

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ СПЕКТРОВ ПСЕВДОСПИНОВЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ ДЕЙТЕРИРОВАННЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ, ТИПА «ПОРЯДОК—БЕСПОРЯДОК»

А. А. Строкач, Е. А. Шадчин

Показано, что замена атома водорода дейтерием на водородной связи О—Н—О приводит к появлению в спектре псевдоспиновых возбуждений сегнетоэлектриков типа «порядок—беспорядок» локального колебания, отщепившегося от дна зоны этих возбуждений идеального кристалла. Исследован также спектр этих кристаллов с конечной концентрацией дейтерия, замещающего водород, и проанализированы его особенности. Обсуждается взаимосвязь особенностей строения этих спектров с экспериментальными результатами других авторов.

1. Дейтерирование водородосодержащих сегнетоэлектриков с фазовыми переходами типа «порядок—беспорядок» приводит к целому ряду особенностей в физических свойствах этих кристаллов. Хотя фоновые спектры кристаллов с примесями внедрения замещения [1-3], а также магنونные спектры магнитоупорядоченных кристаллов с примесями [4] достаточно полно исследованы, особенности строения спектров псевдоспиновых возбуждений дейтерированных сегнетоэлектриков остаются малоизученными, и это обстоятельство представляет интерес для исследования как в теоретическом, так и в экспериментальном аспектах.

Цель настоящей работы состоит в теоретическом изучении особенностей строения спектров псевдоспиновых возбуждений дейтерированных сегнетоэлектриков с фазовыми переходами типа «порядок—беспорядок», в исследовании влияния на эти особенности концентрации дейтерия в этих кристаллах и в обсуждении взаимосвязи этих характеристик спектров с экспериментальными данными.

2. Рассмотрим вначале спектр псевдоспиновых возбуждений сегнетоэлектрического кристалла типа КДР (KN_2PO_4), где на одной водородной связи i' атом водорода заменен дейтерием. В нулевом приближении молекулярного поля фазовые переходы в таких сегнетоэлектриках можно описать в рамках модели Изинга в поперечном поле. Гамильтониан такой модели сегнетоэлектрика будет иметь вид

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{int}}, \quad (1)$$

$$\mathcal{H}_0 = -\hbar\Omega \sum_i S_i^z - \frac{\hbar}{2} \sum_{i,j} J_{i-j} \langle S^z \rangle S_j^z, \quad (2)$$

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = -\hbar \sum_i \Delta\Omega_i S_i^z - \frac{\hbar}{2} \sum_{i,j} J_{ij} (\langle S_i^z \rangle - \langle S^z \rangle) S_j^z. \quad (3)$$

Здесь операторы псевдоспина S_i определены в системе дважды вырожденных состояний протона или дейтерия на связи i ; \mathcal{H}_0 представляет собой

гамильтониан однородного сегнетоэлектрика, а \mathcal{H}_{int} — возмущение, вносимое дейтерием, находящимся на связи i' . При этом

$$\Delta\Omega_i = \begin{cases} \Omega_i - \Omega, & i = i', \\ 0, & i \neq i', \end{cases}$$

$\langle S^z \rangle$ — среднее значение z -компоненты оператора псевдоспина в однородном сегнетоэлектрическом кристалле. Следует отметить, что среднее значение x -компоненты оператора псевдоспина $\langle S_{i'}^x \rangle$ на водородной связи i' будет также отличаться от подобного значения на любой другой связи.

С учетом указанных выше приближений гамильтониан кристалла заменим на эффективный гамильтониан

$$\mathcal{H}_{\text{ef}} = -\hbar \sum_i \mathbf{H}_i S_i, \quad (4)$$

где молекулярное поле имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_i &= (\Omega + \Delta\Omega_i, 0, F + \Delta F_i), \\ F \equiv F_i &= \sum_j J_{i-j} \langle S^z \rangle, \quad \Delta F_i = \sum_j J_{i,j} (\langle S_{i,j}^z \rangle - \langle S^z \rangle), \end{aligned} \quad (5)$$

причем

$$\Delta F_i = \begin{cases} \neq 0, & j = i', \\ 0, & j \neq i'. \end{cases}$$

Спектр псевдоспиновых возбуждений в сегнетоэлектрике с дейтерием на водородной связи i' можно проанализировать с помощью запаздывающих функций Грина [5]

$$G_{i,j}^l(t) = \langle\langle S_i^l(t), S_j^z(0) \rangle\rangle. \quad (6)$$

Используя уравнения движения для функций Грина, а также уравнения движения для средних значений операторов псевдоспина в приближении хаотических фаз [6]

$$\frac{d}{dt} \langle S_i \rangle_t = \langle S_i \rangle_t \times \mathbf{H}_i \quad (7)$$

и проводя в получающихся функциях Грина более высоких порядков простейшие расщепления в приближении молекулярного поля [7]

$$\langle\langle (S_i^l S_k^m)_t, S_j^z(0) \rangle\rangle \simeq \langle S_i^l \rangle G_{k,j}^m(t) + \langle S_k^m \rangle G_{i,j}^l(t),$$

получим для Фурье-компонент $G_{i,j}^l(\omega)$ следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \omega G_{i,j}^x(\omega) - i(F + \Delta F_i) G_{i,j}^y(\omega) &= 0, \\ (F + \Delta F_i) G_{i,j}^x(\omega) + \omega G_{i,j}^y(\omega) - i(\Omega + \Delta\Omega_i) G_{i,j}^z(\omega) + \\ + i \langle S_i^z \rangle \sum_k J_{ik} G_{k,j}^z(\omega) &= i \delta_{i,j} \langle S_i^z \rangle, \\ i(\Omega + \Delta\Omega_i) G_{i,j}^y(\omega) + \omega G_{i,j}^z(\omega) &= 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Используя систему (8), можно исключить функции Грина $G_{i,j}^x(\omega)$, $G_{i,j}^y(\omega)$ и получить уравнение Дайсона для $G_{i,j}^z(\omega)$

$$\frac{F_i^2 + \Omega^2 - \omega^2}{\Omega \langle S^z \rangle} G_{i',j}^z(\omega) + V(i', \omega) G_{i',j}^z(\omega) - \sum_k J_{i',k} G_{k,j}^z(\omega) = -\delta_{i',j}, \quad (9)$$

где обозначено

$$V(i', \omega) = \frac{F_{i'}^2 + \Omega_{i'}^2 - F^2 - \Omega^2}{\Omega_{i'} \langle S_{i'}^z \rangle} - \frac{F^2 + \Omega^2 - \omega^2}{\Omega \Omega_{i'} \langle S^z \rangle \langle S_{i'}^z \rangle} (\Omega_{i'} \langle S_{i'}^z \rangle - \Omega \langle S^z \rangle). \quad (9a)$$

Существование дейтерия на связи i' приводит к появлению возмущения $V(i', \omega)$, зависящего от разности компонент молекулярного поля и средних значений компоненты оператора псевдоспина в однородном кристалле и в кристалле с дефектом в виде дейтерия, замещающего водород на связи i' . В символической форме решение уравнения (9) можно записать так [4]:

$$\hat{G} = \hat{G}^{(0)} + \Delta\hat{G},$$

где

$$\Delta\hat{G} = \hat{G}^{(0)}\hat{V} (1 - \hat{G}^{(0)}\hat{V})^{-1} \hat{G}^{(0)}, \quad G_{i',j}^z(\omega) \equiv \hat{G}. \quad (10)$$

Здесь матричные элементы функции Грина однородного кристалла и возмущения \hat{V} описываются выражениями

$$G_{i',j}^{(0)}(\omega) = \frac{\Omega \langle S^x \rangle}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\exp[i\mathbf{q}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)]}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2},$$

$$V_{i',j} = V(i', \omega) \delta_{i',j}. \quad (11)$$

В этом выражении $\omega_{\mathbf{q}}$ представляет собой спектр псевдоспиновых возбуждений однородного кристалла [7]

$$\omega_{\mathbf{q}}^2 = F^2 + \Omega^2 - \Omega \langle S^x \rangle J_{\mathbf{q}}, \quad (12)$$

где

$$J_{\mathbf{q}} = \sum_{j'} J_{j'} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_{j'}).$$

Спектр псевдоспиновых возбуждений однородного кристалла будет определяться полюсами функции Грина $\hat{G}^{(0)}$, а наличие дефекта, обусловленного замещением водорода дейтерием, приводит к существованию локального псевдоспинового возбуждения, частота которого определяется полюсом функции $\Delta\hat{G}$. Эту частоту можно получить из решения уравнения типа Лифшица [8]

$$\|1 - \hat{G}^{(0)}\hat{V}\| = 0. \quad (13)$$

Используя выражение (12) для спектра псевдоспиновых возбуждений однородного кристалла и учитывая анизотропию коэффициентов взаимодействия псевдоспинов J_{i-j} , которая обуславливает значительную дисперсию вдоль одних направлений и менее заметную вдоль других, получим следующее выражение для частот локальных колебаний ω_i^z :

$$\omega_i^z = 2^{-1} (B^2 - 256\Omega_i^2 \langle S_{i'}^x \rangle^2)^{-1} \{2AB - 256\Omega_i^2 \langle S_{i'}^x \rangle^2 (\omega_{01}^2 + \omega_{02}^2) \pm [(2AB - 256\Omega_i^2 \langle S_{i'}^x \rangle^2 (\omega_{01}^2 + \omega_{02}^2))^2 - 4(B^2 - 256\Omega_i^2 \langle S_{i'}^x \rangle^2)(A^2 - 256\Omega_i^2 \langle S_{i'}^x \rangle^2 \omega_{01}^2 \omega_{02}^2)]^{1/2}\}, \quad (14)$$

где

$$A = (F_{i'}^2 + \Omega_{i'}^2) \Omega' \langle S^x \rangle - (F^2 + \Omega^2) \Omega_i \langle S_{i'}^x \rangle, \quad B = \Omega \langle S^x \rangle - \Omega_{i'} \langle S_{i'}^x \rangle, \quad \omega_{01}^2 = F^2 + \Omega^2 - 2J_{01}\Omega \langle S^x \rangle, \quad \omega_{02}^2 = F^2 + \Omega^2 + 2J_{01}\Omega \langle S^x \rangle.$$

Проанализируем выражение для ω_1 . Принимая во внимание, что при дейтерировании частота туннелирования $\Omega_{i'} \rightarrow 0$ [9, 10], а константа взаимодействия псевдоспинов изменяется слабо и можно положить, что $F_{i'} \simeq F$, то оказывается, что от зоны псевдоспиновых возбуждений будет отщепляться локальное колебание с частотой (рис. 1)

$$\omega_1 \simeq F. \quad (15)$$

Можно оценить величину частоты этого локального колебания для кристаллов KDP, используя для величины частоты туннелирования значение $\Omega = 140 \text{ см}^{-1}$ [10] и вычисляя J_{01} , $\langle S^x \rangle$, $\langle S^x \rangle$ для $T = 50 \text{ К}$. В результате получим $\omega_1 \simeq 155 \text{ см}^{-1}$. Величина энергетической щели $\Delta\omega = \omega_{01} - \omega_1$, возникающей между дном ветви объемных псевдоспиновых возбуждений и отщепившимся локальным колебанием, будет составлять для указанных данных $\Delta\omega \simeq 29 \text{ см}^{-1}$.

Построенный спектр псевдоспиновых возбуждений будет описывать сегнетоэлектрическую фазу этих кристаллов и, учитывая сильную температурную зависимость параметров этого спектра, которая выражается в том, что при $T \rightarrow T_c \langle S^z \rangle \rightarrow 0$ и, следовательно, $\omega_l \rightarrow 0$, будет претерпевать изменения при фазовом переходе из сегнето- в парафазу. В парафазе локальное колебание исчезает вследствие стремления к нулю частоты туннелирования дейтерия.

Результаты исследования спектра псевдоспиновых возбуждений в сегнетоэлектриках с фазовыми переходами типа «порядок—беспорядок», в которых один атом водорода замещен дейтерием на O—H—O связи, можно использовать для построения спектра реального сегнетоэлектрического кристалла с конечной концентрацией атомов дейтерия, замещающих атомы H на водородных связях.

3. Структура энергетического спектра неупорядоченных систем исследовалась в целом ряде работ [1-4], где были получены выражения как для фоновых спектров кристаллов с примесями и для магнанных спектров магнитоупорядоченных систем с примесями, так и достаточно

общие соотношения для построения функций Грина неупорядоченных систем. Решение подобных задач для произвольных значений концентрации примесных частиц n представляет собой чрезвычайно трудную

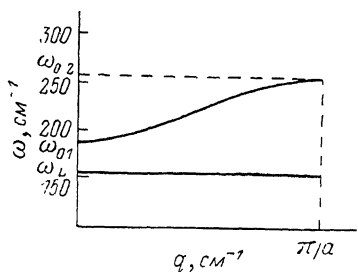


Рис. 1. Спектр псевдоспиновых возбуждений сегнетоэлектрика с одним дейтроном, замещающим водород на связи O—H—O.

в математическом отношении проблему. Однако для малых концентраций примесных атомов существуют методы построения функции Грина, позволяющей описать энергетический спектр произвольных возбуждений кристаллов. При этом будем исходить из того предположения, что концентрация дейтерия в кристалле такова, что хотя она и мала, однако достаточна для того, чтобы отдельные локальные уровни, находящиеся вне зоны псевдоспиновых возбуждений, уширились за счет примесь-примесного взаимодействия и образовалась примесная зона, расположенная вблизи объемной зоны псевдоспиновых возбуждений. Тогда для построения спектра такой примесной зоны можно использовать все атрибуты зонной теории. Будем также считать, что дейтерий равномерно распределен по кристаллу.

Используя результаты [4], функцию Грина сегнетоэлектрика типа KDP с концентрацией дейтерия n на водородных связях можно записать в виде

$$G(\omega, \mathbf{q}, \mathbf{q}') = 1/(\omega - \omega_{\mathbf{q}} - nW(\mathbf{q}', \omega)), \quad (16)$$

где $\omega_{\mathbf{q}}$ описывает спектр псевдоспиновых возбуждений однородного кристалла, а возмущение $W(\mathbf{q}', \omega)$ имеет вид

$$W(\mathbf{q}', \omega) = \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} e^{-i\mathbf{q}'\mathbf{r}'} \left[\frac{V(\omega)}{1 - G^{(0)}V(\omega)} \right]_{\mathbf{r}\mathbf{r}'} e^{i\mathbf{q}'\mathbf{r}}. \quad (17)$$

В выражении (17) $V(\omega)$ представляет собой возмущение (9а), создаваемое одним атомом дейтерия; $G^{(0)}$ — функция Грина однородного кристалла (11); \mathbf{r}, \mathbf{r}' — радиус-векторы, проведенные от узла кристаллической решетки с замещенным водородом на дейтерий к ближайшим узлам с атомами водорода на связях O—H—O. Полюса функции Грина (16) будут определять спектр примесной зоны сегнетоэлектрического кристалла

$$\omega = \omega_{\mathbf{q}} + nW(\mathbf{q}', \omega), \quad (18)$$

где возмущение $W(\mathbf{q}', \omega)$ можно построить по аналогии с [4] и получить его в следующем виде:

$$W(\mathbf{q}', \omega) = V(\omega) \left[2 + \frac{1}{3} \sum_{i>j}^6 \sum_{j=1}^5 \cos \mathbf{q}'(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right] / D, \quad (19)$$

$$D = \det \| 1 - G^{(0)}V(\omega) \|.$$

Можно получить решение уравнения (18) для определения спектра примесной зоны сегнетоэлектрика графически в приближении $\Omega_i \rightarrow 0$, $F_i \simeq F$ и $\mathbf{q}' \rightarrow 0$ (рис. 2). Корни уравнения (18) находились как точки пересечения графиков функций $F(\omega) = \omega - \omega_{\mathbf{q}}$ (область между ω_{01} и ω_{02}) и

$$f(\omega) = \frac{7n}{\Omega \langle S^x \rangle} \sqrt{(\omega^2 - \omega_{01}^2)(\omega^2 - \omega_{02}^2)}$$

(кривые 1—3, построенные для разных значений концентрации). Наблюдается следующая тенденция: с повышением концентрации дейтерия

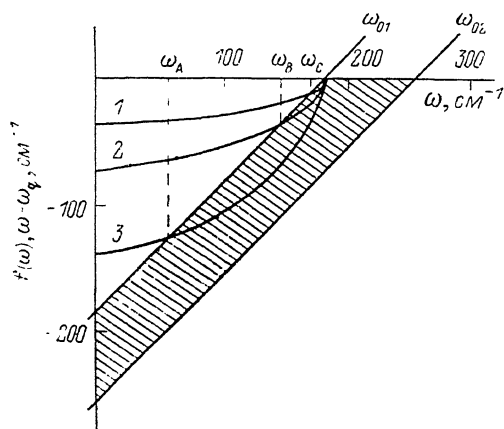


Рис. 2. Графическое решение уравнения (18). 1—3 — $f(\omega)$ для $n=0.5, 1$ и 2% соответственно.

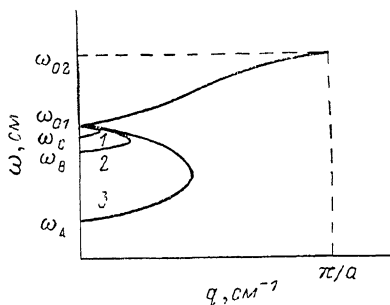


Рис. 3. Спектр псевдоспиновых возбуждений дейтерированного сегнетоэлектрика типа «порядок—беспорядок».

в сегнетоэлектрическом кристалле увеличивается ширина примесной зоны, примыкающей к дну зоны объемных псевдоспиновых возбуждений. На основе анализа графического решения уравнения (18) можно построить качественную (а при необходимости и количественную) картину закона дисперсии для примесной зоны сегнетоэлектрика. Пересечение кривой 1 с областью, ограниченной прямыми ω_{01} и ω_{02} , соответствует отщеплению от зоны объемных псевдоспиновых возбуждений примесной зоны, характеризующейся законом дисперсии 1 на рис. 3. Эта примесная зона характеризуется малой величиной ширины зоны и своеобразным законом дисперсии. Дальнейшее повышение концентрации дейтерия (кривые 2, 3 на рис. 2) приводит к тому, что ширина примесной зоны увеличивается (кривые 2, 3 на рис. 3), но характер закона дисперсии в этих случаях остается таким же, как и для кривой 1. Таким образом, существует примесная зона, содержащая возбуждения оптического типа и примыкающая к зоне псевдоспиновых возбуждений. Следует подчеркнуть, что рассмотрение проводится вдали от T_c , где затухание коллективных колебаний, обусловленное взаимодействием с фононами мало, и поэтому эти колебания не несут релаксационного характера.

Существование законов дисперсии, описываемых кривыми 1—3 (рис. 3), будет приводить к тому, что в таких примесных кристаллах в области частот $\omega_A \div \omega_{01}$ будут отсутствовать коллективные возбуждения, характеризующиеся более короткими длинами волн вдоль некоторого направления в кристалле, т. е. будет наблюдаться явление, подобное

полному внутреннему отражению в оптике. Следует, однако, заметить, что область концентраций примеси $n_0 \leq 0.03\%$, начиная с которой существуют такие законы дисперсии, является предельной для данного рассмотрения. При $n < n_0$ в большей степени применимо понятие уширения отдельных примесных уровней, чем понятие примесной зоны. С другой стороны, увеличение концентрации дейтерия может привести к большому отщеплению нижнего края примесной зоны от зоны псевдоспиновых возбуждений сегнетоэлектрического кристалла, что в свою очередь приведет к нарушению условия, что концентрации дейтерия в этих сегнетоэлектриках малы. Оценки показывают, что этот верхний предел концентраций ограничен величиной $n \simeq 3\%$.

Существование в сегнетоэлектрических кристаллах типа «порядок—беспорядок» атомов дейтерия, замещающего атомы Н на связях О—Н—О, будет оказывать влияние на целый ряд физических свойств этих кристаллов. Так, например, дейтерирование будет приводить к смещению температуры Кюри T_c в пределах от $T_c = 122$ К для KDP до $T_c = 223$ К для DKDP, т. е. до полного замещения водорода атомами дейтерия [6, 10]. При исследовании рассеяния света в кристаллах, являющихся изоморфными по отношению к KDP, таких как KDA (KH_2AsO_4), RDA (RbH_2AsO_4), CDA (CsH_2AsO_4) и у их дейтерированных аналогов, были изучены характеристики комбинационно-активных мод в температурных интервалах как выше, так и ниже T_c [11]. В этой работе были проанализированы спектры внутренних мод $(\text{AsO}_4)^{3-}$, коллективных мягких мод и валентных колебаний в связях О—Н—О. Оказалось, что колебания О—Н—О имеют вид широких полос в спектральной области $1000\text{—}3000\text{ см}^{-1}$. При дейтерировании этих кристаллов было обнаружено уменьшение частот колебаний связей О—Н—О примерно на 25%. Было также отмечено, что ширина этих спектральных линий в сегнетофазе заметно уменьшается. Так как внутриямный колебательный уровень дейтрона расположен ниже соответствующего протонного уровня, то этим, естественным образом, можно объяснить уменьшение частот этих колебаний. Более низкая энергия внутриямного колебательного уровня дейтрона будет соответствовать большим средним временам жизни τ в этом состоянии в сравнении с протонными. А так как ширина линии комбинационного рассеяния, связанная с перескоками дейтронов и протонов вдоль О—Н—О связей, $\delta\nu(T) \sim 1/\tau$ [12], то дейтерирование приводит к уменьшению ширины линий КР и к уменьшению частот перескоков дейтронов по сравнению с протонами. Эти эксперименты косвенно подтверждают результаты развитой выше теории, показывающей, что при дейтерировании происходит уширение зоны псевдоспиновых возбуждений, сопровождающееся смещением дна зоны вниз по энергии, и появление примесной зоны, расположенной вблизи дна основной зоны.

Как было обнаружено в [13], при дейтерировании в KDP происходит заметное изменение динамики доменных границ, выражающееся резким понижением подвижности доменных стенок. Подобное явление связывается с существованием примесных зон вблизи зоны псевдоспиновых возбуждений. Как показано в [7], существование доменных стенок будет приводить к существованию в спектре сегнетоэлектрика колебаний, локализованных в области доменных границ. Эти колебания будут отщепляться от зоны псевдоспиновых возбуждений, а их взаимодействие с последними будет приводить к торможению доменных стенок при их движении в сегнетоэлектрике подобно тому, как это происходит при торможении доменных границ в фононном газе сегнетоэлектриков типа «смещения» [14]. Существование в дейтерированных сегнетоэлектриках примесных зон будет приводить к дополнительному взаимодействию с колебаниями, локализованными в области доменных границ, и к дополнительному торможению, сопровождающемуся уменьшением подвижности.

Проведенное рассмотрение строения спектров псевдоспиновых возбуждений при дейтерировании сегнетоэлектриков типа «порядок—беспорядок» позволило даже при этих простейших приближениях (приближе-

ние молекулярного поля, отсутствие взаимодействия псевдоспиновых возбуждений с фононами) выяснить общие закономерности энергетического спектра кристалла, знание которого необходимо при исследовании физических свойств этих сегнетоэлектриков.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Марадудин А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Мир, 1968. 432 с.
- [2] Лифшиц И. М. // ЖЭТФ. 1963. Т. 44. № 5. С. 1723—1741.
- [3] Лифшиц И. М. // УФН. 1964. Т. 83. № 4. С. 617—663.
- [4] Изломов Ю. А., Медведев М. В. Теория магнитоупорядоченных кристаллов с примесями. М.: Наука, 1970. 271 с.
- [5] Novakovic L. // The pseudo-spin method in magnetism and ferroelectricity. Oxford—N.Y.—Toronto—Sydney—Braunschweig: Pergamon Press, 1975. 202 p.
- [6] Блинд Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики (динамика решетки). М.: Мир, 1975. 398 с.
- [7] Зенченко В. П., Строкач А. А. // УФЖ. 1987. Т. 32. № 2. С. 297—304.
- [8] Косевич А. М. Физическая механика реальных кристаллов. Киев: Наукова думка, 1981. 326 с.
- [9] Вакс В. Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973. 327 с.
- [10] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
- [11] Lownders R. P., Tornberg N. E., Leung R. C. // Phys. Rev. 1974. V. B10. N 3. P. 911—918.
- [12] Федотов А. П., Ботвич А. Н., Шабанов В. Ф. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 5. С. 1331—1334.
- [13] Bjorkstam J. L., Oettel R. E. // Proc. 1st. Int. Conf. on Ferroelectricity // Ed. V. Dvorak. Publ. Inst. of Phys. of Czech. Acad. Sci. 1966. V. 2. P. 91—96.
- [14] Строкач А. А. // Автореф. канд. дис. Киев, КГУ, 1987. 16 с.

Институт физики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
2 сентября 1988 г.
В окончательной редакции
11 января 1989 г.