УДК 539.2.537.226

Физика твердого тела, том 30, в. 4, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 4, 1988

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УПРУГИХ ДИПОЛЕЙ И ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ВИРТУАЛЬНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

М. Д. Глинчук, И. М. Смолянинов

Известно, что многие кооперативные свойства примесей в кристалле зависят от вида их взаимодействия, причем в структурно-неустойчивых решетках появляется ряд особенностей во взаимодействии примесей [1-4], которые могут приводить как к переходу в упорядоченное состояние, так и в состояние стекла.

В настоящей работе показано, что в «мягких» решетках в энергии взаимодействия упругих диполей появляются дальнодействующие вклады, которые могут приводить при определенных условиях к сегнетоэластическому упорядочению. Сделана оценка температуры такого фазового перехода и ее зависимости от концентрации упругих диполей.

Энергия взаимодействия упругих диполей с полем деформации решетки $u_{\alpha\beta}$ (α, $\beta=x$, y, z) имеет вид [5]

$$H_{\text{int}} = -\sum_{i,\alpha,\beta} \Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_i)\, u_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_i), \tag{1}$$

$\Omega_{\alpha\beta}$ — компоненты тензора упругого диполя в точке $\mathbf{r}_i$. Для нецентральной примеси, смещенной вдоль [100] в кубической решетке, тензор упругого диполя можно записать

$$\Omega_{\alpha\beta} = \Omega_1 T_{\alpha\beta}(1) + \Omega_2^{\gamma} T_{\alpha\beta}^{\gamma}(2), \tag{2}$$

где $\Omega_1 = (\Omega_{\parallel} + 2\Omega_{\perp})/\sqrt{3}$, $T_{\alpha\beta}(1) = \delta_{\alpha\beta}/\sqrt{3}$; $\Omega_2^{\gamma} = 2(\Omega_{\parallel} - \Omega_{\perp})/\sqrt{6}$, $T_{\alpha\beta}^{\gamma}(2) = (3l_\alpha l_\beta - \delta_{\alpha\beta})/\sqrt{6}$; $\Omega_{\gamma\gamma} = \Omega_{\parallel}$, $\Omega_{\alpha\alpha} = \Omega_{\perp}\alpha \neq \gamma$, $\Omega_{\parallel} > \Omega_{\perp}$; l — единичный вектор, направленный вдоль оси диполя. Первое слагаемое в (2) представляет дилатационную часть, второе слагаемое — квадрупольную часть, связанную с нецентральностью положения примеси. Используя (1) и (2), во втором порядке теории возмущения находим гамильтониан косвенного взаимодействия упругих диполей через акустические фононы

$$H_{\text{эф}}^{\text{ак}} = \sum_{i,j} \Big\{ \sum_{\beta} \Omega_2^{\alpha}(\mathbf{r}_i)\, \Omega_1(\mathbf{r}_j)\, T_{\beta\beta}^{\alpha}(2)\, V_1^{\beta\beta}(r_{ij}) + \sum_{\beta} \Omega_2^{\alpha}(\mathbf{r}_i)\, \Omega_2^{\alpha'}(\mathbf{r}_j)\, T_{\beta\beta}^{\alpha}(2)\, T_{\beta\beta}^{\alpha'}(2)\, V_2^{\beta\beta}(r_{ij}) - \sum_{\substack{\beta,\beta' \\ \beta\neq\beta'}} \Omega_2^{\alpha}(\mathbf{r}_i)\, \Omega_2^{\alpha'}(\mathbf{r}_j)\, T_{\beta\beta}^{\alpha}(2)\, T_{\beta'\beta'}^{\alpha'}(2)\, V_3^{\beta\beta'}(r_{ij}) \Big\}, \tag{3}$$

$$V_1^{\beta\beta}(r_{ij}) = \frac{1}{4\sqrt{3}\,\pi c_{11}} \left[\frac{1}{r_{ij}^3} - \frac{3\left(r_{ij}^{\beta}\right)^2}{r_{ij}^5} \right],$$

$$V_2^{\beta\beta}(r_{ij}) = \frac{1}{16\pi c_{11}} \left[\frac{1}{r_{ij}^3} + \frac{6\left(r_{ij}^{\beta}\right)^2}{r_{ij}^5} - \frac{15\left(r_{ij}^{\beta}\right)^4}{r_{ij}^7} \right],$$

$$V_3^{\beta\beta'}(r_{ij}) = \frac{1}{16\pi c_{11}} \left\{ \frac{1}{r_{ij}^3} - \frac{3\left[\left(r_{ij}^{\beta}\right)^2 + \left(r_{ij}^{\beta'}\right)^2\right]}{r_{ij}^5} + \frac{15\left(r_{ij}^{\beta}\right)^2\left(r_{ij}^{\beta'}\right)^2}{r_{ij}^7} \right\}.$$

Выражение (3) получено в приближении упругоизотропной среды $(c_{11} - c_{12})/2 = c_{44}$ (c_{11}, c_{12}, c_{44} — коэффициенты упругости для кубической решетки).

Упругие диполи могут взаимодействовать и с оптическими фононами через электрострикционную связь

$$u_{\alpha\beta} = q_{\alpha\beta\gamma\delta} P_\gamma P_\delta, \tag{4}$$

$q_{\alpha\beta\gamma\delta}$ — коэффициенты электрострикции ($q_{11} = q_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$, $q_{12} = q_{\alpha\alpha\beta\beta}$), P_γ — компоненты вектора поляризации. Для вычисления косвенного взаимодействия упругих диполей через «мягкие» оптические фононы с законом дисперсии $\omega_q^2 = \omega_0^2(T) + s^2 q^2$ ($\omega_0(T)$ — частота «мягкого» фонона) применялся метод температурных функций Грина. Используя выражения (1), (4), во втором порядке теории возмущения получаем

$$H_{\text{эф}}^{\text{оп}} = -kTG^2 \sum_{i,j} \Big\{ B(\mathbf{r}_i) B(\mathbf{r}_j) \sum_{\beta,\beta'} I_{\beta\beta'}(r_{ij}) + \sum_{\beta} A^\alpha(\mathbf{r}_i) B(\mathbf{r}_j) T_{\beta\beta}^\alpha(2) \sum_{\beta'} I_{\beta\beta}(r_{ij}) +$$
$$+ A^\alpha(\mathbf{r}_i) A^{\alpha'}(\mathbf{r}_j) \Big[\sum_{\beta} T_{\beta\beta}^\alpha(2) T_{\beta\beta}^{\alpha'}(2) I_{\beta\beta}(r_{ij}) + \sum_{\beta,\beta'} T_{\beta\beta}^\alpha(2) T_{\beta'\beta'}^{\alpha'}(2) I_{\beta\beta'}(r_{ij}) \Big] \Big\}, \tag{5}$$

G — эффективный заряд «мягкой» оптической ветви, $A^\alpha(\mathbf{r}_i) = (q_{11} - q_{12}) \Omega_2^\alpha(\mathbf{r}_i)$, $B(\mathbf{r}_i) = (q_{11} + 2q_{12}) \Omega_1(\mathbf{r}_i)/\sqrt{3}$. Аналитический вид членов выражения (5) от r_{ij} зависит от температурного интервала:

а) высокие температуры $T \geqslant T_{\text{Д}}/2$ ($T_{\text{Д}}$ — температура Дебая)

$$\left.\begin{aligned}
&\sum_{\beta,\beta'} I_{\beta\beta'}(r_{ij}) = \frac{1}{(2\pi\omega_0^2)^2} [3C^2(r_{ij}) + 6D^2(r_{ij})],\\
&\sum_{\beta'} I_{\beta\beta'}(r_{ij}) = \frac{3\left(x_{ij}^\beta\right)^2}{(2\pi\omega_0^2)^2} [2C(r_{ij}) D(r_{ij}) + D^2(r_{ij})],\\
&I_{\beta\beta}(r_{ij}) = \frac{1}{(2\pi\omega_0^2)^2} \left\{ C(r_{ij}) - \left[1 - 3\left(x_{ij}^\beta\right)^2\right] D(r_{ij}) \right\}^2,\\
&\underset{\beta\neq\beta'}{I_{\beta\beta'}}(r_{ij}) = \frac{9\left(x_{ij}^\beta\right)^2 \left(x_{ij}^{\beta'}\right)^2}{(2\pi\omega_0^2)^2} D^2(r_{ij});
\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

в (6) введены обозначения $x_{ij}^\beta = r_{ij}^\beta / r_{ij}$, $r_c = s/\omega_0$ — радиус корреляции решетки,

$$C(r_{ij}) = 2\exp(-r_{ij}/r_c)/(3r_i^2 r_{ij}), \quad D(r_{ij}) = 1/r_{ij}^3 - \exp(-r_{ij}/r_c) \times$$
$$\times [1/r_{ij}^3 + 1/(r_c r_{ij}^2) + 1/(3r_c^2 r_{ij})];$$

б) низкие температуры $kT \leqslant \hbar\omega_0/2$ ($r_{ij} \leqslant r_c$)

$$\left.\begin{aligned}
&\sum_{\beta,\beta'} I_{\beta\beta'}(r_{ij}) = \frac{3\hbar}{16\pi^3 kTs^3} \left[\frac{1}{9r_{ij}^3} + \frac{(\pi r_c)}{r_{ij}^4} + \frac{4\ln(r_{ij}/r_c)}{3r_{ij}^3} \right],\\
&\sum_{\beta'} I_{\beta\beta'}(r_{ij}) = \frac{3\hbar\left(x_{ij}^\beta\right)^2}{32\pi^3 kTs^3} \left[\frac{(\pi r_c)}{r_{ij}^4} - \frac{4\ln(r_{ij}/r_c)}{3r_{ij}^3} \right],\\
&I_{\beta\beta}(r_{ij}) = \frac{\hbar}{32\pi^3 kTs^3} \left\{ \frac{2}{9r_{ij}^3} + \frac{8\left[1 - 3\left(x_{ij}^\beta\right)^2\right] \ln(r_{ij}/r_c)}{3r_{ij}^3} + \right.\\
&\qquad \left. + [1 - 3(x_{ij}^\beta)]^2 \left[\frac{(\pi r_c)}{r_{ij}^4} + \frac{4\ln(r_{ij}/r_c)}{3r_{ij}^3} \right] \right\},\\
&I_{\beta\beta'}(r_{ij}) = \frac{9\hbar\left(x_{ij}^\beta\right)^2 \left(x_{ij}^{\beta'}\right)^2}{32\pi^3 kTs^3} \left[\frac{(\pi r_c)}{r_{ij}^4} + \frac{4\ln(r_{ij}/r_c)}{3r_{ij}^3} \right].
\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

При $r_{ij} > r_c$ зависимость от r_{ij} в (7) имеет сложную аналитическую структуру и выражается через функции Бесселя, которые в предельном случае $r_{ij} \gg r_c$ содержит члены вида $\sim \exp(-r_{ij}/r_c)/(r_{ij}^{5/2} r_c^{1/2})$. Используя значения величин G, q_{11}, q_{12} для $KTaO_3$ [6], находим, что $H_{\text{эф}}^{\text{ак}} \sim H_{\text{эф}}^{\text{оп}}$. Для $nr_c^3 \gg 1$ (n — концентрация примесей) основной вклад в $H_{\text{эф}}^{\text{оп}}$ вносят знакопостоянные члены $\sim \exp(-2r_{ij}/r_c)/r_{ij}^2$, тогда как все слагаемые в $H_{\text{эф}}^{\text{ак}}$ знакопеременные и $H_{\text{эф}}^{\text{ак}} \sim 1/r_{ij}^3$. Легко видеть, что для обычных диэлектриков с нецентральными примесями (например, KCl : Li) $H_{\text{эф}}^{\text{ак}} \gg H_{\text{эф}}^{\text{оп}}$ и все аномалии физических величин, связанных с упругим взаимодействием, определяются $H_{\text{эф}}^{\text{ак}}$, а для «мягких» решеток обязателен учет $H_{\text{эф}}^{\text{оп}}$.

Оценим условия возникновения сегнетоэластического перехода. Для $nr_c^3 \gg 1$ и $T \geqslant T_{\text{д}}/2$ в (6) $C(r_{ij}) > D(r_{ij})$, что приводит к

$$H^{\text{оп}}_{\text{эф}} = -\sum_{i,j,\beta} V(r_{ij})\, \Omega^{\alpha}_{2}(\mathbf{r}_i)\, \Omega^{\alpha'}_{2}(\mathbf{r}_j)\, T^{\alpha}_{\beta\beta}(2)\, T^{\alpha'}_{\beta\beta}(2), \tag{8}$$

$$V(r_{ij}) = \{kT\,[G\,(q_{11} - q_{12})]^2/(54\pi^2 s^4)\} \exp(-2r_{ij}/r_c)/r_{ij}^2.$$

Используя (8), в приближении среднего поля ($z \gg 1$, $z = nr_i^3/2$ — среднее число соседей) получаем «смягчение» для $c_{11}-c_{12}$ при $T > T_c$ (T_c — температура сегнетоэластического перехода)

$$c_{11} - c_{12} = c_{11}(T = \infty) - c_{12}(T = \infty) - n(\Omega_{\parallel} - \Omega_{\perp})^2/3k(T - T_c). \tag{9}$$

Для $KTaO_3$ с концентрацией примесей Li $n \sim 10 \div 15$ % и $\Omega_{\parallel} - \Omega_{\perp} \sim$ $\sim 1 \div 5 \cdot 10^{-19}$ Дж, получаем $T_c \leqslant 100$ K, а концентрационная зависимость T_c имеет вид $T_c \sim n^{2/3}$. В [7, 8] наблюдалось «смягчение» упругих модулей $c_{11}-c_{12}$, при этом c_{44} практически не зависел от температуры, что может свидетельствовать о существовании сегнетоэластического перехода. Приведенное выше рассмотрение годится для $nr_c^3 \gg 1$ ($n \geqslant 10$ %), где справедливо приближение среднего поля. Вопрос о низкотемпературной фазе при $nr_c^3 \ll 1$ более сложный, так как $H^{\text{ак}}_{\text{эф}} \gg H^{\text{оп}}_{\text{эф}}$. Это должно приводить к состоянию ориентационного стекла, но присутствие в (3) членов типа «случайное поле деформации» значительно осложняет рассмотрение структуры низкотемпературной фазы.

Авторы благодарны В. С. Вихнину и Н. К. Юшину за обсуждение результатов.

Литература

[1] *Вугмейстер Б. Е., Глинчук М. Д.* УФН, 1985, т. 146, № 3, с. 459—491.
[2] *Вихнин В. С.* ФТТ, 1981, т. 23, № 8, с. 2370—2375.
[3] *Dugaev V. K., Litvinov V. J., Tovstyuk K. D.* Phys. Lett., 1982, vol. 92A, N 4, p. 186—188.
[4] *Ивлев М. П., Сахненко В. П.* ФТТ, 1986, т. 28, № 2, с. 632—634.
[5] *Лейбфрид Г., Бройер Н.* Точечные дефекты в металлах. М.: Мир, 1981. 439 с.
[6] *Uwe H., Sacudo J.* Phys. Rev. B, 1977, vol. 15, N 1, p. 337—345.
[7] *Höchli H. T., Weibel H. E., Rehwald W.* J. Phys. C, 1982, vol. 15, № 30, p. 6129—6140.
[8] *Смоленский Г. А., Сотников А. В., Сырников П. П., Юшин Н. К.* Изв. АН СССР, сер. физ., 1983, т. 47, № 3, с. 603—606.

Институт проблем материаловедения
АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
27 июля 1987 г.
В окончательной редакции
5 ноября 1987 г.

УДК 538.1

Физика твердого тела, том 30, в. 4, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 4, 1988

СУЩЕСТВОВАНИЕ МАГНИТОДИСТОРСИОННОЙ ФАЗЫ В ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКАХ

Б. Г. Вехтер

1. В кристаллах, обладающих ионной подрешеткой с вырожденным основным состоянием, с понижением температуры происходят фазовые переходы в упорядоченную фазу, где это вырождение снято. Если указанное вырождение крамерсово, то переход оказывается магнитным. Если вырождение некрамерсово, то поскольку оно может быть снято как магнитными, так и электростатическими воздействиями, возможны как маг-