которой в кристалле KDP возникает спонтанная поляризация. Это значит, что дипольные моменты водородных связей KDP не вносят непосредственного вклада в спонтанную поляризацию. Как показали исследования, переход протона из одного минимума в другой приводит к перераспределению внутренних полей в кристалле, в результате чего происходит смещение вдоль кристаллографической оси \mathbf{c} атомов калия и фосфора, дающих основной вклад в спонтанную поляризацию. Водородные связи, по-видимому, играют роль своеобразных спусковых крючков, инициирующих возникновение спонтанной поляризации.

Таким образом, при низких температурах в кристаллах группы KDP происходит связанный с упорядочением протонов на водородных связях структурный фазовый переход из тетрагональной в орторомбическую фазу: в KDP — сегнетоэлектрический при температуре $T_c = 123$ К, называемой точкой Кюри, с возникновением спонтанной поляризации вдоль оси \mathbf{c} и в ADP — антисегнетоэлектрический при температуре $T_N = 147$ К, называемой точкой Нееля, с антипараллельным упорядочением диполей в плоскости $\mathbf{a}-\mathbf{a}$, перпендикулярной оси \mathbf{c} .

В смешанных кристаллах $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ эти фазовые переходы подавляются в результате случайного замещения ионов K группами NH_4 . В результате в довольно широком интервале концентраций в таких кристаллах из-за конкуренции сегнетоэлектрического и антисегнетоэлектрического упорядочения возникает фаза дипольного стекла. Часто такие стекла называют протонными стеклами, так как в этих кристаллах электрические диполи возникают при смещении протонов вдоль линии водородных связей. В состоянии протонного стекла не происходит упорядочения системы случайно расположенных диполей в жесткой изотропной матрице, система не обладает поляризацией, но это состояние не является и параполяризованным: каждый диполь помнит свою первоначальную ориентацию неопределенно долго.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$

На основе исследований диэлектрических и поляризационных свойств, а также структурных исследований (рассеяние рентгеновских лучей и рассеяние нейтронов) монокристаллов твердых растворов $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ построена фазовая диаграмма $T-x$, где T — температура фазового перехода, а x — концентрация аммония NH_4 (рис. 1). На фазовой

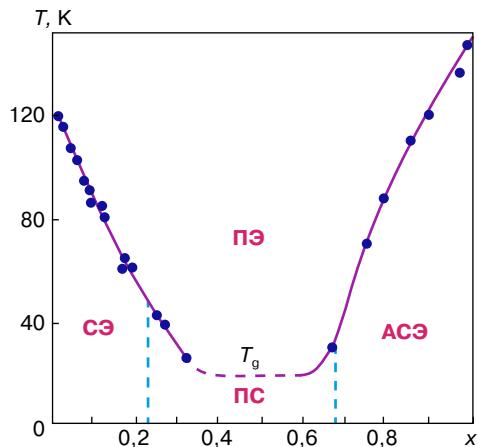


Рис. 1. T - x фазовая диаграмма системы $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$

диаграмме имеется высокотемпературная параэлектрическая (ПЭ) область; область составов с сегнетоэлектрическим упорядочением (СЭ) при концентрациях аммония $x \leq 0,22$ и область составов с антисегнетоэлектрическим упорядочением (АСЭ) при $x \geq 0,67$. При промежуточных концентрациях NH_4 , то есть в интервале $0,22 \leq x \leq 0,67$, наблюдаются аномалии физических свойств, появление которых связывается с замораживанием дипольных моментов при переходе в фазу протонного стекла (ПС). Структурные исследования составов с промежуточными концентрациями аммония обнаружили ближний порядок в расположении атомов при низких температурах. Границы между СЭ-, ПЭ- и АСЭ-областями на фазовой диаграмме не резкие, а представляют собой некоторые концентрационные области, в пределах которых существуют ПЭ-, СЭ- и ПС-фазы (левая граница стекольных составов) и ПЭ-, ПС- и АСЭ-фазы (правая граница стекольных составов).

ДИСПЕРСИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Одним из наиболее простых критериев перехода системы в состояние дипольного стекла является специфическая зависимость от частоты (то есть дисперсия) действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей комплексной диэлектрической проницаемости в окрестности температуры перехода в фазу стекла. При промежуточных концентрациях переход из ПЭ-фазы в замороженное состояние протонного стекла сопровождается максимумами на температурных зависимостях ϵ' и ϵ'' (рис. 2). Видно, что для различных стекольных составов зависимости $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ обладают общими закономерностями: с повышением частоты от 0,1 Гц до 1,3 МГц диэлектрические аномалии смещаются к более высоким температурам.

За температуру перехода в состояние стекла T_g обычно принимают температуру, соответствующую пику $\epsilon''(T)$. Тогда нетрудно убедиться, что T_g зависит от частоты, на которой проводились измерения, то есть переход в состояние стекла является динамическим переходом. Поскольку релаксационный пик ϵ'' наблюдается в том случае, если выполняется условие

$$2\pi f\tau = 1, \quad (1)$$

где f – измерительная частота, τ – время релаксации системы к равновесию, то для каждой из температур T_g можно найти соответствующее ей время релаксации τ .

Анализ взаимосвязи между температурой T_g и временем релаксации τ показывает, что температурная

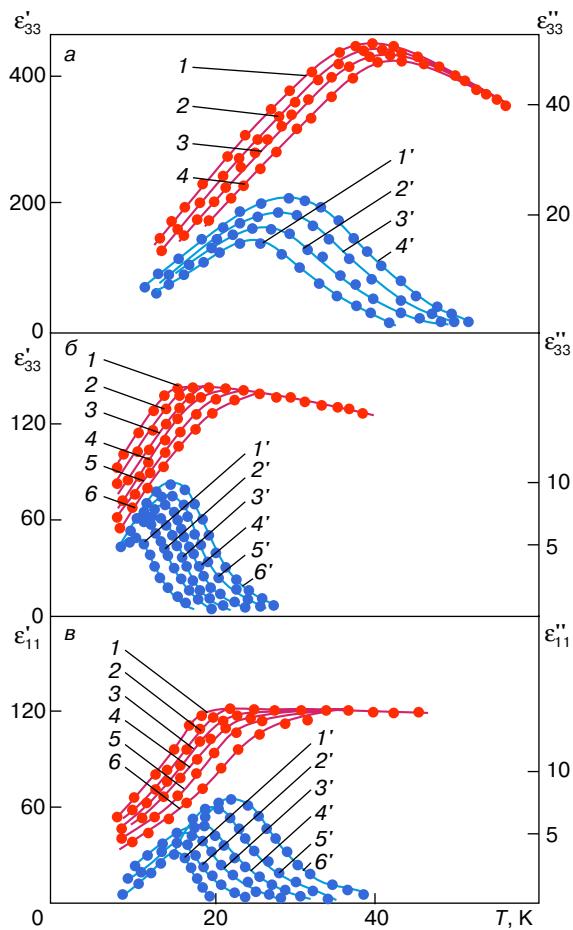


Рис. 2. Температурные зависимости ϵ' (красные кружки) и ϵ'' (синие кружки) для составов $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ с концентрацией $x = 0,24$ (а), $0,32$ (б) и $0,67$ (в) на различных частотах: 0,1 Гц (1, 1'), 1 Гц (2, 2'), 75 Гц (3, 3'), 1 кГц (4, 4'), 50 кГц (5, 5') и 1,3 МГц (6, 6')

зависимость τ достаточно хорошо описывается эмпирическим соотношением Фогеля–Фулчера

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{U}{k(T - T_0)} \right], \quad (2)$$

где τ_0 – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры, U – высота энергетического барьера, k – постоянная Больцмана, T_0 – температура перехода в состояние стекла при $f = 0$ (статический случай). Для экспериментальных кривых, показанных на рис. 2, оценки дали значения $\tau_0 = 10^{-14}–10^{-12}$ с, $U = 0,07–0,015$ эВ и $T_0 = 0,5–10$ К. Значит, состояние протонного стекла в этих кристаллах возникает при очень низких температурах.

Если уравнение (1) остается справедливым для температур, близких к T_0 , то оно предсказывает, что время релаксации τ будет примерно равно одному году при температуре выше T_0 всего на 5 К, а при дальнейшем понижении температуры и приближении к T_0 оно быстро достигает сотен лет! Столь большие времена препятствуют прямым измерениям τ и вообще любым равновесным измерениям вблизи T_0 и в фазе протонного стекла.

Так как состояние стекла характеризуется чрезвычайно большими временами релаксации, измерить которые вблизи T_0 практически невозможно, то вопрос о том, заканчивается ли вообще релаксация в случае неограниченной системы, является чисто теоретическим. Поэтому основная цель физики стекольного состояния заключается в выяснении природы кинетических свойств стекол.

СПЕКТР ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ

Релаксационное поведение стекольных систем является очень специфическим. Наряду с неограниченно большими временами релаксации τ система имеет и большой набор конечных времен релаксации, то есть широкий спектр времен релаксации.

Для наглядности наблюдения изменений в спектре времен релаксации при воздействии температуры, электрического поля или изменения концентрации дефектов дисперсию диэлектрической проницаемости часто представляют на комплексной плоскости в виде графика зависимости ϵ' от ϵ'' , который называют диаграммой Коула–Коула. Такие диаграммы для кристалла $K_{0,33}(NH_4)_{0,67}H_2PO_4$ при различных температурах показаны на рис. 3.

Для описания зависимости ϵ' от ϵ'' используется эмпирическое уравнение К. Коула и Р. Коула, которое записывается следующим образом:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\bar{\epsilon}'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 - (i\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (3)$$

где ϵ_0 и ϵ_∞ – диэлектрические проницаемости для частот $\omega \rightarrow 0$ и $\omega \rightarrow \infty$ соответственно, τ – время релаксации, α – параметр, учитывающий распределение времен релаксации.

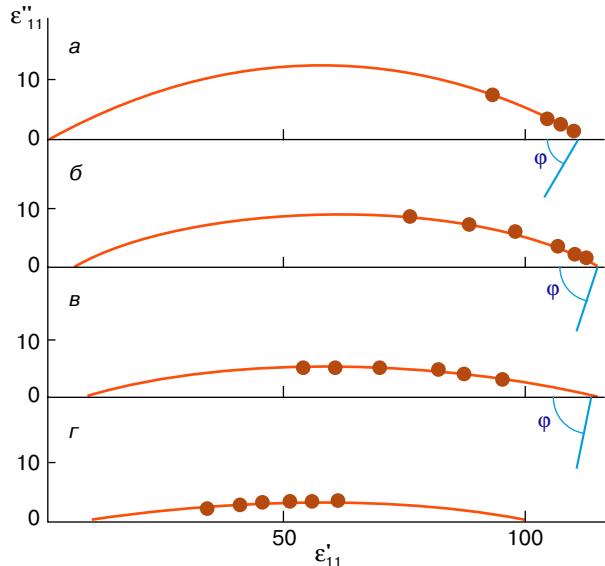


Рис. 3. Диаграммы Коула–Коула для кристалла $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ с $x = 0,67$ при различных температурах: 25 (а), 20 (б), 15 (в) и 10 К (г)

Параметр α изменяется от 0 до 1, его можно найти из экспериментальных данных. Уравнение (3) на плоскости $\epsilon' - \epsilon''$ описывает полуокружность, радиус которой определяется выражением

$$R = 0,5 \cos^{-1} \frac{\pi\alpha}{2}, \quad (4)$$

а центр которой смешен вниз по оси ϵ'' на $0,5 \operatorname{tg}(\pi\alpha/2)$. В случае $\alpha = 0$ центр окружности не смещается и $R = 0,5$, то есть все релаксаторы системы имеют одно время релаксации τ . Если же в системе имеются два типа релаксаторов с разными временами τ_1 и τ_2 , то на диаграмме Коула–Коула появляются две полуокружности с центрами на оси ϵ' . В тех случаях, когда число релаксирующих частиц с различными τ становится очень большим, центр полуокружности смещается вниз, α возрастает и диаграмма Коула–Коула приобретает вид дуги полуокружности.

Отсюда видно, что параметр α определяется углом ϕ между осью ϵ' и радиусом окружности R и связан с ним соотношением

$$\alpha = \frac{2\phi}{\pi}. \quad (5)$$

Хотя параметр α отражает изменения, происходящие в системе, он не имеет определенного молекулярного обоснования и является эмпирическим.

На рис. 3 явно видно, что параметр распределения α увеличивается при понижении температуры и приближении к переходу в состояние протонного стекла. Это означает, что при понижении температуры диаграмма Коула–Коула становится настолько плоской, что она уже не может удовлетворительно

описываться уравнением (3). Диэлектрические данные, таким образом, свидетельствуют о том, что происходит очень сильное замедление релаксационных процессов при низких температурах, близких к T_g .

НЕОБРАТИМОСТЬ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Необратимость поляризации P обычно наблюдается во всех дипольных стеклах вблизи T_g и ниже этой температуры. Проявляется этот эффект в том, что величина поляризации образца ниже T_g зависит от его предыстории: охлаждался ли образец до некоторой температуры $T < T_g$ в приложенном электрическом поле или поле включалось после того, как образец был охлажден без поля до той же самой температуры. Величина поляризации P в этих двух случаях будет совершенно разной.

Типичный пример температурных зависимостей P для разных режимов показан на рис. 4 для протонного стекла $K_{0.76}(NH_4)_{0.24}H_2PO_4$. Измерения P в случае, когда постоянное электрическое поле $E = 1 \text{ кВ/см}$ было приложено при некоторой температуре выше T_g , а затем образец охлаждался в этом поле с небольшой скоростью dT/dt , показывают, что P возрастает по мере понижения температуры по закону Кюри–Вейсса

$$\epsilon \sim \frac{P}{E} \sim \frac{C_w}{T - T_0}, \quad (6)$$

где C_w – постоянная Кюри–Вейсса, T_0 – температура перехода в состояние стекла.

Поляризация P будет изменяться до тех пор, пока времена релаксации невзаимодействующих дипольных моментов не станут сравнимыми с характерным временем эксперимента, которое определяется скоростью изменения температуры dT/dt (кривая 1). Ниже температуры замерзания T_g поляризация системы при понижении температуры не изменяется. Если теперь поле выключить и начать повышать температуру, то P остается неизменной вплоть до T_g , а при дальнейшем нагревании происходят разупорядочение дипольных моментов и уменьшение P по той же кривой, что и при охлаждении.

Возможен и другой режим измерения: образец охлаждается в нулевом поле до $T < T_g$, затем включается поле E и измерения P проводятся при нагревании. В этом случае P увеличивается с ростом температуры (кривая 2), а кривая $P(T)$ выходит на закон Кюри–Вейсса лишь при $T \geq T_g$.

Таким образом, хотя температура T_0 истинного (статического) фазового перехода близка к нулю, в режиме квазистатических или низкочастотных измерений появляется температура T_g , ниже которой характеристики системы определяются предысторией. Кривые типа приведенных на рис. 4 довольно часто встречаются для материалов со стеклоподобным поведением. Поэтому можно считать, что нео-

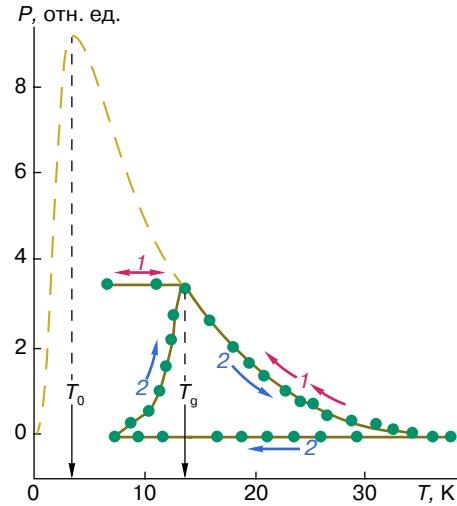


Рис. 4. Температурные зависимости поляризации P для кристалла $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ с $x = 0,24$ при различных режимах измерения: 1 – образец охлажден под полем, 2 – образец охлажден при отсутствии поля, затем к нему приложено электрическое поле и произведен нагрев

братимость поляризации является одним из главных критериев перехода системы в состояние дипольного стекла.

ПАРАМЕТР ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В СОСТОЯНИЕ СТЕКЛА

В настоящее время нет теории, которая описывала бы переход в фазу дипольного стекла. Поэтому для обсуждения экспериментальных результатов часто используют аналогии с результатами, полученными для спиновых стекол. Первая попытка построить теорию спиновых стекол была сделана С. Эдвардсом и П. Андерсоном в 1975 году. Они предположили, что с понижением температуры происходит переход в состояние со случайно распределенным молекулярным полем, однозначно определяющим ориентацию каждого спина (в нашем случае каждого диполя), и предложили характеризовать переход в фазу стекла специальным параметром, который получил название параметра порядка Эдвардса–Андерсона и который представляет собой величину

$$q = \langle\langle p^2 \rangle\rangle_k,$$

где p – локальный дипольный момент, $\langle\rangle_t$ – усреднение по термическим флуктуациям, а $\langle\rangle_k$ – конфигурационное усреднение, то есть усреднение по случайному распределению диполей.

Утверждение, что ниже T_g величина $q \neq 0$ означает, что данная хаотическая система очень жесткая (замороженная) благодаря диполь–дипольному взаимодействию. Изучение поведения параметра q в окрестности T_g позволяет делать выводы о

применимости той или иной модели к конкретной стекольной системе. Однако при экспериментальном определении параметра q возникают вполне понятные трудности, обусловленные необходимостью проведения очень долгих по времени измерений.

Температурные зависимости q , построенные с использованием данных диэлектрических измерений на разных частотах для кристалла с содержанием аммония $x = 0,67$, показаны на рис. 5. Поскольку переход в состояние дипольного стекла является динамическим, то измерительная частота должна сильно влиять на поведение параметра q и поэтому в интервале температур 20–35 К наблюдается сильная дисперсия q . Однако общий характер поведения кривых $q(T)$ остается одинаковым на всех частотах, при изменении частоты кривые лишь смещаются по шкале температур параллельно самим себе. Можно полагать, что такой вид кривой сохранится и в предельном случае, когда частота будет стремиться к нулю, то есть в статическом случае.

Временная зависимость параметра порядка (релаксация) описывается выражением типа растянутой экспоненты (так называемый закон Колърауша)

$$q(t) = q_0 \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^n\right], \quad (7)$$

где $0 < n < 1$, q_0 – предэкспоненциальный множитель, t – время, τ – время релаксации.

Релаксация по закону Колърауша свидетельствует о том, что система обладает широким спектром времен релаксации τ и что различные процессы релаксации происходят одновременно и независимо. Зависимость, подобную (7), обычно объясняют наличием в структурном стекле иерархии состояний, при которой для перехода из одного состояния в другое системе необходимо преодолеть определенную последовательность промежуточных потенциальных барьеров.

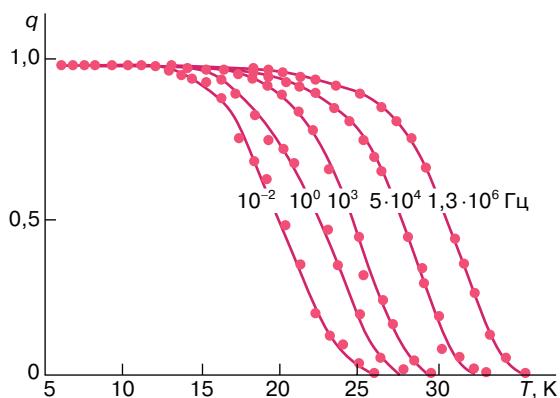


Рис. 5. Температурные зависимости параметра Эдвардса-Андерсона для кристалла $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ с $x = 0,67$ на различных частотах (цифры на кривых)

ГРИДНЕВ С.А. ДИПОЛЬНЫЕ СТЕКЛА

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные в статье экспериментальные результаты, идеи и представления о сущности физических процессов, происходящих в новом классе неупорядоченных твердых тел – дипольных стеклах, ни в коей мере не претендуют на полноту освещения всех проблем, связанных с критериями возникновения и особенностями проявления стеклоподобного состояния в диэлектрических материалах с коллективным параллельным или антипараллельным упорядочением электрических диполей. Некоторые вопросы в науке о дипольных стеклах остаются открытыми. Более того, поскольку невозможно в реальном масштабе времени измерить равновесные (статические) свойства стеклоподобной системы вблизи температуры замораживания, то даже проблема самой возможности существования истинного равновесного фазового перехода в состояние дипольного стекла в системах с диполь-дипольным взаимодействием еще не решена. В настоящее время пройден лишь некоторый этап, в результате которого возникла картина дипольного стекла как принципиально нового неупорядоченного физического состояния, ждающего своих исследователей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Золотухин И.В. Аморфные металлические материалы // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 4. С. 73–78.
2. Гинзбург С.Л. Необратимые явления в спиновых стеклах. М.: Наука, 1989.
3. Вугмайстер Б.Е., Глинчук М.Д. Кооперативные явления в кристаллах с нецентральными ионами – дипольное стекло и сегнетоэлектричество // Успехи физ. наук. 1985. Т. 146, № 3. С. 459–491.
4. Исупов В.А. Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом и дипольные стекла // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54, № 6. С. 1131–1134.
5. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986.
6. Шульц М.М. Стекло: Структура, свойства, применение // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 3. С. 49–55.
7. Гриднев С.А. Электрические кристаллы // Там же. № 6. С. 99–105.
8. Гриднев С.А., Коротков Л.Н., Шувалов Л.А., Федосюк Р.М. Диэлектрическая релаксация в смешанных кристаллах дигидрофосфата калия-аммония // Кристаллография. 1994. Т. 39, вып. 1. С. 102–105.

* * *

Станислав Александрович Гриднев, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твердого тела физико-технического факультета Воронежского государственного технического университета. Область научных интересов: сегнетоэлектрики, сегнетоэластики, дипольные стекла, высокотемпературные сверхпроводники. Автор более 200 статей и обзоров, 21 изобретения.