сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна

Р17-84-56

С.М.Балашов, Ю.Н.Веневцев, В.К.Федянин

К ВОПРОСУ О ТЕМПЕРАТУРНОМ АНГАРМОНИЗМЕ В ПЕРОВСКИТАХ

1984

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в появлении спонтанной поляризации определяющую роль играет ангармонический характер колебаний атомов кристалла. Экспериментально установлено /1/, что для кристаллов типа перовскита ангармонический характер имеют колебания атомов нескольких подрешеток. В теории наиболее развитой является модель, которая описывает фазовый переход с помощью учета в свободной энергии ангармонизма колебаний атомов одной из подрешеток данного кристалла /2/. Теоретическое обобщение данной модели на случай нескольких ангармонически колеблющихся атомов в элементарной ячейке позволило бы оценить вклад каждой подрешетки в суммарную спонтанную поляризацию кристалла и искажение элементарной ячейки.

В данной работе выражение для свободной энергии распространено на случай нескольких ангармонически колеблющихся атомов в элементарной ячейке.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ МНОГОПОДРЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ

Будем считать, что гамильтониан кристалла описывается выражением

$$H = \sum_{\vec{r}\gamma} \left[\frac{(\vec{p}_{\vec{r}\gamma})^2}{2m_\gamma} + U_\gamma(\vec{\xi}_{\vec{r}\gamma}) - \epsilon_\alpha(\vec{r}, t)\, z^\gamma_{\alpha\beta}\, \xi^\beta_{\vec{r}\gamma} \right] - \qquad /1/$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{\substack{\vec{r}\vec{r}' \\ \gamma\gamma'}} \xi^\alpha_{\vec{r}\gamma}\, \xi^\beta_{\vec{r}'\gamma'}\, V^{\alpha\beta}_{\gamma\gamma'}(r + \vec{d}_\gamma - r' - \vec{d}'_\gamma),$$

где $\vec{r}$, $\vec{r}'$ - векторы, нумерующие элементарные ячейки, γ и γ' - индексы сорта атомов, $\vec{p}_{\vec{r}\gamma}$ - импульс атома, m_γ - его масса, $\vec{\xi}_{\vec{r}\gamma}$ - вектор смещения атома из положения равновесия, $U_\gamma(\vec{\xi}_{\vec{r}\gamma})$ - потенциальная энергия атома в кристалле, $\epsilon_\alpha(\vec{r}, t)$ - α -компонента вектора напряженности внешнего поля, $z^\gamma_{\alpha\beta}$ - зарядовая матрица, $V^{\alpha\beta}_{\gamma\gamma'}$ - потенциал парного взаимодействия частиц, $\vec{d}_\gamma$ - вектор равновесного смещения атома данного сорта от центра ячейки.

Запись гамильтониана кристалла в форме /1/ означает, что мы рассматриваем кристалл как систему ангармонически колеблющихся атомов различных подрешеток, гармонически взаимодействующих между собой. Отметим, что необходимость включения в гамильтониан слагаемых, отвечающих ангармонически колеблющимся атомам подрешеток, вытекает из экспериментов по рассеянию рентгеновских лучей на кристаллах данного типа [1].

Рассмотрим гамильтониан /1/ в нулевом приближении метода самосогласованного поля /приближение молекулярного поля/. Опуская промежуточные математические выкладки, проведенные по методу, описанному в [2] для части гамильтониана /1/, зависящей от микроскопических переменных /в дальнейшем буквой H будем обозначать именно эту часть/, получаем:

$$H = \sum_{\vec{r}\gamma} \left(\frac{(\vec{p}_{\vec{r}\gamma})^2}{2m_\gamma} + U_\gamma(\vec{\xi}_{\vec{r}\gamma})\right) + \frac{1}{2}\sum_{\substack{\vec{r}\vec{r}'\\ \gamma\gamma'}} V^{\alpha\beta}_{s\gamma\gamma'} \overline{\xi^{\alpha}_{\vec{r}\gamma}}\, \overline{\xi^{\beta}_{\vec{r}'\gamma'}} - \qquad /2/$$

$$- \sum_{\vec{r}\gamma} \xi^{\alpha}_{\vec{r}\gamma}\left(z_\gamma \langle E^{\gamma}_{\alpha}(\vec{r})\rangle + \sum_{\vec{r}'\gamma'} V^{\alpha\beta}_{s\gamma\gamma'} \overline{\xi^{\beta}_{\vec{r}'\gamma'}}\right),$$

где $\overline{\xi^{\alpha}_{\vec{r}\gamma}}$ – α-компонента вектора среднего смещения, $\langle E^{\gamma}_{\alpha}(\vec{r})\rangle$ – α-компонента среднего макроскопического поля в точке нахождения атома сорта γ, $V^{\alpha\beta}_{s\gamma\gamma'}$ – дальнодействующая часть потенциала парного гармонического взаимодействия. Здесь и в формуле /1/, как и всюду далее, под повторяющимися индексами α и β подразумевается суммирование. Мы также полагали, что $z^{\gamma}_{\alpha\beta} = z_\gamma \delta_{\alpha\beta}$, где $\delta_{\alpha\beta}$ – символ Кронекера.

Для вычисления свободной энергии на одну элементарную ячейку воспользуемся известной формулой:

$$\mathcal{F} = -\frac{T}{N}\ln\int dV \exp\{-\beta H\}. \qquad /3/$$

N – число элементарных ячеек в кристалле. Здесь и далее $\beta = 1/T$ – температура измеряется в эргах, а интегрирование ведется от $-\infty$ до $+\infty$. Подставляя /2/ в /3/ и произведя интегрирование, получаем, что

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + \frac{1}{2}\sum_{\gamma\gamma'} V^{\alpha\beta}_{0\gamma\gamma'} \overline{\xi^{\alpha}_{\gamma}}\, \overline{\xi^{\beta}_{\gamma'}} - T\sum_{\gamma} \ln\int d\vec{\xi}_\gamma \exp\{-\beta W_\lambda\}, \qquad /4/$$

где

$$W_\gamma = U_\gamma(\vec{\xi}_\gamma) - \xi^{\alpha}_{\gamma}\left(\sum_{\gamma'} \overline{\xi^{\beta}_{\gamma'}} V_{0\gamma\gamma'} + z_\gamma E^{\alpha}_{\gamma}\right), \quad V^{\alpha\beta}_{0\gamma\gamma'} = \sum_{\vec{\rho}=\vec{r}-\vec{r}'} V^{\alpha\beta}_{s\gamma\gamma'}(|\vec{\rho}|).$$

$\mathcal{F}_0$ – плавная функция температуры, не зависящая от микроскопических переменных. При выводе /4/ мы полагали, что $\overline{\xi^{a}_{\vec{r}\gamma}}$ и $\langle E^{\gamma}_{\alpha}\rangle$ не зависят от $\vec{r}$, т.е. что $\overline{\xi^{\alpha}_{r\gamma}} = \overline{\xi^{\alpha}_{\gamma}}$, $\langle E^{\gamma}_{\alpha}(\vec{r})\rangle = E^{\alpha}_{\gamma}$. Предположим, что $\overline{\xi^{\alpha}_{\vec{r}\gamma}}$ и E^{α}_{γ} малы, и разложим /4/ по степеням $Q_\gamma = \sum_{\gamma'} \overline{\xi^{\beta}_{\gamma'}} V^{\alpha\beta}_{0\gamma\gamma'} + z_\gamma E^{\alpha}_{\gamma}$. Полагая, что среднее смещение и макроскопическое поле направлены

вдоль одной из осей ($E_\gamma = (0, 0, E_\gamma)$, $\vec{\overline{\xi}}_\gamma = (0, 0, \overline{\xi}_\gamma)$), после разложения /4/ получаем:

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + \frac{1}{2}\sum_{\gamma\gamma'} V_{0\gamma\gamma'} \overline{\xi}_\gamma \overline{\xi}_{\gamma'} - \frac{1}{2}\sum_{\gamma} \beta\Delta_\gamma Q^2_\gamma + \beta^3 \sum_{\gamma} \frac{d_\gamma}{4} Q^4_\gamma, \qquad /5/$$

где Δ_γ – средний квадрат смещения вдоль оси возникновения спонтанной поляризации атома сорта γ в парафазе при $E_\gamma = 0$, а $d_\gamma = (3(\overline{\xi^2_\gamma})^2 - \overline{\xi^4_\gamma})/3$. Подробнее о вычислении формул, аналогичных /5/ и /4/, см. в [2]. В разложении /5/ мы оставили члены до Q^4_γ, что дает возможность описать экспериментально наблюдаемые особенности фазового перехода II-го рода.

2. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ И СРЕДНИЙ КВАДРАТ ТЕПЛОВЫХ СМЕЩЕНИЙ ПЕРОВСКИТОВ

Для дальнейшего преобразования /4/ и вычисления свободной энергии необходимо знать конкретный вид функции потенциальной энергии $U_\gamma(\vec{\xi}_\gamma)$ с учетом ограничений, накладываемых на эту функцию симметрией подрешетки типа γ. Следуя стандартному методу /см., например, [2]/, разложим $U_\gamma(\vec{\xi}_\gamma)$ по степеням смещения и представим ее в виде:

$$U_\gamma(\xi_\gamma) = U_{0\gamma}(\vec{\xi}_\gamma) + U^{\gamma}_{\text{ан}}(\vec{\xi}_\gamma), \quad U_{0\gamma} = \frac{1}{2}[a^{\gamma}_1(\xi^1_\gamma)^2 + a^{\gamma}_2(\xi^2_\gamma)^2 + a^{\gamma}_3(\xi^3_\gamma)^2],$$

$$U^{\gamma}_{\text{ан}} = [b^{\gamma}_1(\xi^1_\gamma)^4 + b^{\gamma}_2(\xi^2_\gamma)^4 + b^{\gamma}_3(\xi^3_\gamma)^4] + \qquad /6/$$

$$+ [c^{\gamma}_1(\xi^1_\gamma)^2(\xi^2_\gamma)^2 + c^{\gamma}_2(\xi^2_\gamma)^2(\xi^3_\gamma)^2 + c^{\gamma}_3(\xi^1_\gamma)^2(\xi^3_\gamma)^2],$$

где $\xi^1_\gamma, \xi^2_\gamma, \xi^3_\gamma$ – декартовы компоненты вектора смещения. Налагая дополнительные условия на коэффициенты при степенях смещения, получим выражения для потенциальной энергии различных подрешеток перовскитов со структурой ABO_3 /пространственная группа симметрии в парафазе $Pm3m$/. Полагая

$$a^{\gamma}_1 = a^{\gamma}_2 = a^{\gamma}_3 = a_\gamma, \quad b^{\gamma}_1 = b^{\gamma}_2 = b^{\gamma}_3 = \frac{1}{4}b_{11}, \quad c^{\gamma}_1 = c^{\gamma}_2 = c^{\gamma}_3 = \frac{1}{2}b_{12}, \quad (\gamma = A, B), \qquad /7/$$

получаем выражение для потенциальной энергии /6/ для подрешеток типа A, B. Выбирая в /6/

$$a^{\circ}_1 = a^{\circ}_2, \quad a^{\circ}_3 \neq a^{\circ}_2, \quad b^{\circ}_1 = b^{\circ}_2, \quad b^{\circ}_3 \neq b^{\circ}_2, \quad c^{\circ}_1 = c^{\circ}_2, \quad c^{\circ}_3 \neq c^{\circ}_2, \qquad /8/$$

получаем потенциальную энергию для подрешеток кислорода. Будем считать $U^{\gamma}_{\text{ан}}$ малым и проведем в /6/ разложение по $U^{\gamma}_{\text{ан}}$ до членов второго порядка малости. Затем подставим /6/ в /4/, проинтегрируем и разложим логарифм в /4/ до членов первого порядка малости /см. [2]/. Проделав соответствующие вычисления /см. приложение 1/, получаем:

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2}\sum_{\gamma\gamma'} V_{0\gamma\gamma'}\bar{\xi}_{\gamma}\bar{\xi}_{\gamma'} - \frac{1}{2}\sum_{\gamma} Q_{\gamma}^{2}\Big[\frac{1}{a_3^{\gamma}} - \frac{3b_{\gamma}T}{(a_3^{\gamma})^{2}} + \frac{T^{2}}{(a_3^{\gamma})^{2}}(B_2^{\gamma}+B_4^{\gamma}+B_6^{\gamma})\Big] + \sum_{\gamma}\frac{b_3^{\gamma}}{(a_3^{\gamma})^{4}}Q_{\gamma}^{4}, \quad b_{\gamma} = \frac{4b_3^{\gamma}}{a_3^{\gamma}} + \frac{2c_2^{\gamma}}{3a_2^{\gamma}} + \frac{2c_3^{\gamma}}{3a_1^{\gamma}}, \qquad /9/$$

$$B_2^{\gamma} = 30\Big[\frac{b_2^{\gamma}c_2^{\gamma}}{(a_2^{\gamma})^{3}} + \frac{b_1^{\gamma}c_3^{\gamma}}{(a_1^{\gamma})^{3}}\Big] + \frac{6(b_2^{\gamma}c_3^{\gamma}+c_1^{\gamma}c_2^{\gamma})}{(a_2^{\gamma})^{2}(a_1^{\gamma})} + \frac{6(b_1^{\gamma}c_2^{\gamma}+c_2^{\gamma}c_3^{\gamma})}{a_2^{\gamma}(a_1^{\gamma})^{2}}, \qquad /9.1/$$

$$B_4^{\gamma} = \frac{36b_3^{\gamma}b_2^{\gamma}+18(c_2^{\gamma})^{2}}{a_3^{\gamma}(a_2^{\gamma})^{2}} + \frac{36b_1^{\gamma}b_3^{\gamma}+18(c_3^{\gamma})^{2}}{a_3^{\gamma}(a_1^{\gamma})^{2}} + \frac{12b_3^{\gamma}c_1^{\gamma}+12c_2^{\gamma}c_3^{\gamma}}{a_1^{\gamma}a_2^{\gamma}a_3^{\gamma}}, \qquad /9.2/$$

$$B_6^{\gamma} = \frac{90b_3^{\gamma}c_2^{\gamma}}{(a_3^{\gamma})^{2}(a_2^{\gamma})} + \frac{90b_3^{\gamma}c_3^{\gamma}}{(a_2^{\gamma})^{2}a_1^{\gamma}} + \frac{420(b_3^{\gamma})^{2}}{(a_3^{\gamma})^{3}}. \qquad /9.3/$$

Формула /9/ может быть использована для вычисления свободной энергии кристалла, если группы симметрии входящих в него решеток принадлежат кубической или гексагональной системам [3].
В дальнейшем ограничимся рассмотрением подрешеток типа А и В. Подставляя /6/ в /9/, получаем

$$\mathcal{F} = \sum_{\gamma\gamma'} V_{0\gamma\gamma'}\bar{\xi}_{\gamma}\bar{\xi}_{\gamma'} - \frac{1}{2}\sum_{\gamma'}\Big\{\frac{1}{a_{\gamma}} - \frac{3b_{\gamma}T}{(a_{\gamma})^{3}} + \frac{T^{2}}{(a_{\gamma})^{5}}\Big[\frac{99}{4}b_{\gamma}^{2} + 6(b_{11}^{\gamma})^{2} + 4(b_{12}^{\gamma})^{2}\Big]\Big\} + \sum_{\gamma}\frac{b_{11}^{\gamma}}{4(a_{\gamma})^{4}}Q_{\gamma}^{4}, \qquad /10/$$

где $b_{\gamma} = b_{11}^{\gamma} + \frac{2}{3}b_{12}^{\gamma}$. Для подрешеток типа А,В

$$\overline{(\xi_{\gamma}^{1})^{2}} = \overline{(\xi_{\gamma}^{2})^{2}} = \overline{(\xi_{\gamma}^{3})^{2}}. \qquad /11/$$

Сравнивая /5/ и /10/, с учетом /11/ получаем

$$\langle(\vec{\xi}_{\gamma})^{2}\rangle = \frac{3T}{a_{\gamma}} - \frac{9b_{\gamma}T^{2}}{(a_{\gamma})^{3}} + \frac{3T^{3}}{(a_{\gamma})^{5}}\Big[\frac{99}{4}b_{\gamma}^{2} + 6(b_{11}^{\gamma})^{2} + 4(b_{12}^{\gamma})^{2}\Big]. \qquad /12/$$

Заметим, что получение высших по T членов ($\sim T^4$, $\sim T^5$) не представляет труда, хотя, конечно, требует достаточно громоздких вычислений.

3. ЧИСЛЕННАЯ ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ b_{11}^{γ} И b_{12}^{γ} ДЛЯ ПОДРЕШЕТОК А И В.

Экспериментальные зависимости $\langle(\vec{\xi}_{\gamma})^{2}\rangle$ как функции температуры /см.рис.1 и 2/ для подрешетки Ti в случае $BaTiO_3$ и подрешетки Sr в случае $SrTiO_3$ брались из [1]. Непосредственный анализ экспериментальных данных, приведенных на рис.1 и 2, указывает на принципиальную необходимость учета в формуле /12/ членов $\sim T^3$. Действительно, согласно рис.1, ангармоническая добавка к $\langle(\vec{\xi}_{\gamma})^{2}\rangle$, по крайней мере, положительна. Знак же члена $\sim T^2$ определяется знаком коэффициента b_{γ}. Согласно [2], b_{γ} всегда больше нуля, следовательно, поправка $\sim T^2$ всегда отрицательна, а это означает, что всегда положительные члены $\sim T^3$ необходимо принимать во внимание для корректного описания экспериментальных данных. Отрицательность членов $\sim T^2$ можно показать также, непосредственно анализируя разложение /4/ в ряд по степеням ангармоничности. Действительно, разлагая $\exp\{-\beta U_{\text{ан}}^{\gamma}\}$, замечаем, что в этом разложении член первого порядка малости по $U_{\text{ан}}^{\gamma}$ /который всегда отрицателен, так как $U_{\text{ан}}^{\gamma} > 0$/ определяет в /12/ члены $\sim T^2$.

Чтобы сделать возможным использование /12/ для вычисления коэффициентов b_{11}^{γ} и b_{12}^{γ}, экспериментальные данные были аппроксимированы нами формулой

$$\langle(\vec{\xi}_{\gamma})^{2}\rangle = A_{\gamma}T - B_{\gamma}T^{2} + C_{\gamma}T^{3}, \qquad /13/$$

где температура измерялась в °K, а коэффициенты A_{γ}, B_{γ} и C_{γ} вычислялись методом наименьших квадратов по экспериментальным данным. Сравнивая /12/ и /13/, приходим к системе уравнений:

$$\frac{3k_B}{a_{\gamma}} = A_{\gamma}, \quad \frac{9b_{\gamma}k_B^{2}}{a_{\gamma}^{3}} = B_{\gamma}, \quad \frac{3k_B^{3}}{a_{\gamma}^{5}}\big[99b_{\gamma}^{2} + 6(b_{11}^{\gamma})^{2} + 4(b_{12}^{\gamma})^{2}\big] = C_{\gamma}, \qquad /14/$$

где k_B – константа Больцмана. Решая /14/ относительно b_{11}^{γ} /см. приложение 2/, получаем

$$b_{11}^{\gamma} = \frac{3}{5}b_{\gamma} \pm b_{\gamma}\sqrt{-1{,}89 + 0{,}6\frac{C_{\gamma}A_{\gamma}}{B_{\gamma}^{2}}}, \qquad /15/$$

где $b_{\gamma} = 3B_{\gamma}k_B/A_{\gamma}^{3}$.

Для того, чтобы /15/ имело действительные решения, необходимо выполнение неравенства

$$\frac{C_{\gamma}A_{\gamma}}{B_{\gamma}^{2}} \geq 3{,}15. \qquad /16/$$

Однако подстановка значений A_{γ}, B_{γ} и C_{γ}, вычисленных непосредственно с использованием зависимости от T, получаемой из анализа поведения $\langle(\vec{\xi}_{\gamma})^{2}\rangle$ /см.рис.1 и 2/, в /3/ дает с учетом

Таблица

Название вещества	Тип подрешетки	a_γ (эрг/Å^2)	b^γ_{11} (эрг/Å^4)	b^γ_{12} (эрг/Å^4)	Теор. значен. $C_\gamma^{теор.}$	Эксп. значен. $C_\gamma^{эксп.}$
$BaTiO_3$	Ti	$1,72\cdot10^{-12}$	$6,89\cdot10^{-12}$	$6,89\cdot10^{-12}$	$1,96\cdot10^{-9}$	$2,94\cdot10^{-10}$
$BaTiO_3$	O	-	-	-	-	-
$SrTiO_3$	Sr	$5,72\cdot10^{-12}$	$5,53\cdot10^{-11}$	$5,53\cdot10^{-11}$	$3,10\cdot10^{-10}$	$1,19\cdot10^{-10}$
$SrTiO_3$	O	$2,48\cdot10^{-12}$	$1,22\cdot10^{-11}$	$1,22\cdot10^{-11}$	$9,85\cdot10^{-10}$	$1,97\cdot10^{-10}$

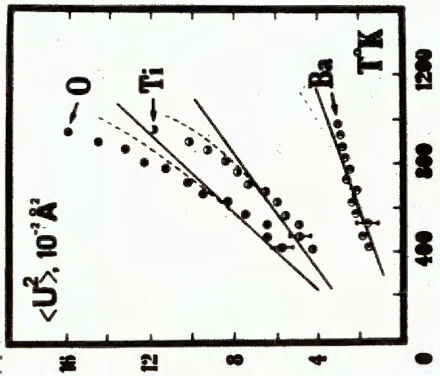

Рис.1. —— - гармоническое приближение, ---- - квазигармоническое приближение, ● - экспериментальные результаты.

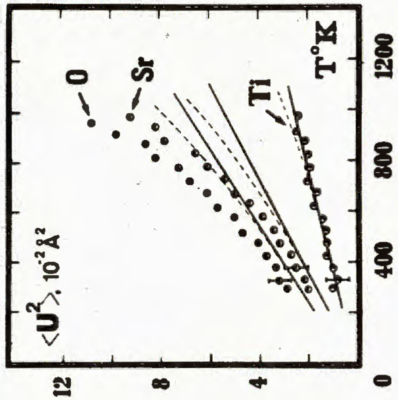

Рис.2. —— - гармоническое приближение, ---- - квазигармоническое приближение, ● - экспериментальные результаты.

ошибки эксперимента максимальные значения $C_\gamma A_\gamma / B_\gamma^2$, равные 2,72 и 1,06 для $SrTiO_3$ и $BaTiO_3$ соответственно. А это означает, что система /15/ не имеет действительных решений. Неразрешимость системы /14/, на наш взгляд, можно объяснить следующими причинами:

1/ неучет в формуле /13/ членов более высоких порядков по T ;

2/ недостаточно полный учет в [1] вклада статических смещений в зависимости $<(\vec{\xi}_\gamma)^2>$ от температуры.

Исходя из сказанного выше, представляется интересным дальнейший расчет температурных зависимостей среднего квадрата тепловых смещений по экспериментальным данным с учетом вышеизложенных требований.

В данной работе, однако, мы ограничимся тем, что для приближенной оценки значений b_{11}^γ предположим, что вклад подкоренного выражения в /15/ мал. Тогда, пренебрегая им, получаем:

$$b_{11}^\gamma = b_{12}^\gamma = \frac{3}{5} b_\gamma = \frac{9B_\gamma k_B}{5A_\gamma^3} . \qquad /17/$$

Подставляя в /17/ конкретные значения B_γ и A_γ, получаем $b_{11}^{Ti} = 6,87\cdot10^{-12}$ (эрг/Å^4) и $b_{11}^{Sr} = 5,52\cdot10^{-11}$ (эрг/Å^4) для $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$ соответственно.

4. ВЫЧИСЛЕНИЕ b_{11} И b_{12} В ИЗОТРОПНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Рассмотрим данную задачу в довольно часто употребляемом для интерпретации экспериментов приближении изотропной среды. Это означает, что мы считаем кристалл однородной и непрерывной средой [3]. При этом возникают дополнительные условия для коэффициентов ангармоничности [3]:

$$b_{11} = b_{12} . \qquad /18/$$

Использование /18/ позволяет получить замкнутую систему для определения b_{11} и b_{12} без использования третьего уравнения системы /14/. В этом случае коэффициент C_γ может быть оценен из третьего уравнения системы /14/. Сравнение рассчитанного по /14/ значения C_γ /обозначим его $C_\gamma^{теор.}$/ с его экспериментальным значением, вычисленным по формуле /13/, может служить критерием справедливости сделанного предположения о возможности считать данный кристалл изотропным. Результаты расчета коэффициентов a_γ, C_γ, b_{11} и b_{12} приведены в таблице. Анализ полученных результатов показывает, что изотропное приближение дает совпадение $C_\gamma^{теор.}$ и C_γ для $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$ лишь с точностью до порядка величин. Коэффициент B_γ для подрешетки кислорода в $BaTiO_3$, вычисленный по формуле /13/, оказался отрицательным, что указывает на неприменимость изотропного приближения к данному кристаллу. Коэффициенты ангармоничности гамильтониана для $SrTiO_3$ могут быть использованы для качественного анализа различных термодинамических величин этого кристалла.

5. СПОНТАННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПОДРЕШЕТОК

Рассмотрим двумерный кристалл, состоящий из атомов двух сортов /обобщение на случай нескольких подрешеток и трех измерений не представляет труда/. Для примера рассмотрим двумерный "перовскит" /рис.3/. В силу того, что вещество в целом является электронейтральным, мы можем выбрать начало координат в произвольной точке. Выберем начало координат в точке, где расположен атом сорта А. Тогда спонтанная поляризация $\vec{P}$ примет вид

$$\vec{P} = \frac{1}{V}\sum_{i=1}^{4} e_i \vec{r}_i \,, \qquad /19/$$

Так как вещество в целом нейтрально, то

$$-e_4 = 4e_1 , \quad (e_1 = e_2 = e_3). \qquad /20/$$

В случае трех измерений эта формула, естественно, примет другой вид, который будет определяться химической формулой вещества. Здесь /i = 1-4/ - эффективные заряды атомов или их частей, входящих в выбранную элементарную ячейку, V - объем элементарной ячейки. Заметим, что, если $\vec{r}_i$ меняются с температурой так, что симметрия кристалла при этом не меняется /случай теплового расширения/, то равенство /19/ не нарушается. Рассмотрим фазовый переход, состоящий в том, что атом сорта В смещается из своего положения равновесия /рис.3/. Спонтанная поляризация при таком переходе определяется выражением

$$\vec{P} = \frac{1}{V}\sum_{i=1}^{3} e_i \vec{r}_i + \frac{e_4}{V}\vec{r}\,'_4 , \qquad /21/$$

где $\vec{r}\,'_4 = \vec{r}_4 + \vec{R}_4$. С учетом /19/ и того, что в парафазе $\vec{P} = 0$, получаем

$$\vec{P} = \frac{e_4}{V}\vec{R}_4 . \qquad /22/$$

Формула /22/ служит иллюстрацией известного положения /см.например, [2] /о пропорциональности спонтанной поляризации смещению атома сегнетоактивной подрешетки [5]. Однако при таком подходе полученный результат зависит от выбора начала координат. Так, в нашем двумерном "перовските" мы может считать, что смещалась не подрешетка В, а подрешетка

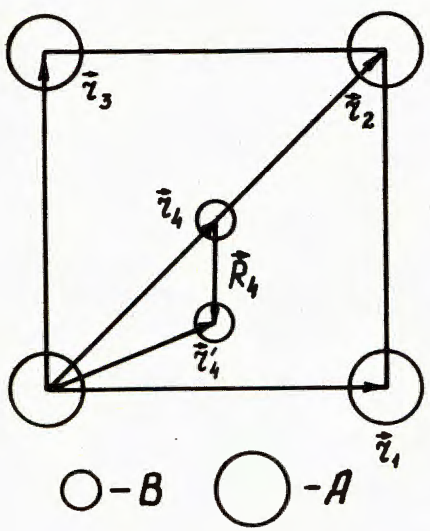

Рис.3

типа А на вектор $-\vec{R}_4$. Хотя макроскопические величины /например, полная спонтанная поляризация/ при изменении начала координат не меняются, понятие спонтанной поляризации подрешетки при этом становится некорректно определенным, т.к. непонятно, какую именно поляризацию приписывать каждой из подрешеток. Данную неоднозначность, на наш взгляд, можно устранить следующим образом: среднее смещение каждой подрешетки определяется формулой

$$\langle \vec{\xi}_\gamma \rangle = \frac{\int \vec{\xi}_\gamma \exp\{-\beta H\} dV}{\int \exp\{-\beta H\} dV} ,$$

где H - гамильтониан, определяемый /2/. Поляризация каждой подрешетки в таком случае определяется формулой $\vec{P}_\gamma = (Z_\gamma / V)\cdot\langle\vec{\xi}_\gamma\rangle$.
Так как используемый гамильтониан представляет из себя разложение потенциальной энергии при фиксированной температуре $T > T_c$ /см. [2] /, то это означает, что мы выбрали некоторую фиксированную систему координат. При таком выборе системы координат гармонические подрешетки имеют нулевую подрешеточную поляризацию. Такие подрешетки естественно назвать "сегнетонеактивными" в противоположность сегнетоактивным подрешеткам, используемым в [5]. В частности, для $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$ сегнетонеактивными являются подрешетки Ba и Ti соответственно [1].

Авторы признательны В.Л.Аксенову, Н.М.Плакиде и С.А.Иванову за обсуждение результатов работы и ценные замечания.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Для вычисления /9/ нам потребуются значения некоторых табличных интегралов /см., например, [4] /

$$J_i^{2n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\{-\frac{\beta}{2} a_i x_i^2\} x_i^{2n} dx_i = \frac{\sqrt{\pi}\cdot 1\cdot 3\cdot 5\cdot \ldots (2n-1)}{2^n} \left(\sqrt{\frac{2}{\beta a_i}}\right)^{2n+1} , \qquad /П1/$$

$$G_{2n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\{-\frac{\beta}{2} a_3 x_3^2 + \beta Q x_3\} x^{2n} dx_3 = \exp\{\frac{Q^2 \beta}{2a_3}\}\cdot \times \qquad /П2/$$

$$\times (C_{2n}^{0} J_3^{2n} + C_{2n}^{2} J_3^{2n-2} k^2 + \ldots + C_{2n}^{2n-2} J_3^{2} k^{2n-2} + C_{2n}^{2n} J_3^{0} k^{2n}) ,$$

где $k = Q/a_3$, а C_{2n}^{i} - биноминальные коэффициенты. При интегрировании в этом параграфе будем удерживать только члены $\sim k^2$ и $\sim k^4$, т.к. не зависящие от k члены могут быть включены в плавную функцию температуры и внешнего поля, а члены более высокого порядка по k не учитывались нами в разложении /5/. С учетом вышесказанного, получаем

$$G_0 = \exp\{\frac{Q^2\beta}{2a_3}\} J_3^{\circ}, \qquad /П3/$$

$$G_2 = \exp\{\frac{Q^2\beta}{2a_3}\}\cdot\sqrt{\frac{2\pi}{\beta a_3}}\cdot k^2, \qquad /П4/$$

$$G_4 = \exp\{\frac{Q^2\beta}{2a_3}\}\cdot\sqrt{\frac{2\pi}{\beta a_3}}\left(\frac{6}{\beta a_3}k^2 + k^4\right), \qquad /П5/$$

$$G_6 = \exp\{\frac{Q^2\beta}{2a_3}\}\cdot 15\sqrt{\frac{2\pi}{\beta a_3}}\left(\frac{3k^2}{\beta^2 a_3^2} + \frac{k^4}{\beta a_3}\right). \qquad /П6/$$

$$G_8 = \exp\{\frac{Q^2\beta}{2a_3}\}\cdot 210\sqrt{\frac{2\pi}{\beta a_3}}\left(\frac{2k^2}{\beta^3 a_3^3} + \frac{k^4}{\beta^2 a_3^2}\right). \qquad /П7/$$

Рассмотрим интегралы вида

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 dx_2 dx_3 \exp\{-\frac{\beta}{2}\sum_{i=1}^{3} a_i x_i^2 + \beta Q x_3\}\cdot U_{ан}, \qquad /П8/$$

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 dx_2 dx_3 \exp\{-\frac{\beta}{2}\sum_{i=1}^{3} a_i x_i^2 + \beta Q x_3\}\cdot U_{ан}^2. \qquad /П9/$$

Здесь и далее в этом параграфе для простоты будем опускать индекс γ. Используя /П2/, /П8/ и /П9/, получаем

$$J = G_2(c_2 J_1^{\circ} J_2^2 + c_3 J_1^2 J_2^{\circ}) + G_4 b_3 J_1^{\circ} J_2^{\circ}, \qquad /П10/$$

$$I = 2A_2 G_2 + 2A_4 G_4 + 2A_6 G_6 + b_3^2 J_1^{\circ} J_2^{\circ} G_8, \qquad /П11/$$

где

$$A_2 = \frac{2\pi}{\beta\sqrt[4]{a_1 a_2}}\left(\frac{b_1 c_2}{a_1^2 a_2} + \frac{5b_1 c_3}{a_1^3} + \frac{5b_2 c_2}{a_2^3} + \frac{b_2 c_3}{a_1 a_2^2} + \frac{c_1 c_3}{a_1^2 a_2} + \frac{c_1 c_2}{a_1 a_2^2}\right), \qquad /П12/$$

$$A_4 = \frac{2\pi}{\beta^3\sqrt{a_1 a_2}}\left(\frac{3b_1 b_3}{a_1^2} + \frac{3b_2 b_3}{a_2^2} + \frac{b_3 c_1}{a_1 a_2} + \frac{3c_2^2}{2a_2^2} + \frac{3c_3^2}{2a_1^2} + \frac{c_2 c_3}{a_1 a_2}\right), \qquad /П13/$$

$$A_6 = \frac{2\pi}{\beta^2\sqrt{a_1 a_2}}\left(\frac{b_3 c_2}{a_2} + \frac{b_3 c_3}{a_1}\right). \qquad /П14/$$

В свободную энергию /9/ входит интеграл

$$M = T\ln(I_0 - \beta J + \frac{\beta^2}{2} I), \qquad /П15/$$

где

$$I_0 = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 dx_2 dx_3 \exp\{-\frac{\beta}{2}\sum_{i=1}^{3} a_i x_i^2 + \beta Q x_3\} = \exp\{\frac{\beta Q^2}{2a_3}\}\frac{2\pi}{\beta}\sqrt{\frac{2\pi}{\beta a_1 a_2 a_3}}, \qquad /П16/$$

Разлагая в /П15/ логарифм до первого порядка малости по степеням отношения $(-\beta J + \frac{\beta^2}{2} I)/I_0$, получаем

$$M = T\ln I_0 - \frac{J}{I_0} + \frac{\beta I}{2I_0}. \qquad /П17/$$

Получим явные выражения для I и J. Подставляя /П1/ - /П7/ в /П10/, /П11/ и группируя члены при одинаковых степенях k, получаем

$$J = \frac{2\pi}{\beta}\sqrt{\frac{2\pi}{\beta a_1 a_2 a_3}}\exp\{\frac{Q^2\beta}{2a_3}\}\left[\left(\frac{6b_3}{a_3} + \frac{c_2}{a_2} + \frac{c_3}{a_1}\right)\frac{k^2}{\beta} + b_3 k^4\right], \qquad /П18/$$

$$I = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta a_3}}\exp\{\frac{Q^2\beta}{2a_3}\}\left[k^2\left(2A_2 + \frac{12}{\beta a_3}A_4 + \frac{90}{\beta^2 a_3^2}A_6 + \frac{840\pi b_3^2}{\beta^4\sqrt{a_1 a_2}\, a_3^3}\right) + k^4\left(2A_4 + \frac{30A_6}{\beta a_3} + \frac{420\pi b_3^2}{\beta^3\sqrt{a_1 a_2}\, a_3^2}\right)\right]. \qquad /П19/$$

Подставим /П12/-/П14/ в /П19/ и, оставляя только те члены $\sim Q^4$, коэффициенты при которых не зависят от температуры по степенному закону, перейдем к новым переменным B_2, B_4, B_6, которые определяются формулами /9.1/-/9.3/. Тогда получаем

$$I = \exp\{\frac{\beta Q^2}{2a_3}\}\frac{2\pi}{\beta}\sqrt{\frac{2\pi}{\beta a_1 a_2 a_3}}\cdot\frac{k^2}{\beta^3}(B_2 + B_4 + B_6). \qquad /П20/$$

Подставляя /П16/, /П18/, /П20/ в /П17/, получаем

$$M = \frac{Q^2}{2a_3} - \left[\left(\frac{6b_3}{a_3} + \frac{c_2}{a_2} + \frac{c_3}{a_1}\right)\frac{k^2}{\beta} + b_3 k^4\right] + \frac{k^2}{\beta^3}(B_2 + B_4 + B_6). \qquad /П21/$$

Подставляя /П21/ в /4/, для $\mathcal{F}$ получаем /9/.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Экспериментальные данные будем аппроксимировать формулой /13/. Сравнивая /13/ и /12/, получаем систему уравнений для определения a_γ, b_{11}^{γ}, b_{12}^{γ}. Опуская для простоты индекс γ, запишем эту систему в виде

$$A = \frac{3k_B}{a}, \qquad /П22/$$

$$B = \frac{9bk_B^2}{a^3}, \qquad /П23/$$

$$C = \frac{3k_B^3}{a}\left[\frac{99}{4}b^2 + 6(b_{11})^2 + 4(b_{12})^2\right], \qquad /П24/$$

где

$$b = b_{11} + \frac{2}{3}b_{12}\,. \qquad /П25/$$

Подставляя в /П23/ значение a, выраженное из /П22/, и исключая из /П24/ b_{12} с помощью /П25/, получаем

$$C = \frac{A^5}{81k_B^2}\left(15(b_{11})^2 - 18bb_{11} + \frac{135}{4}b^2\right), \qquad /П26/$$

где $b = 3Bk_B/A^3$. После сокращения общих множителей получаем квадратное уравнение для определения b_{11} в виде

$$b_{11}^2 - \frac{6}{5}bb_{11} + \frac{9}{4}b^2 - \frac{27Ck_B^2}{5A^5} = 0\,.$$

Решая его, получаем

$$b_{11} = \frac{3}{5}b \pm \left(-1{,}89b^2 + \frac{27Ck_B^2}{5A^5}\right)^{1/2} = \frac{3}{5}b \pm \left(-1{,}89b^2 + \frac{0{,}6ACb^2}{B^2}\right)^{1/2} =$$

$$= \frac{3}{5}b \pm b\left(-1{,}89 + \frac{0{,}6AC}{B^2}\right)^{1/2}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов С.А., Михальченко В.П., Веневцев Ю.Н. ДАН СССР, 1979, 248, с.865.
2. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. "Наука", М., 1973.
3. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. "Наука", М., 1979.
4. Двайт Г.Б. Таблицы интегралов и другие математические таблицы. "Наука", М., 1978.
5. Venevtsev Yu.N. J.Phys.Soc.Jpn, 1980, 49, Suppl.B, p.p.49-52.

Рукопись поступила в издательский отдел
2 февраля 1984 года

Балашов С.М., Веневцев Ю.Н., Федянин В.К. Р17-84-56

К вопросу о температурном ангармонизме в перовскитах

С использованием многоподрешеточной модели в приближении молекулярного поля получено выражение для свободной энергии кристалла типа перовскита. Получено теоретическое выражение для зависимости среднего квадрата теплового смещения как функции коэффициентов ангармоничности гамильтониана кристалла. Проведена оценка коэффициентов ангармоничности на основе имеющихся в литературе экспериментальных данных.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1984

Перевод О.С.Виноградовой

Balashov S.M., Venevtsev Yu.N., Fedyanin V.K. P17-84-56

On Temperature Anharmonicity in Perovskites

The expression for the free energy of the perovskite-type crystal is obtained in the molecular field approximation using the manysublattice model. The theoretical expression is derived for the dependence of the mean square displacement as a function of the anharmonicity coefficients of the crystal Hamiltonian. The anharmonicity coefficients are evaluated on the basis of the available experimental data.

The investigation has been performed at the Laboratory of Theoretical Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1984