

снимает вырождение по азимутальному углу φ . Если, как это обычно бывает, γ_k имеет большую составляющую, не зависящую от вектора k , то малыми параметрами $k\gamma_k''/\gamma_k$ и $k^2\gamma_k''/\gamma_k$ следует пренебречь; в этом случае $\varphi=0$ и $\varphi=\pi$.

Кроме того, из выражения (7) видно, что должны наблюдаться затухающие колебания, частота которых оказывается при малых q линейной по q . Такие колебания можно обнаружить по соответствующей линии поглощения в высокочастотной области ($10^4 \div 10^5$ Гц).

Л и т е р а т у р а

- [1] *Моносо* Я. А. Нелинейный ферромагнитный резонанс. М.: Наука, 1971. 376 с.
[2] *Ахиезер* А. И., *Барьяхтар* В. Г., *Пелетминский* С. В. Спиновые волны. М.: Наука, 1967. 368 с.

Физико-технический институт
низких температур
АН УССР
Харьков

Поступило в Редакцию
18 августа 1987 г.

УДК 537.228.3

Физика твердого тела, том 30, в. 2, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 2, 1988

О ВОЗМОЖНОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ НЕСОРАЗМЕРНОЙ ФАЗЫ, ИНДУЦИРОВАННОЙ НЕЦЕНТРАЛЬНОЙ ПРИМЕСЬЮ ЛИТИЯ В КРИСТАЛЛЕ ТАНТАЛАТА КАЛИЯ

В. С. Вихнин, Е. Г. Надолинская, А. В. Шильников, Н. К. Юшин

Экспериментальные [1, 2] и теоретические [3-6] исследования реальных кристаллов с несоизмерными фазами (НСФ) указывают на важную роль дефектов решетки в формировании их свойств. При этом возможна ситуация, когда дефекты индуцируют НСФ [4].

Виртуальный сегнетоэлектрик танталат калия (KTaO_3) с нецентральной примесью лития (Li^+) является модельной системой для изучения влияния дефектов с внутренними степенями свободы (в случае нецентрального Li^+ — это реориентирующиеся дипольный и квадрупольный моменты) на свойства кристаллов с мягкими модами.

Результаты [7-10] указывают на то, что в $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ при концентрации примеси $\text{Li}^+ x \geq 0.04$ реализуется сегнетоэлектрическое упорядочение, в то время как при меньших концентрациях дальний порядок отсутствует и система имеет свойства, близкие к свойствам псевдоспиновых стекол. Важную роль в выяснении природы низкотемпературной фазы сыграли измерения диэлектрической проницаемости на инфранизких частотах [9, 10] — более низких, чем характерные частоты реориентации нецентральной примеси.

Настоящая работа посвящена исследованию характерных особенностей поведения диэлектрической проницаемости $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ на инфранизких частотах. Показано, что наряду с сегнетоэлектрическим упорядочением в общем случае возможна реализация НСФ, индуцированной примесями Li^+ . Обсуждается механизм такого индуцирования НСФ.

Измерения проводились на низких и инфранизких частотах ($10^3 \div 10^{-1}$ Гц) в ультраслабых полях ($E=0.1$ В·см⁻¹). Методы подготовки образцов к измерениям (нанесение электродов, отжиг), их термостатирование и термометрирование не отличались от описанных в [9, 10].

Экспериментальные результаты для образца с $x=0.08$ показаны на рис. 1. Важной особенностью температурной зависимости действительной

части диэлектрической проницаемости ϵ' (рис. 1, I) является существование трех пиков (при температурах $T_3 \approx 95$, $T_2 \approx 92.5$ и $T_1 \approx 91$ K). При этом не равная нулю спонтанная поляризация образца возникает лишь при $T < T_2$ (рис. 1, II). Кроме того, в точке T_1 в пределах ошибки измерения в зависимости $P_S(T)$ не проявляется никаких особенностей. Отметим, что для $T < T_2$ зависимость поляризации от температуры достаточно хорошо описывается законом $P_S \sim (T' - T)^{1/2}$, где $T_2 < T' < T_3$ ($T' \approx 94$ K [9, 10]), что согласуется с первородным характером перехода при T_2 .

Второй характерной особенностью поведения ϵ' является специфический гистерезис ϵ' с эффектом памяти, который проявляется при $T_2 < T < T_3$, аналогичный наблюдающемуся в сегнетоэлектриках с НСФ [11-13]. Зависимость $\epsilon'(T)$ при изменении направления температурного хода показана штриховыми стрелками на рис. 1, I и соответствует обычно наблюдаемой в НСФ [2]. Подобный гистерезис с эффектом памяти часто исполь-

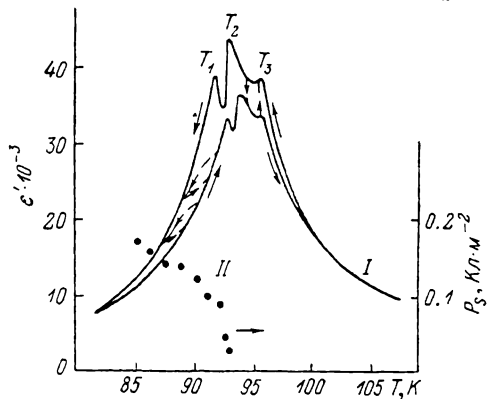


Рис. 1.

I — температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' , измеренной на частоте 0.1 Гц, для образца с $x=0.08$. Стрелками указаны направления температурного хода при измерениях. II — температурная зависимость спонтанной поляризации $P_S(T)$, измеренной по петлям диэлектрического гистерезиса [9, 10].

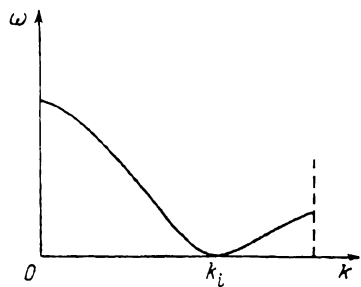


Рис. 2. Дисперсионная диаграмма, иллюстрирующая появление НСФ при $\delta^* \neq 0$.

зуется для идентификации НСФ [11-13] и качественно отличается от гистерезиса в обычной сегнетоэлектрической фазе, который наблюдается в нашем случае при $T < T_1$ (рис. 1, I). Эти особенности позволяют предположить, что при $T_2 < T < T_3$ в $K_{0.92}Li_{0.08}TaO_3$ реализуется НСФ, причем температуру T_3 можно отождествить с температурой фазового перехода II рода в НСФ $T_3 \equiv T_i$, а температуру T_2 — с температурой фазового перехода I рода на НСФ в полярную сегнетоэлектрическую фазу $T_2 \equiv T_{lock-in}$.

Выяснение природы низкотемпературного пика при T_1 требует дополнительных критических экспериментов. Отметим, что с ростом концентрации примеси лития пик ϵ' при T_1 исчезает. Кроме того, если для неполяризованного образца пик при T_1 проявляется только при измерениях на инфранизких частотах, то в предварительно поляризованных образцах четкий пик при T_1 наблюдается во всем исследованном интервале частот [7, 9, 10].

Наблюдаемая структура зависимости $\epsilon'(T)$, состоящая из трех пиков, проявляется лишь на инфранизких частотах, что связано с весьма малой скоростью реориентаций нецентрального иона Li^+ в $KTaO_3$ в исследованной области температур.

Рассмотрим один из возможных механизмов индуцирования НСФ нецентральными ионами в кристаллах с мягкой поперечной оптической модой. Таким механизмом, в частности, может являться взаимодействие реориентирующегося квадрупольного момента центра, связанного со смещением в нецентральную позицию, с градиентом параметра порядка. Так как в рассматриваемом случае локальное электрическое поле пропор-

дионально параметру порядка — поляризации P , то гамильтониан взаимодействия дефекта с мягкой матрицей может быть записан в виде

$$\mathcal{H} = b\hat{\sigma}_z \frac{dP}{dx}, \quad (1)$$

где $\frac{1}{2}\hat{\sigma}_z$ — оператор псевдоспина (для простоты мы рассматриваем случай псевдоспина $s=1/2$). Для промежутков времени $t > \tau_{\text{hop}}$, где τ_{hop} — время реориентации нецентрального иона между положениями с различным квадрупольным моментом, представляется возможным заменить в (1) оператор $\hat{\sigma}_z$ его средним значением

$$\langle \hat{\sigma}_z \rangle = -\text{th} \left[b \left(\frac{dP}{dx} \right) / kT \right]. \quad (2)$$

В высокотемпературном приближении ($b \frac{dP}{dx} < kT$) и для достаточно длиннопериодической волны параметра порядка ($k_i \langle r \rangle < 1$, k_i — волновое число, $\langle r \rangle$ — среднее расстояние между примесями) вклад подобных реориентирующихся квадрупольных дефектов в свободную энергию кристалла будет иметь вид

$$\delta \mathcal{F} = -nb^2 (kT)^{-1} \left(\frac{dP}{dx} \right)^2. \quad (3)$$

Видно, что правая часть (3) имеет ту же структуру, что и член в разложении Ландау свободной энергии идеального кристалла $\delta \left(\frac{dP}{dx} \right)^2$ описывающий дисперсию мягкой моды. Таким образом, в реальном кристалле с нецентральными примесями параметр δ оказывается перенормированным

$$\delta^* = \delta - \frac{nb^2}{kT}. \quad (4)$$

Если $\delta^* < 0$ при $\delta > 0$, то рассматриваемые реориентирующиеся квадрупольные дефекты индуцируют НСФ. Действительно, в этом случае мягкая поперечная оптическая мода будет иметь минимальную частоту при критическом волновом числе $k_i \neq 0$ (рис. 2).

Оценки показывают, что в случае образца с $x=0.08$ неравенство $\delta^* < 0$ может выполняться при $Ze\Omega^{-1} \approx 5$ эВ (Ze — эффективный заряд активных ионов, Ω — объем элементарной ячейки). Такое значение константы дефект-решеточного взаимодействия является типичным для электронных дефектов в твердых телах [14]. Является ли такое значение приемлемым для случая Li^+ ? Если бы примесь Li^+ находилась в узле, то следовало бы ожидать, что соответствующее значение константы было бы порядка $\hbar\omega_D$, где ω_D — частота Дебая, что существенно ниже необходимой величины. Однако ситуация качественно изменяется в случае нецентрального положения Li^+ . Действительно, нецентральный ион лития в танталате калия является электронным дефектом, так как существование нецентральности здесь является результатом электрон-колебательного смешивания основного четного и возбужденного нечетного электронных состояний в условиях псевдоэффекта Яна—Теллера [15]. Здесь равновесному смещению иона из узла сопутствует «подмешивание» к основному состоянию электронной волновой функции возбужденного состояния. В результате возникающее основное состояние существенно увеличивает свое взаимодействие с решеткой вследствие вклада электрон-колебательного взаимодействия. Заметим, что значение констант дефект-решеточного взаимодействия нецентральных ионов величиной порядка нескольких эВ наблюдались в [16]. Можно сделать вывод, что обсуждаемый механизм индуцирования НСФ может иметь место в рассматриваемом случае при обычно реализуемом [16] параметре взаимодействия нецентрального иона с решеткой.

Таким образом, возможность индуцирования нецентральными ионами Li^+ несоразмерной фазы в KTaO_3 , на что указывают экспериментальные

данные по диэлектрическим свойствам, является достаточно обоснованной. Однако для окончательного вывода о существовании НСФ в данной системе необходимо использование прямых методов исследования структуры реальных кристаллов, а именно, изучение рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей.

В заключение авторы выражают благодарность П. П. Сырникову за выращивание кристаллов и Б. А. Струкову за полезное обсуждение.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Hatanoto K., Ema K., Hirotsu S.* *Ferroelectrics*, 1981, vol. 36, N 1/4, p. 343.
- [2] *Unruh H. G.* *J. Phys.*, 1983, vol. C16, N 13, p. 3245.
- [3] *Lee P. A., Rice T. M.* *Phys. Rev.*, 1979, vol. 19, N 9, p. 3970—3980.
- [4] *Вихнин В. С.* Кристаллография, 1986, т. 31, № 4, с. 635—638.
- [5] *Вихнин В. С.* ФТТ, 1986, т. 28, № 7, с. 2186—2189; Изв. АН СССР, сер. физ., 1986, т. 50, № 2, с. 340—343.
- [6] *Лебедев Н. И., Леванюк А. П., Сизов А. С.* ЖЭТФ, 1987, т. 92, № 2, с. 248—257.
- [7] *Смоленский Г. А., Сотников А. В., Сырников П. П., Юшин Н. К.* Письма ЖЭТФ, 1983, т. 37, № 1, с. 30—33; Изв. АН СССР, сер. физ., 1983, т. 47, № 3, с. 603—606; Изв. АН СССР, сер. физ., 1985, т. 49, № 2, с. 247—250.
- [8] *Andrews S. R.* *J. Phys.*, 1985, vol. C18, N 7, p. 1357—1376.
- [9] *Надолинская Е. Г., Смоленский Г. А., Шильников А. В., Юшин Н. К.* ФТТ, 1985, т. 27, № 11, с. 3315—3318; ФТТ, 1986, т. 28, № 8, с. 2281—2284.
- [10] *Smolensky G. A., Nadolinskaya E. G., Yushin N. K., Shil'nikov A. V.* *Ferroelectrics*, 1986, vol. 69, N 3/4, p. 275—282.
- [11] *Струков Б. А., Уесу И., Арутюнова В.* Письма ЖЭТФ, 1983, т. 35, № 7, с. 424—427.
- [12] *Леманов В. В., Бржезина Б., Есаян С. Х., Караев А. Д.* ФТТ, 1984, т. 26, № 5, с. 1331—1333.
- [13] *Mashiyama H., Unruh H. G.* *J. Phys.*, 1983, vol. C16, N 16, p. 5009.
- [14] *Вихнин В. С., Зарицкий И. М., Кончиц А. А., Круликовский Б. К.* ФТТ, 1975, т. 17, № 12, с. 3609—3613; *Вихнин В. С., Зарицкий И. М., Кончиц А. А.* ФТТ, 1980, т. 22, № 5, с. 1336—1339.
- [15] *Берсукер И. Б., Полингер В. З.* Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М.: Наука, 1983, 336 с.; *Дейген М. Ф., Глинчук М. Д.* УФН, 1974, т. 114, № 2, с. 185—211; *Берсукер Г. И.* В кн.: Всесоюзная конференция по сегнетоэлектричеству. Тезисы докладов, Киев, изд. КПИ, 1986, с. 157.
- [16] *Вихнин В. С., Сочава Л. С., Толпаров Ю. Н.* ФТТ, 1978, т. 20, № 8, с. 2412—2419; ФТТ, 1984, т. 26, № 9, с. 2661—2668.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
20 августа 1987 г.

УДК 535.5511

Физика твердого тела, том 30, в. 2, 1988
Solid State Physics, vol. 30, N 2, 1988

АКУСТООПТИЧЕСКИЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$

К. С. Александров, С. И. Бурков, А. В. Замков,
А. Холов, С. Х. Хафизов, Л. А. Шабанова, П. В. Клецов

К кристаллам со структурой шеелита (точечная группа симметрии $4/m$) в последние годы проявился интерес, как к перспективным материалам для акустооптических устройств [^{1, 2}]. Однако до настоящего времени преимущественно исследовались лишь кристаллы $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ и RbMoO_4 данной структуры. В настоящей работе приводятся результаты исследования упругих и акустооптических свойств кристаллов $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ из ряда изоморфных соединений со структурой шеелита с целью определения степени изменения упругих и акустооптических свойств кристаллов данного ряда при замене структурных элементов.