1989 ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА Том 31, в. 4
1989 SOLID STATE PHYSICS Vol. 31, № 4

УДК 537.226.4

АНОМАЛИИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В ПИРОЭЛЕКТРИКАХ И НЕСОБСТВЕННЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ С ЗАРЯЖЕННЫМИ ДЕФЕКТАМИ

А. А. Исавердиев, А. П. Леванюк, А. С. Сигов

Теоретически исследовано влияние точечных заряженных дефектов на аномалии теплоемкости, коэффициента поглощения низкочастотного звука и интенсивности упругого и неупругого рассеяния света при структурных фазовых переходах в пироэлектриках и несобственных сегнетоэлектриках. Показано, что роль зарядов оказывается наиболее значительной в низкосимметричной фазе. В частности, при достаточно слабом экранировании зарядов возрастает «критический индекс» коэффициента поглощения звука и изменяется его частотная зависимость, а в спектре неупругого рассеяния света появляется характерный центральный пик нелоренцевской формы. Интенсивность упругого рассеяния света испытывает при переходе в низкосимметричную фазу скачок, величина которого может в 10^3 раз превышать интенсивность рассеяния Мандельштама—Бриллюэна.

1. Сейчас уже хорошо известно [1-4], что заряженные дефекты в ряде случаев вносят существенный вклад в аномалии различных физических свойств собственных сегнетоэлектриков вблизи точек фазовых переходов. Влияние заряженных дефектов оказывается наиболее сильным в случае собственных сегнетоэлектриков с одной осью спонтанной поляризации. В частности, в работе [1] показано, что точечные заряды приводят к таким же аномалиям термодинамических величин, как и дипольные дефекты большой силы. Еще более существенным оказывается вклад заряженных дефектов в упругое рассеяние света; этот вклад значительно превышает вклад дипольных дефектов [2, 4], играющих в собственных сегнетоэлектриках роль дефектов типа «случайное поле» [5]. Наличие заряженных дефектов приводит также к дисперсии диэлектрической проницаемости на низких (существенно ниже атомных) частотах [3]. Особенности влияния заряженных дефектов на упругое рассеяние света и низкочастотную дисперсию диэлектрической проницаемости связаны в конце концов с тем, что искажения параметра порядка, вносимые точечными зарядами, спадают по мере удаления от дефекта гораздо медленнее, чем в случае дефектов типа «случайное поле».

В настоящей работе показано, что упомянутая выше особенность заряженных дефектов сохраняется и при несегнетоэлектрических переходах в пироэлектриках, а также при фазовых переходах в несобственных сегнетоэлектриках. В результате заряженные дефекты и в этих случаях вызывают существенные аномалии. Особенно сильной оказывается аномалия упругого рассеяния света, можно говорить о «гигантском» скачке интенсивности рассеяния при переходе в низкосимметричную фазу.

Обсудим вначале причины аномалий. Рассмотрим несегнетоэлектрический фазовый переход в пироэлектрике. При этом в термодинамическом потенциале Ландау присутствует член вида $\Delta P\eta^2$ (P — поляризация вдоль полярной оси z, η — параметр порядка). Точечный заряд создает распределение поляризации $\Delta P(\mathbf{r}) \sim z/r^3$, т. е. фактически вызывает локальное изменение температуры фазового перехода T_C, распределенное в пространстве по тому же закону. Существенно, что в одной области пространства вблизи дефекта происходит повышение T_C, а в другой — понижение. Поэтому можно ожидать зарождения низкосимметричной фазы вблизи заряда уже при $T > T_C$. Если заряд не является специально малым, а среда — специально жесткой относительно неоднородных изменений η, то, как будет пояснено ниже, такое зарождение действительно имеет место. В этом случае заряд играет роль дефекта типа «случайное поле» и будет приводить к соответствующим аномалиям в высокосимметричной фазе.

Для низкосимметричной фазы, даже при отсутствии зарождения в высокосимметричной фазе, заряд вызывает крупномасштабную неоднородность параметра порядка $\Delta\eta(\mathbf{r}) \sim r^{-2}$, которая имеет большое сечение упругого рассеяния света. Можно ожидать поэтому сильного возрастания интенсивности упругого рассеяния света при переходе в низкосимметричную фазу. Наличие крупномасштабных неоднородностей параметра порядка приводит также к низкочастотной дисперсии обобщенной восприимчивости, отвечающей параметру порядка. В свою очередь это может проявиться в существенном изменении аномалии поглощения звука при $T < T_C$, а также в изменении формы линии Ландау—Плачека.

2. Рассмотрение условий зарождения низкосимметричной фазы при $T > T_C$ сводится к анализу уравнения типа уравнения Шредингера с потенциалом, отвечающим распределению локальной температуры перехода [6]. Плотность термодинамического потенциала в пироэлектрике с одним дефектом имеет вид

$$\varphi = 1/2\, A\eta^2 + 1/2\, D\,(\nabla\eta)^2 + R\Delta P\,(\mathbf{r})\,\eta^2 + 1/4\, B\eta^4, \tag{1}$$

где

$$\Delta P\,(\mathbf{r}) = e\varepsilon_{\parallel} z/4\pi\varepsilon_{\perp}\,[z^2 + (x^2 + y^2)\,\varepsilon_{\parallel}/\varepsilon_{\perp}]^{3/2}, \tag{2}$$

$\varepsilon_{\parallel} \equiv \varepsilon_{zz}$, $\varepsilon_{\perp} \equiv \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$ (здесь принято для простоты, что пироэлектрик обладает тетрагональной симметрией). Линейная часть уравнения Эйлера для плотности термодинамического потенциала (1) аналогична уравнению Шредингера

$$-D\Delta\eta + 2R\Delta P\,(\mathbf{r})\,\eta = -A\eta. \tag{3}$$

Зарождение начинается, когда наименьшее собственное значение «оператора Гамильтона» становится равным $-A$. В отличие от [6] связанное состояние для потенциала (2) возникает лишь при определенных условиях. Точно найти эти условия не представляется возможным. Для оценки потенциал в уравнении (3) можно заменить изотропным, $eR/(2\pi r^2)$. Как известно [7], связанные состояния в таком потенциале появляются при

$$eR/D > \pi/2. \tag{4}$$

Если $\varepsilon_{\parallel}$ и $\varepsilon_{\perp}$ одного порядка величины, то можно ожидать, что точное условие наличия связанного состояния в нашей задаче не слишком отличается от (4). Заметим также, что для потенциала r^{-2} наименьшая энергия связанного состояния равна $-\infty$ [7]. Применительно к нашей задаче это означает, что зарождение, если оно вообще имеет место, происходит уже вдали от T_C, причем размер зародыша порядка атомного («падение на центр»). В этом случае при $T > T_C$ заряженный дефект играет роль дефекта типа «случайное поле». Такие дефекты могут вызывать сильные аномалии различных физических величин [8, 9].

Если $T < T_C$, то заряженный дефект создает длинноволновые искажения параметра порядка, которые при $r_c \lesssim r$ ($r_c^2 = -D/2A$ — радиус корреляции параметра порядка) можно вычислить в «квазиклассическом» приближении

$$\eta^2\,(\mathbf{r}) = \eta_\infty^2 - 2R\Delta P\,(\mathbf{r})/B, \tag{5}$$

где η_∞ — значение параметра порядка при $r \to \infty$. В некоторых случаях представляет интерес вид функции $\eta(\mathbf{r})$ на малых расстояниях. Если эффективный заряд дефекта достаточно мал, то $\eta(\mathbf{r})$ можно определить из уравнения Эйлера, пользуясь приближением, аналогичным второму борновскому приближению в квантовой механике [7]. Для пространственной Фурье-компоненты от функции $\eta(\mathbf{r})-\eta_\infty$ имеем

$$(\eta(\mathbf{r})-\eta_\infty)_\mathbf{k} = 2R\eta_\infty G_\mathbf{k}\left\{\Delta P_\mathbf{k} + 2R\sum_\mathbf{q} G_\mathbf{q}\Delta P_\mathbf{q}\Delta P_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}\left(1-3B\eta_\infty^2 G_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}\right)\right\}, \tag{6}$$

где $G_\mathbf{k}^{-1} \equiv -2A + k^2 D$. Условием применимости выражения (6) является фактически неравенство, обратное (4).

Обсуждая выше фазовый переход в пироэлектрике, мы использовали лишь то обстоятельство, что T_C в этом случае линейно зависит от компоненты приложенного электрического поля $\mathbf{E}$. Такая зависимость T_C от $\mathbf{E}$ имеет место и для несобственных сегнетоэлектриков, когда термодинамический потенциал Ландау содержит инвариант типа $\eta_i\eta_j E_k$ (η_i — компонента параметра порядка). При этом возможен также фазовый переход в несегнетоэлектрическую фазу с линейной зависимостью T_C от компоненты $\mathbf{E}$ [10]. Поэтому во всех этих случаях применимы с точностью до очевидной модификации формул результаты, относящиеся к пироэлектрикам. Ниже мы ограничимся рассмотрением только случая несегнетоэлектрического фазового перехода в пироэлектрике.

3. Перейдем теперь к обсуждению аномалий термодинамических величин. Всюду в этой работе мы будем пользоваться приближением изолированных дефектов [2, 9], критерий применимости которого приведем ниже.

Если зарождение низкосимметричной фазы происходит при $T > T_C$, то заряженные дефекты, как уже отмечалось, аналогичны дефектам типа «случайное поле». Аномалии термодинамических величин, вызываемые такими дефектами, неоднократно обсуждались ранее [8, 9]. Например, вклад этих дефектов в теплоемкость увеличивается при приближении к точке фазового перехода как $|T-T_C|^{-3/2}$ в обеих фазах.

Если при $T > T_C$ зарождения не происходит, то аномалия теплоемкости Δc, связанная с наличием заряженных дефектов, имеет место практически лишь при $T < T_C$. Для дефектов с малым эффективным зарядом, воспользовавшись (6), получаем

$$\Delta c = -\Delta c_\text{Л} N r_c^3 (Re/D)^2/6\pi \sim -(T_C - T)^{-3/2}, \tag{7}$$

где $\Delta c_\text{Л} \equiv A_0^2/(2BT_C)$ — скачок в теплоемкости в теории Ландау ($A = A_0 \times (T-T_C)/T_C$), N — концентрация дефектов. Формула (7) применима по крайней мере до тех пор, пока $|\Delta c| \ll \Delta c_\text{Л}$, т. е. $Nr_c^3(Re/D)^2 \ll 6\pi$ — критерий применимости приближения изолированных дефектов. Напомним [8, 9], что точечные дефекты типа «случайная температура» также вызывают размытие скачка теплоемкости, однако их вклад пропорционален $(T_C-T)^{-1/2}$.

Анализ аномалий других термодинамических величин приводит к результатам, качественно сходным с приведенными выше.

4. Вычислим интенсивность упругого рассеяния света. Как уже отмечалось, наибольший интерес представляет рассеяние ниже точки фазового перехода.

В высокотемпературной фазе диэлектрическая проницаемость, описывающая оптические свойства кристалла, квадратично связана с параметром порядка, $\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 + a\eta^2(\mathbf{r})$. Интенсивность упругого рассеяния света $I(\mathbf{q})$ определяется следующей формулой (обозначения см. в [11]):

$$I(\mathbf{q}) = Q_S \langle |\varepsilon(\mathbf{q})|^2 \rangle. \tag{8}$$

(Мы не конкретизируем здесь геометрию рассеяния). Учитывая (2) и (5) и предполагая, что $qr_c \ll 1$, получаем из (8) для $T < T_c$

$$I(\mathbf{q}) = 4Q_S a^2 N\left(eR\varepsilon_\parallel q_z/B\left(\varepsilon_\parallel q_z^2 + \varepsilon_\perp q_\perp^2\right)\right)^2. \tag{9}$$

Условие $qr_c \ll 1$ выполняется для всей экспериментально достижимой области. Сравним интенсивность упругого рассеяния на заряженных дефектах с интенсивностью рассеяния Мандельштама—Бриллюэна на продольных акустических фононах (см., например, [11]) $I_{\text{MB}}=b^2Q_S\lambda T$, где λ — соответствующий упругий модуль, b — упругооптический коэффициент. Используя выражение (9) для волновых векторов рассеяния, направленных вдоль оси z $(q_\perp=0)$, получаем

$$I(\mathbf{q})/I_{\text{MB}} \sim e^2NT^{-1}q^{-2}\left(aR/bB\lambda^{1/2}\right)^2. \tag{10}$$

Характерное значение безразмерной величины, стоящей в скобках, порядка единицы. Если принять $N=10^{18}$ см$^{-3}$, $q=10^5$ см$^{-1}$, e выразить в единицах элементарного заряда e_0, $e=Ze_0$, а T — в градусах, то $I(\mathbf{q})/I_{\text{MB}} \sim 10^5\ Z^2/T$. Отсюда видно, что для $T \sim 10^2$ К, $Z \sim 1$ скачок интенсивности упругого рассеяния в 10^3 раз превышает интенсивность рассеяния Мандельштама—Бриллюэна. Как ни удивительно, в литературе отсутствуют данные о наблюдении такого скачка в рассеянии. Единственным известным нам косвенным подтверждением результата (9) может служить замечание в [12]. Авторы этой работы при изучении неупругого рассеяния света в пироэлектрике $BaMnF_4$ обнаружили, что спектральный фон существенно возрастает при приближении направления вектора рассеяния к направлению полярной оси. Вытекающая из (9) зависимость интенсивности упругого рассеяния от направления вектора рассеяния должна наблюдаться и для пироэлектрических кристаллов, не испытывающих фазовых переходов.

Приведенное выше рассмотрение относится к случаю хаотического расположения зарядов. Пространственные корреляции между ними можно учесть с помощью введения дебаевского радиуса r_D экранирования заряда. Легко видеть, что полученные результаты для интенсивности упругого рассеяния остаются справедливыми при $qr_D \gtrsim 1$. Если же $q \lesssim r_D^{-1} \ll r_c^{-1}$, то в (9) и (10) величину q необходимо заменить на r_D^{-1} (для простоты считаем $\varepsilon_\perp \sim \varepsilon_\parallel$). Случай $r_D \lesssim r_c$ малоинтересен, поскольку заряды эффективно проявляют себя как точечные дефекты.

5. Рассмотрим дисперсию обобщенной восприимчивости $\chi(\mathbf{q}, \omega)$, отвечающей параметру порядка. Ограничимся областью частот, меньших частоты мягкой моды. Для идеального кристалла при этом имеем $(T < T_C)$ [13]

$$\chi^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = -i\gamma\omega - 2A + q^2D. \tag{11}$$

Обратимся сначала к случаю, когда $q \approx 0$. Для достаточно низких частот (условие см. ниже) наличие зарядов проявляется в основном в изменении коэффициента затухания γ. Следуя работе [3], находим величину этого изменения

$$\Delta\gamma(0, \omega) = \frac{A_0Ne^2R^2}{8\pi\sqrt{2}\,(T_C-T)\,B\sqrt{\varkappa c\omega}}\begin{cases}\varepsilon_\parallel/\varepsilon_\perp, & \varepsilon_\perp \gg \varepsilon_\parallel,\\ \pi/2\sqrt{\varepsilon_\parallel/\varepsilon_\perp}, & \varepsilon_\parallel \gg \varepsilon_\perp,\end{cases} \tag{12}$$

где $\varkappa$ — коэффициент теплопроводности, c — неаномальная часть удельной теплоемкости. Выражение (12) получено для частот, удовлетворяющих условию $\omega \lesssim \Omega \equiv \varkappa/(cr_c^2)$. По порядку величины Ω отвечает, как правило, частоте релаксации параметра порядка. Выше предполагалось, что заряды расположены в пространстве случайным образом. Учет экранирования (подобно тому, как это сделано в [3]) показывает, что приведенные результаты справедливы при $\omega \gg \omega_D \equiv \varkappa/(cr_D^2)$; если же $\omega \lesssim \omega_D$, то в (12) необходимо ω заменить на ω_D.

Перейдем к оценке отношения $\Delta\gamma/\gamma$. Для переходов типа смещения примем $A_0/\gamma \sim \varkappa/(cD) \sim$ характерной фононной частоте. Тогда имеем

$$\Delta\gamma/\gamma \sim T_ANd^3\left(\Omega/\omega\tau^3\right)^{1/2}/T_C, \tag{13}$$

где $\tau \equiv (T_C-T)/T_C$, d — величина порядка постоянной решетки, $T_A \sim 10^4 \div 10^5$ К. Видно, что при $Nd^3 \sim 10^{-4}$, $\tau \sim 10^{-2}$, $T_C \sim 10^2$ К отношение $\Delta\gamma/\gamma \gg 1$ для $\omega < \Omega$. Таким образом, температурная зависимость времени релаксации параметра порядка $\tau_p \equiv (\gamma+\Delta\gamma)/(-2A) \sim (T_C-T)^{-2}$ существенно более сильная, нежели в идеальном кристалле. Сказанное справедливо и для коэффициента поглощения звука в области низких частот при $T < T_C$. Зависимость коэффициента поглощения от частоты в этой области имеет вид $\omega^{3/2}$ при $\omega \gg \omega_D$ и ω^2 при $\omega \lesssim \omega_D$ (в бездефектном кристалле коэффициент поглощения пропорционален ω^2). Если $r_D < r_c$, то заряды приводят практически к тем же эффектам, что и точечные дефекты.

Через мнимую часть обобщенной восприимчивости выражается, как известно, спектральная интенсивность рассеянного света. Здесь необходимо уже рассматривать отличные от нуля значения q. Но легко видеть, что при $\omega \gtrsim \varkappa q^2/c$ формула (12) остается верной. Как вытекает из (11) и (12), в интенсивности рассеянного света имеется центральный пик с характерным спаданием на крыльях $\sim\omega^{-1/2}$. Оценки показывают, что для использованных выше значений параметров при $\omega < \varkappa q^2/c$ интенсивность определяется теми же выражениями, что и для идеального кристалла с учетом рассеяния Ландау—Плачека [14]. При наличии дебаевского экранирования форма крыла может измениться, если $qr_D \lesssim 1$. В этом случае при $\omega \lesssim \omega_D$ линия имеет лоренцевскую форму с характерной шириной ω_D и только при $\omega \gg \omega_D$ происходит спад по закону $\omega^{-1/2}$.

Список литературы

[1] Даринский Б. М., Нечаев В. Н., Федосов В. Н. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 10. С. 3129—3132.

[2] Лебедев Н. И., Леванюк А. П., Морозов А. И., Сигов А. С. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 10. С. 2979—2983.

[3] Лебедев Н. И., Леванюк А. П., Сигов А. С. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2666—2670.

[4] Исавердиев А. А., Леванюк А. П., Морозов А. И., Сигов А. С. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. С. 2104—2112.

[5] Леванюк А. П., Сигов А. С. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1985. Т. 49. № 2. С. 219—226.

[6] Набутовский В. М., Шапиро Б. Я. // ЖЭТФ. 1978. Т. 75. № 3 (9). С. 948—959.

[7] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1974. 752 с.

[8] Леванюк А. П., Осипов В. В., Сигов А. С., Собянин А. А. // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. № 1. С. 345—368.

[9] Levanyuk A. P., Sigov A. S. Defects and Structural Phase Transitions. Gordon and Breach. N. Y., 1988. 208 p.

[10] Леванюк А. П., Санников Д. Г. // ЖЭТФ. 1968. Т. 55. № 1. С. 256—271.

[11] Гинзбург В. Л., Леванюк А. П., Собянин А. А. // УФН. 1980. Т. 130. № 4. С. 615—674.

[12] Lyons K. B., Bhatt R. N., Negran T. J., Guggenheim H. J. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. N 3. P. 1791—1812.

[13] Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинематика. М.: Наука, 1979. 528 с.

[14] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука. 620 с.

Московский институт радиотехники,
электроники и автоматики
Москва

Поступило в Редакцию
29 ноября 1988 г.