

**сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна**

P17-86-25

Х.Насрулов, Н.М.Плакида

**ДИНАМИКА РЕШЕТКИ SrTiO_3 С ВАКАНСИЯМИ
ПРИ СТРУКТУРНОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ**

1986

Как показывают эксперименты, вакансии ионов кислорода оказывают сильное влияние на мягкие фоннные моды в SrTiO_3 ^{/1-3/}. Это объясняется особой ролью иона кислорода в возникновении неустойчивости решетки и структурного фазового перехода ввиду его большой нелинейной поляризуемости. Отсутствие иона кислорода приводит к локальному подавлению неустойчивости решетки, и, следовательно, к изменению локального потенциала в ячейке. Согласно /1/, основную роль в возникновении мягкой антидисторсионной фоннной моды играет межионное взаимодействие $\text{Ti} - \text{O}$.

В работе /4/ нами была изучена термодинамика решетки с вакансиями на основе вариационного принципа Боголюбова. При этом появление вакансий в элементарной ячейке рассматривалось как возникновение дефектной ячейки с параметрами взаимодействия, отличающимися от параметров в идеальном кристалле. Целью настоящей работы является изучение влияния вакансий на динамику решетки при антидисторсионном фазовом переходе. В п.1 записывается модельный гамильтониан в терминах локальной нормальной координаты и выводится функция Грина для решетки с дефектами. В п.2 получены уравнения для частот мягких мод для тетрагональной и кубической фаз, зависящие от концентрации дефектных ячеек. Уравнение для параметра порядка рассмотрено в п.3. Обсуждение результатов и сравнение с экспериментами для частоты мягкой моды и температуры фазового перехода при различной концентрации дефектов проводится в п.4.

1. ГАМИЛЬТониАН МОДЕЛИ И ФУНКЦИИ ГРИНА

В работе /4/ нами предложен модельный гамильтониан для описания структурного фазового перехода, вызванного мягкой модой R_{25} в точке $\vec{q}_R = \frac{\pi}{a}(111)$ зоны Бриллюэна в кристалле SrTiO_3 с вакансиями. При этом было использовано представление локальной нормальной координаты /ЛНК/ $R_\lambda(\vec{\ell})$, описывающей вращение октаэдра TiO_6 в элементарной ячейке $\vec{\ell}$ относительно оси $\lambda = 1, 2, 3$ /или $\lambda = x, y, z$ / см. /5/. Дефектная ячейка определялась с помощью оператора проектирования: $t_{\vec{\ell}} = 1/0$, если ячейка $\vec{\ell}$ дефектная /нормальная/.

В настоящей работе мы воспользуемся приближенным выражением для ЛНК $R_\lambda(\vec{\ell})$, полагая

$$u_\alpha(\vec{\ell}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{m_k}} \sum_{\lambda} e_\alpha(\vec{k}, \vec{q}_R, \lambda) R_\lambda(\vec{\ell}),$$

где $e_a(\vec{k}, \vec{q}_R \lambda)$ - вектор поляризации моды R_{25} при $\vec{q} = \vec{q}_R$, $m_k = m$ - масса иона кислорода. Представление /1/ может быть получено из общей формулы, связывающей смещение $u_a(\vec{l}, \vec{k})$ иона кислорода сорта k вдоль оси $a = x, y, z$ в ячейке \vec{l} с ЛНК, если для вектора поляризации воспользоваться приближением $e_a(\vec{k}, \vec{q} \lambda) \approx e_a(\vec{k}, \vec{q}_R \lambda)$. В этом приближении модельный гамильтониан /1/ в работе /4/ для моды R_{25} в кристалле $SrTiO_3$ с вакансиями может быть записан в виде:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\vec{l}} \frac{P_{\lambda}^2(\vec{l})}{I_{\vec{l}}} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{l}} C_{\lambda} (1 + \gamma t_{\vec{l}}) R_{\lambda}^2(\vec{l}) + \frac{1}{4} \sum_{\substack{\lambda \mu \\ \vec{l} \neq \vec{l}'}} \Gamma_{\lambda \mu} (1 - \beta t_{\vec{l}}) R_{\lambda}^2(\vec{l}) R_{\mu}^2(\vec{l}') - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\lambda \mu \\ \vec{l} \neq \vec{l}'}} \Phi_{\lambda \mu}(\vec{l} \vec{l}') R_{\lambda}(\vec{l}) R_{\mu}(\vec{l}'), \quad /1/$$

где гармоническое взаимодействие представлено в виде одночастичной составляющей C_{λ} и взаимодействия $\Phi_{\lambda \mu}(\vec{l} \vec{l}')$ при $\vec{l} \neq \vec{l}'$. При этом предполагается, что вакансии существенно влияют лишь на одночастичный потенциал, в котором параметры γ и β описывают относительное изменение гармонической и ангармонической силовых постоянных;

$$\Gamma_{\lambda \mu} = \Gamma_1 \delta_{\lambda \mu} + 2\Gamma_2 (1 - \delta_{\lambda \mu}), \quad I_{\vec{l}} = 1 - \epsilon t_{\vec{l}},$$

где $I_{\vec{l}}$ - безразмерный момент инерции и ϵ - его относительное изменение. Как показано в /2/, появление вакансий ионов кислорода приводит к стабилизации неустойчивой в гармоническом приближении идеальной решетки, т.е. $\omega_{\lambda R}^2 = C_{\lambda} - \Phi_{\lambda \lambda}(\vec{q}_R) < 0$, в то время как $C_{\lambda}(1 + \gamma) - \Phi_{\lambda \lambda}(\vec{q}_R) > 0$.

Введем однофазонные двухвременные функции Грина /ФГ/ от операторов ЛНК

$$G_{\lambda \mu}(\vec{l} \vec{l}', t - t') = -i\theta(t - t') \langle [R_{\lambda}(\vec{l}), R_{\mu}(\vec{l}')] \rangle.$$

Уравнения для них после Фурье-преобразования по времени имеют вид

$$(1 - \epsilon t_{\vec{l}}) \omega^2 G_{\lambda \mu}(\vec{l} \vec{l}', \omega) = \delta_{\lambda \mu} \delta_{\vec{l} \vec{l}'} + C_{\lambda} (1 + \gamma t_{\vec{l}}) G_{\lambda \mu}(\vec{l} \vec{l}', \omega) + \sum_{\nu} \Gamma_{\lambda \mu} (1 - \beta t_{\vec{l}}) \langle \langle R_{\lambda}(\vec{l}) R_{\nu}^2(\vec{l}') \rangle \rangle_{\omega} - \sum_{\nu \vec{l}_1} \Phi_{\lambda \nu}(\vec{l} \vec{l}_1) G_{\nu \mu}(\vec{l}_1 \vec{l}', \omega). \quad /2/$$

Структурный фазовый переход в точке \vec{q}_R характеризуется трехкомпонентным параметром порядка, который определяется средним значением ЛНК при $T < T_R$, где T_R - температура фазового перехода. Поэтому, представляя ЛНК в виде

$$R_{\lambda}(\vec{l}) = A_{\lambda}(\vec{l}) + r_{\lambda}(\vec{l}),$$

где $A_{\lambda}(\vec{l}) = \langle R_{\lambda}(\vec{l}) \rangle = A_{\lambda} e^{i\vec{q}_R \vec{l}}$ и A_{λ} - трехкомпонентный параметр порядка, а $r_{\lambda}(\vec{l})$ - флуктуационная часть, воспользуемся псевдогар-

моническим приближением для ФГ более высокого порядка, полагая /см. /6/ /:

$$\langle \langle r_{\lambda}(\vec{l}) r_{\mu}^2(\vec{l}') | r_{\lambda'}(\vec{l}'') \rangle \rangle_{\omega} = \langle \langle r_{\lambda}(\vec{l}) | r_{\lambda'}(\vec{l}'') \rangle \rangle \cdot \langle r_{\mu}^2(\vec{l}') \rangle + 2 \langle \langle r_{\mu}(\vec{l}') | r_{\lambda'}(\vec{l}'') \rangle \rangle_{\omega} \cdot \langle r_{\lambda}(\vec{l}) r_{\mu}(\vec{l}') \rangle.$$

В результате уравнение для ФГ /2/ запишется в виде:

$$(1 - \epsilon t_{\vec{l}}) \omega^2 G_{\lambda \mu}(\vec{l} \vec{l}', \omega) = \delta_{\lambda \mu} \delta_{\vec{l} \vec{l}'} + C_{\lambda} (1 + \gamma t_{\vec{l}}) G_{\lambda \mu}(\vec{l} \vec{l}', \omega) - \sum_{\nu \vec{l}_1} \Phi_{\lambda \mu}(\vec{l} \vec{l}_1) G_{\nu \lambda}(\vec{l}_1 \vec{l}', \omega) + \sum_{\nu} \Gamma_{\lambda \nu} (1 - \beta t_{\vec{l}}) \{ [A_{\nu}^2(\vec{l}) + D_{\nu \nu}(\vec{l} \vec{l}', \omega)] G_{\nu \mu}(\vec{l} \vec{l}', \omega) + 2[A_{\lambda}(\vec{l}) A_{\nu}(\vec{l}) + D_{\lambda \nu}(\vec{l} \vec{l}', \omega)] G_{\nu \mu}(\vec{l} \vec{l}', \omega) \}, \quad /3/$$

где введена корреляционная функция /КФ/ $D_{\lambda \mu}(\vec{l} \vec{l}') = \langle r_{\lambda}(\vec{l}) r_{\mu}(\vec{l}') \rangle$. Учитывая, что значения параметра порядка A_{λ} и корреляционной функции $D_{\lambda \mu}(\vec{l} \vec{l}')$ в дефектной ($t_{\vec{l}}=1$) и нормальной ($t_{\vec{l}}=0$) ячейках могут быть разными, введем обозначения

$$A_{\lambda}(\vec{l}) = A_{(1)\lambda} (1 - t_{\vec{l}}) + A_{(2)\lambda} t_{\vec{l}}, \quad /4/ \\ D_{\lambda \mu}(\vec{l} \vec{l}') = D_{(1)\lambda \mu}(\vec{l} \vec{l}') (1 - t_{\vec{l}}) + D_{(2)\lambda \mu}(\vec{l} \vec{l}') t_{\vec{l}}.$$

С учетом /4/ уравнение для ФГ принимает вид

$$\sum_{\nu \vec{l}_1} \{ (\omega^2 - C_{\lambda}) \delta_{\lambda \nu} \delta_{\vec{l} \vec{l}_1} + \Phi_{\lambda \mu}(\vec{l} \vec{l}_1) - \sum_{\nu'} \Gamma_{\nu \nu'} [A_{(1)\nu'}^2 + D_{(1)\nu'}] \delta_{\lambda \nu} \delta_{\vec{l} \vec{l}_1} - 2\Gamma_{\lambda \nu} [A_{(1)\lambda}(\vec{l}) A_{(1)\nu}(\vec{l}') + D_{(1)\lambda \nu}(\vec{l} \vec{l}')] \delta_{\vec{l} \vec{l}_1} \} G_{\nu \mu}(\vec{l}_1 \vec{l}', \omega) = \quad /5/$$

$$= \delta_{\lambda \mu} \delta_{\vec{l} \vec{l}'} + \sum_{\nu} V_{\lambda \nu}(\omega) t_{\vec{l}} G_{\nu \mu}(\vec{l} \vec{l}', \omega),$$

где $V_{\lambda \mu}(\omega)$ - матрица возмущения:

$$V_{\lambda \mu}(\omega) = (\epsilon \omega^2 + \gamma C_{\lambda}) \delta_{\lambda \mu} + \sum_{\nu} \Gamma_{\lambda \nu} [(1 - \beta)(A_{(2)\nu}^2 + D_{(2)\nu}) - A_{(1)\nu}^2 - D_{(1)\nu}] \delta_{\lambda \mu} + 2\Gamma_{\lambda \mu} [(1 - \beta)(A_{(2)\lambda} A_{(2)\mu} + D_{(2)\lambda \mu}) - A_{(1)\lambda} A_{(1)\mu} - D_{(1)\lambda \mu}]. \quad /6/$$

Введем ФГ идеальной решетки согласно уравнению:

$$\{ G_{\lambda \mu}^0(\vec{l} \vec{l}_1, \omega) \}^{-1} = (\omega^2 - C_{\lambda}) \delta_{\lambda \mu} \delta_{\vec{l} \vec{l}_1} + \Phi_{\lambda \nu}(\vec{l} \vec{l}_1) - \sum_{\nu'} \Gamma_{\lambda \nu'} (A_{(1)\nu'}^2 + D_{(1)\nu'}) \delta_{\lambda \mu} + 2\Gamma_{\lambda \nu} (A_{(1)\lambda} A_{(1)\nu} + D_{(1)\lambda \nu}) \delta_{\vec{l} \vec{l}_1}. \quad /7/$$

Умножая обе части /5/ на $G_{\nu_1 \lambda}^{\circ}(\vec{\ell}_2 \vec{\ell}', \omega)$ и суммируя по $\lambda, \vec{\ell}'$, получим уравнение Дайсона

$$G_{\lambda \mu}(\vec{\ell} \vec{\ell}', \omega) = G_{\lambda \mu}^{\circ}(\vec{\ell} \vec{\ell}', \omega) + \sum_{\nu \nu'} \sum_{\vec{\ell}_1} G_{\lambda \mu}^{\circ}(\vec{\ell} \vec{\ell}_1, \omega) V_{\nu \nu'}(\omega) t_{\vec{\ell}_1} G_{\nu' \mu}(\vec{\ell}_1 \vec{\ell}', \omega). \quad /8/$$

Для ФГ дефектной ячейки, $t_{\vec{\ell}} = 1$, из /8/ находим

$$G_{\lambda \mu}(\vec{\ell} \vec{\ell}', \omega) = \sum_{\nu} M_{\lambda \nu}(\omega) G_{\nu \mu}^{\circ}(\vec{\ell} \vec{\ell}', \omega) + \quad /9/$$

$$+ \sum_{\vec{\ell}_1 \neq \vec{\ell}} \sum_{\nu \nu_1 \nu_2} M_{\lambda \nu}(\omega) G_{\nu \nu_1}^{\circ}(\vec{\ell} \vec{\ell}_1, \omega) V_{\nu_1 \nu_2}(\omega) t_{\vec{\ell}_1} G_{\nu_2 \mu}(\vec{\ell}_1 \vec{\ell}', \omega),$$

где

$$M_{\lambda \nu}^{-1}(\omega) = \delta_{\lambda \nu} - \sum_{\nu'} G_{\lambda \nu'}^{\circ}(\vec{\ell} \vec{\ell}', \omega) V_{\nu' \nu}(\omega). \quad /10/$$

Подставляя /9/ в /8/, нетрудно получить уравнение для усредненной по конфигурациям дефектов ФГ $\bar{G}_{\lambda \mu}(\vec{\ell} \vec{\ell}', \omega)$. При учете только "горизонтальных диаграмм" /см. /7/ /, решение записывается в виде

$$\text{де ряда по концентрации дефектов } p = \langle t_{\vec{\ell}} \rangle = N^{-1} \sum_{\vec{\ell}=1}^N t_{\vec{\ell}}:$$

$$\bar{G}_{\lambda \mu}(\vec{\ell} - \vec{\ell}', \omega) = G_{\lambda \mu}^{\circ}(\vec{\ell} \vec{\ell}', \omega) + p \sum_{\vec{\ell}_1, \nu \nu_1 \nu_2} G_{\lambda \mu}^{\circ}(\vec{\ell} \vec{\ell}_1, \omega) V_{\nu \nu_1}(\omega) M_{\nu_1 \nu_2}(\omega) G_{\nu_2 \lambda}^{\circ}(\vec{\ell}_1 \vec{\ell}', \omega) + \quad /11/$$

$$+ p^2 \sum_{\nu \nu_1 \nu_2} \sum_{\vec{\ell}_1 \neq \vec{\ell}_2} G_{\lambda}^{\circ}(\vec{\ell} \vec{\ell}_1, \omega) V_{\nu \nu_1}(\omega) M_{\nu_1 \nu_2}(\omega) G_{\nu_2 \nu_3}^{\circ}(\vec{\ell}_1 \vec{\ell}_2, \omega) \times \\ \times V_{\nu_3 \nu_4}(\omega) M_{\nu_4 \nu_5}(\omega) G_{\nu_5 \lambda}^{\circ}(\vec{\ell}_2 \vec{\ell}', \omega) + \dots$$

Суммирование этого ряда по p удобно провести отдельно в кубической фазе при $T > T_R$ и в тетрагональной фазе при $T < T_R$.

2. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЧАСТОТЫ МЯГКОЙ МОДЫ

Рассмотрим сначала тетрагональную фазу, в которой только одна из компонент параметра порядка отлична от нуля, например:

$A_{\lambda} = A \delta_{\lambda 1}$. В этом случае не равны нулю также только диагональные компоненты КФ и ФГ идеальной решетки

$$D_{\lambda \lambda} \equiv D_{\lambda} = \{D_1, D_2 = D_3\}, \quad G_{\lambda \lambda}^{\circ} \equiv G_{\lambda}^{\circ} = \{G_1^{\circ}, G_2^{\circ} = G_3^{\circ}\}$$

и диагональные компоненты функций /6/ и /10/:

$$V_{\lambda}(\omega) = \epsilon \omega^2 + \gamma C_{\lambda} + 3\Gamma_1 [(1 - \beta)(A_{(2)\lambda}^2 + D_{(2)\lambda}) - A_{(1)\lambda}^2 - D_{(1)\lambda}] + \\ + 2\Gamma_2 \sum_{\nu \neq \lambda} [(1 - \beta)(A_{(2)\nu}^2 + D_{(2)\nu}) - A_{(1)\nu}^2 - D_{(1)\nu}], \quad /12/$$

$$M_{\lambda}(\omega) = [1 - G_{\lambda}^{\circ}(\vec{\ell} \vec{\ell}', \omega) V_{\lambda}(\omega)]^{-1}. \quad /13/$$

Следовательно, для ФГ /11/ в тетрагональной фазе находим:

$$\bar{G}_{\lambda}(\vec{\ell} \vec{\ell}', \omega) = G_{\lambda}^{\circ}(\vec{\ell} \vec{\ell}', \omega) + p \sum_{\vec{\ell}_1} G_{\lambda}^{\circ}(\vec{\ell} \vec{\ell}_1, \omega) V_{\lambda}(\omega) G_{\lambda}^{\circ}(\vec{\ell}_1 \vec{\ell}', \omega) + \\ + p^2 \sum_{\vec{\ell}_1 \neq \vec{\ell}_2} G_{\lambda}^{\circ}(\vec{\ell} \vec{\ell}_1, \omega) V_{\lambda}(\omega) M_{\lambda}(\omega) G_{\lambda}^{\circ}(\vec{\ell}_1 \vec{\ell}_2, \omega) V_{\lambda}(\omega) M_{\lambda}(\omega) G_{\lambda}^{\circ}(\vec{\ell}_2 \vec{\ell}', \omega) + \dots$$

Переходя здесь к Фурье-представлению:

$$\bar{G}_{\lambda}(\vec{\ell} \vec{\ell}', \omega) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} \bar{G}_{\lambda}(\vec{q}) e^{i\vec{q}(\vec{\ell} - \vec{\ell}')}$$

и выполняя суммирование по p , получим

$$\bar{G}_{\lambda}(\vec{q}, \omega) = G_{\lambda}^{\circ}(\vec{q}, \omega) [1 - p M_{\lambda}(\omega) V_{\lambda}(\omega) G_{\lambda}^{\circ}(\vec{q}, \omega)]^{-1}. \quad /14/$$

Фурье-представление ФГ идеальной решетки /7/ в тетрагональной фазе имеет вид:

$$G_{\lambda}^{\circ}(\vec{q}, \omega) = \sum_j \frac{|e_{\lambda}(\vec{q}j)|^2}{\omega^2 - \Omega_{0j}^2(\vec{q})}, \quad /15/$$

где $e_{\lambda}(\vec{q}j)$ - векторы поляризации и $\Omega_{0j}^2(\vec{q})$ - частоты мягкой моды / $j = 1, 2, 3$ / определяются из уравнения:

$$\Omega_{0j}^2(\vec{q}) e_{\lambda}(\vec{q}j) = \sum_{\mu} \{ [C_{\mu} + 3\Gamma_1 (A_{(1)\mu}^2 + D_{(1)\mu}) + \\ + 2\Gamma_2 \sum_{\nu \neq \mu} (A_{(1)\nu}^2 + D_{(1)\nu})] \delta_{\lambda \mu} - \Phi_{\lambda \mu}(\vec{q}) \} e_{\mu}(\vec{q}j). \quad /16/$$

Так как в точке $\vec{q} = \vec{q}_k$ векторы поляризации диагональны: $e_{\lambda}(\vec{q}_k j) = \delta_{\lambda j}$, из /16/ для частоты мягкой моды в идеальной решетке получим

$$\Omega_{0\lambda}^2(\vec{q}_R) = \omega_{\lambda R}^2 + 3\Gamma_1 (A_{(1)\lambda}^2 + D_{(1)\lambda}) + 2\Gamma_2 \sum_{\mu \neq \lambda} (A_{(1)\mu}^2 + D_{(1)\mu}), \quad /17/$$

где $\omega_{\lambda R}^2 = C_{\lambda} - \Phi_{\lambda \lambda}(\vec{q}_R) < 0$ - затравочная гармоническая частота.

Частота мягкой моды для решетки с дефектами определяется полюсами ФГ /14/ при $\vec{q} = \vec{q}_R$:

$$\Omega_{\lambda}^2(\vec{q}_R) = \Omega_{0\lambda}^2(\vec{q}_R) + p M(\omega = \Omega_{\lambda}(\vec{q}_R)) V_{\lambda}(\omega = \Omega_{\lambda}(\vec{q}_R)), \quad /18/$$

где $V_{\lambda}(\omega)$ и $M_{\lambda}(\omega)$ определяются формулами /12/ и /13/.

КФ нормальной ячейки $D_{(1)\lambda}$ и ячейки с дефектами $D_{(2)\lambda}$ определяются соответствующими ФГ $G_{\lambda}^{\circ}(\vec{\ell} = \vec{\ell}', \omega)$ и $G_{\lambda}(\vec{\ell} = \vec{\ell}', \omega)$. Для по-

следней, пренебрегая поправками порядка p в /9/, получаем:

$$G_{\lambda}^d(\vec{\ell} = \vec{\ell}', \omega) = M_{\lambda}(\omega) G_{\lambda}^o(\vec{\ell} = \vec{\ell}', \omega).$$

Эта ФГ определяет и частоту колебаний в дефектной ячейке

$$M_{\lambda}^{-1}(\omega) = 1 - V_{\lambda}(\omega) \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}j} \frac{|e_{\lambda}(\vec{q}j)|^2}{\omega^2 - \Omega_j^2(\vec{q})} = 0. \quad /19/$$

При температуре выше фазового перехода решетка имеет кубическую симметрию. Полагая при этом $A_{(1)} = A_{(2)} = 0$ и $D_{(1)\lambda} = D_{(1)}$, $D_{(2)\lambda} = D_{(2)}$, из уравнения /18/ для частоты трехкратно вырожденной мягкой моды получим выражение

$$\Omega^2(\vec{q}_R T) = \Omega_0^2(\vec{q}_R) + pM(\omega = \Omega(\vec{q}_R T)) V(\omega = \Omega(\vec{q}_R T)). \quad /20/$$

При этом частота мягкой моды идеальной решетки $\Omega_0^2(\vec{q}_R)$ и функции $M(\omega)$, $V(\omega)$ имеют вид:

$$\Omega_0^2(\vec{q}_R T) = \omega_R^2 + \Gamma D_{(1)}(T), \quad \Gamma = 3\Gamma_1 + 4\Gamma_2, \quad /21/$$

$$V(\omega) = \epsilon \omega^2 + \gamma C + \Gamma[(1 - \beta)D_{(2)} - D_{(1)}],$$

$$M^{-1}(\omega) = 1 - G^o(\vec{\ell}\vec{\ell}', \omega) V(\omega).$$

Температура структурного фазового перехода T_R определяется из уравнения $\Omega^2(\vec{q}_R T_R) = 0$, которое, согласно /20/, приводит к условию:

$$\Omega_0^2(\vec{q}_R T_R) + pM(0) V(0) = 0. \quad /22/$$

В п.4 это уравнение будет использовано для определения зависимости T_R от концентрации дефектов p .

3. УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА

В уравнение для определения частоты мягкой моды в тетрагональной фазе /18/ входит равновесное значение параметра порядка для нормальной $A_{(1)\lambda}$ и дефектной $A_{(2)\lambda}$ ячеек. Уравнение для параметра порядка определим из условия равновесия

$$F_{\lambda}(\vec{\ell}) = \left\langle \frac{\partial H}{\partial R_{\lambda}(\vec{\ell})} \right\rangle,$$

где $F_{\lambda}(\vec{\ell})$ - внешняя сила, действующая на ячейку $\vec{\ell}$. Подставляя ЛНК $R_{\lambda}(\vec{\ell})$ в виде

$$R_{\lambda}(\vec{\ell}) = A(\vec{\ell}) \delta_{\lambda 1} + \delta A_2(\vec{\ell}) + r_2(\vec{\ell}),$$

для равновесной части параметра порядка при $T < T_R$ $A(\vec{\ell}) = A e^{i\vec{q}_R \vec{\ell}}$, не зависящей от $F_{\lambda}(\vec{\ell})$, и для неравновесной добавки $\delta A_{\lambda}(\vec{\ell})$, пропорциональной $F_{\lambda}(\vec{\ell})$, получим уравнения:

$$A(\vec{\ell}) \{ C + \Gamma_1 [A^2(\vec{\ell}) + 3D_{(1)}(\vec{\ell}\vec{\ell})] + 4\Gamma_2 D_2(\vec{\ell}\vec{\ell}) \} - \sum_{\vec{\ell}'} \Phi(\vec{\ell}\vec{\ell}') A(\vec{\ell}') = -t_{\vec{\ell}} A(\vec{\ell}) [\gamma C - \beta \Gamma_1 (A^2(\vec{\ell}) + 3D_{(1)}(\vec{\ell}\vec{\ell})) - 4\beta \Gamma_2 D_2(\vec{\ell}\vec{\ell})], \quad /23/$$

$$\delta A_{\lambda}(\vec{\ell}) \{ C + 3\Gamma_1 [A^2(\vec{\ell}) + D_{(1)}(\vec{\ell}\vec{\ell})] + 4\Gamma_2 D_2(\vec{\ell}\vec{\ell}) \} - \sum_{\vec{\ell}'} \Phi(\vec{\ell}\vec{\ell}') A(\vec{\ell}') = F_{\lambda}(\vec{\ell}) - t_{\vec{\ell}} \{ \gamma C - 3\beta \Gamma_1 [A^2(\vec{\ell}) + D_{(1)}(\vec{\ell}\vec{\ell})] - 4\beta \Gamma_2 D_2(\vec{\ell}\vec{\ell}) \} \delta A_{\lambda}(\vec{\ell}) \quad /24/$$

в линейном приближении по $\delta A_{\lambda}(\vec{\ell})$. Вводя в этих уравнениях аналогично /4/ параметр порядка и КФ для нормальной и дефектной ячеек, проведем конфигурационное усреднение по $t_{\vec{\ell}}$. Уравнение /23/ для равновесных параметров порядка $A_{(1)}$ и $A_{(2)}$ примет вид:

$$A_{(1)} [C - \Phi(\vec{q}_R) + \Gamma_1 A_{(1)}^2 + 3\Gamma_1 D_{(1)1} + 4\Gamma_2 D_{(1)2}] + p\Phi(\vec{q}_R) (A_{(1)} - A_{(2)}) = 0, \\ A_{(2)} [C - \Phi(\vec{q}_R) + \gamma C + \Gamma_1 (1 - \beta) A_{(2)}^2 + 3\Gamma_1 (1 - \beta) D_{(2)1} + 4\Gamma_2 (1 - \beta) D_{(2)2} + (1 - p)\Phi(\vec{q}_R) (A_{(2)} - A_{(1)})] = 0. \quad /25/$$

Исключая здесь член с взаимодействием, запишем /25/ в виде

$$A_{(1)} [C + \Gamma_1 A_{(1)}^2 + 3\Gamma_1 D_{(1)1} + 4\Gamma_2 D_{(1)2}] = A_{(2)} [(1 + \gamma)C + \Gamma_1 (1 - \beta) A_{(2)}^2 + 3\Gamma_1 (1 - \beta) D_{(2)1} + 4\Gamma_2 (1 - \beta) D_{(2)2}].$$

Из этого уравнения следует, что при стабилизирующем дефекте, таком, как вакансия, параметр порядка для обоих типов ячеек обращается в нуль при одной и той же температуре T_R .

Действуя аналогично, как при выводе ФГ в п.2, из уравнений /24/ получим выражение для неравновесной части параметра порядка, усредненного по конфигурации дефектов. Для произвольной ячейки имеем

$$\delta \bar{A}_{\lambda}(\vec{\ell}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} \frac{\chi_{0\lambda}(\vec{q}) F_{\lambda}(\vec{q})}{1 + pM_{\lambda}(0) \chi_{0\lambda}(\vec{q}) V_{\lambda}(0)} e^{i\vec{q}\vec{\ell}} \quad /26/$$

и для дефектной ячейки

$$\delta A_{\lambda}^o(\vec{\ell}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} M_{\lambda}(0) \chi_{0\lambda}(\vec{q}) F_{\lambda}(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{\ell}},$$

где $\chi_{0\lambda}^{-1}(\vec{q}) = \Omega_{0\lambda}^2(\vec{q})$ - статическая восприимчивость идеальной решетки.

Отметим, что определение температуры фазового перехода, которое следует из выражения для неравновесной части параметра порядка /26/:

$$1 + pM_{\lambda}(0) \chi_{0\lambda}(\vec{q}_R) V_{\lambda}(0) = 0,$$

совпадает с уравнением /22/, полученным из уравнения для ФГ.

4. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для сравнения с экспериментами /1-2/ необходимо провести численное решение системы уравнений /20/, /21/. Для упрощения расчетов примем, что КФ нормальной и дефектной ячеек одинаковы: $D_{(1)} = D_{(2)} = D(T)$. Вычислим их в приближении средней по спектру частоты мягкой моды /5/:

$$D_{\lambda}(T) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}_j} \frac{|e_{\lambda}(\vec{q}_j)|^2}{2\Omega_{0j}(q)} \frac{\Omega_{0j}(q)}{2T} \approx \frac{1}{2\Omega_{0\lambda}(T)} \text{cth} \frac{\Omega_{0\lambda}(T)}{2T},$$

где было принято приближение $e_{\lambda}(\vec{q}_j) \approx e_{\lambda}(\vec{q}_{Rj}) = \delta_{\lambda j}$ и введена средняя по спектру частота

$$\Omega_{0\lambda}^2(Y) = \Omega_{0\lambda}^2(\vec{q}_R, T) + \Omega_0^2,$$

Ω_0^2 имеет смысл полуширины фоновой зоны.

В этих приближениях и пренебрегая изменением массы для частоты мягких мод для кубической фазы, получим выражение

$$\Omega^2(\vec{q}_R, T) = \omega_R^2 + \Gamma D(T) + \frac{\Omega_0^2 + V_0(1+p)}{2} \left[1 - \sqrt{1 - p \frac{4\Omega_0^2 V_0}{[\Omega_0^2 + V_0(1+p)]^2}} \right], \quad /27/$$

где

$$V_0 = \gamma C - \beta \Gamma D(T), \quad D(T) = \frac{1}{2\sqrt{\Omega_0^2(\vec{q}_R) + \Omega_0^2}} \text{cth} \frac{\sqrt{\Omega_0^2(\vec{q}_R) + \Omega_0^2}}{2T}.$$

Для оценки параметров идеальной решетки ω_R^2 , Γ и Ω_0^2 воспользуемся экспериментальными данными /2/ для частоты мягкой моды при двух значениях температуры: при $T = 105$ К и при $T = 285$ К. Это позволяет выразить ω_R^2 и Γ через Ω_0^2 , оставляя Ω_0^2 в виде подгоночного параметра. Учитывая прежние оценки для ω_R^2 /2,5/, примем следующие значения для параметров:

$$\omega_R^2 \approx -2613 \text{ см}^{-2}, \quad \Gamma \approx 436503 \text{ см}^{-3}, \quad \Omega_0^2 \approx 14917 \text{ см}^{-2}.$$

Для оценки параметров дефектной решетки γ и β воспользуемся значением частоты мягкой моды для концентрации вакансий $p = 2,24\%$ /2/

в области низких $/T_1 \approx 15\text{К}/$ и высоких $/T_2 \approx 285\text{К}/$ температур. Если считать, что концентрация дефектных ячеек равна концентрации вакансий ионов кислорода, то получим для параметра β значение $\beta > 1$, которое приводит к отрицательной ангармонической силовой постоянной в дефектной ячейке: $\Gamma(1-\beta) > 0$.

В экспериментальных работах /1-3/ концентрация вакансий ионов кислорода n определялась по концентрации свободных электронов. В работе /8/ отклонение зависимости параметров дефектного кристалла от линейного закона по n объясняется тем, что часть свободных электронов может быть захвачена на незаполненные оболочки. Поэтому концентрация вакансий ионов кислорода может быть больше, чем определенная по числу свободных электронов. Дополнительно учитывая деформационное искажение соседних с содержащей вакансию ячейкой, введем эффективную концентрацию дефектных ячеек в виде $p = zn$, где n - определенная в эксперименте концентрация вакансий, а z - эффективное увеличение числа дефектных ячеек. Величину z можно оценить из условия $\Gamma(1-\beta) \geq 0$ для дефектной ячейки. Например, выбирая два значения для частоты мягкой моды из эксперимента при $n = 2,24\%$ $/T \approx 15\text{К}$, $\Omega^2(\vec{q}_R) = 1100 \text{ см}^{-2}$ и $T = 285\text{К}$, $\Omega^2(\vec{q}_R) = 3850 \text{ см}^{-2}/$ получим, что $z > 16$. Это условие показывает, что на одну измеренную в эксперименте вакансию в кристалле SrTiO_3 приходится в каждом из трех направлений по 2-3 соседних дефектных ячейки. При $Z = 17$ получим следующие параметры для дефектной ячейки: $\gamma \approx 0,3573$, $\beta \approx 0,9831$.

Результаты численных расчетов по формуле /27/ для частоты мягкой моды при выбранных выше параметрах γ и β для различных концентраций n приведены на рис.1. Здесь точками обозначены экспериментальные результаты /см. /2/ /. Теоретическая зависимость $\Omega^2(\vec{q}_R, T)$, построенная для $n \approx 1,06\%$ по параметрам γ и β , определенным по экспериментальным точкам при $n \approx 2,24\%$, удовлетворительно согласуется с экспериментом.

Зависимость температуры фазового перехода T_R от n , вычисленная из уравнения /22/

$$\Omega_0^2(\vec{q}_R, T_R) + p \frac{V_0}{1 - V_0 G^0(\vec{\ell}\vec{\ell}, \Omega^2(\vec{q}_R, T_R) = 0)} = 0,$$

приведена на рис.2. Температура фазового перехода имеет линейную зависимость от концентрации вакансий только при малых n до $n \sim 0,5-0,7\%$; что соответствует эффективной концентрации дефектных ячеек $p \sim 8-12\%$. При $n_k \approx 0,9\%$ вакансий ионов кислорода $/p_k \approx 15,6\%$ дефектных ячеек/ фазовый переход исчезает: $T_R = 0$.

Таким образом, проведенные в настоящей работе расчеты температурной зависимости частоты мягкой моды и температуры фазового перехода T_R от концентрации вакансий n удовлетворительно согласуются с экспериментом при введении лишь двух подгоночных параметров γ и β , описывающих изменение одночастичного потенциала для ЛНК в дефектной ячейке. Интересным физическим результатом,

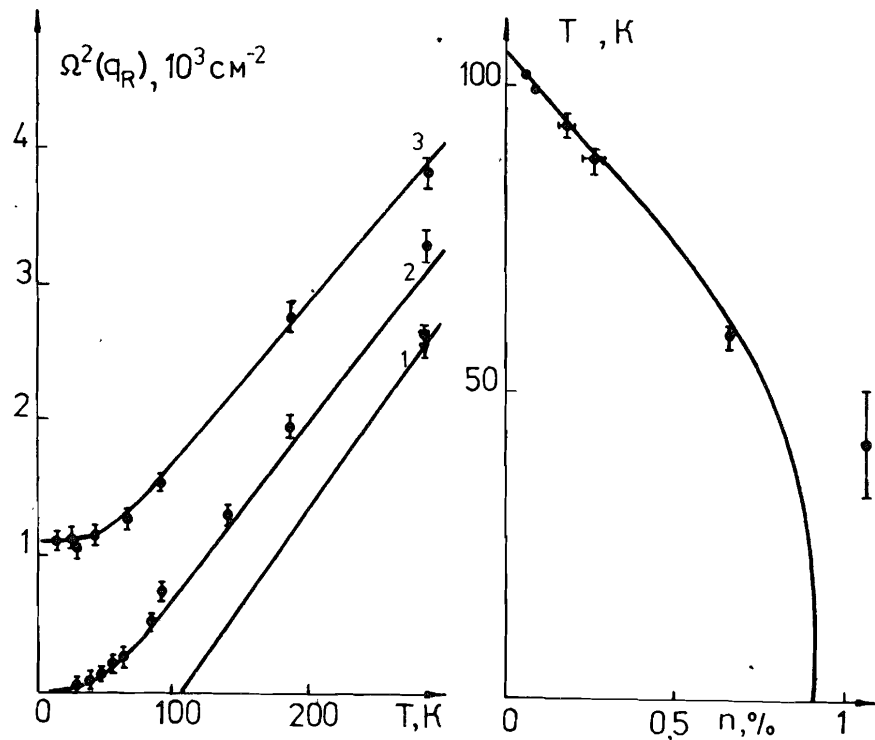


Рис.1. Температурная зависимость частоты мягкой моды $\Omega^2(\vec{q}_R)$ при концентрации вакансий: 1 - $p=0$, 2 - $p \approx 1,06\%$, 3 - $p \approx 2,24\%$. Сплошные кривые - расчет, чет. точки - эксперимент ^{/2/}. точки - эксперимент ^{/2/}.

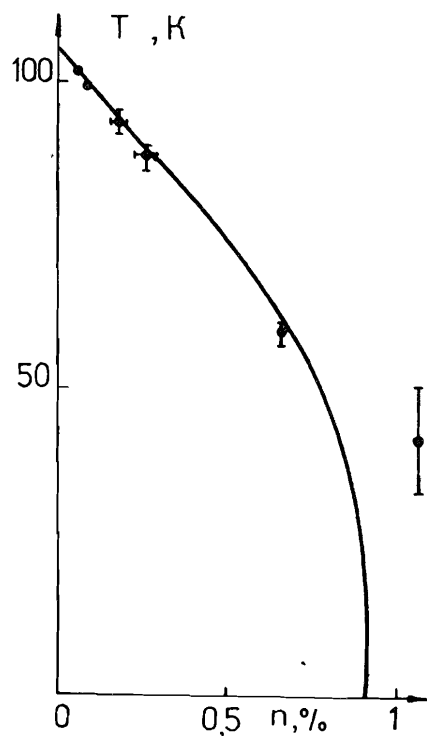


Рис.2. Зависимость температуры структурного фазового перехода T_R от концентрации вакансий p /%/. Сплошная кривая - расчет, чет. точки - эксперимент ^{/2/}.

дополняющим термодинамический расчет этих же величин в ^{/4/}, является обнаружение существенного различия в концентрации измеряемых в экспериментах ^{/1-3/} вакансий p и эффективной концентрации дефектных ячеек r : $z = r/p \geq 16$. В работе ^{/4/} этого различия не делалось, поскольку в ней подгоночными параметрами являлись лишь величины γ и βp , а не отдельно γ и β .

ЛИТЕРАТУРА

1. Bäuerle D., Rehwald W. Sol.St.Comm., 1978, 27, p.1343.
2. Wagner D. et al. Z.Phys., 1980, B37, p.317.
3. Bäuerle D. et al. Z.Phys., 1980, B38, p.337.

4. Плакида Н.М., Насрулов Х. ОИЯИ, P17-84-378, Дубна, 1984.
5. Pytte E., Feder J. Phys.Rev., 1969, 187, p.1077.
6. Плакида Н.М. В кн.: Статистическая физика и квантовая теория поля, "Наука", М., 1973, с.205.
7. Каган Ю.М. В кн.: Физика кристаллов с дефектами, Тбилиси, 1966, т.П, с.95.
8. Bussmann-Holder A. et al. Z.Phys., 1981, B41, p.353.

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

Д17-81-758	Труды II Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1981.	5 р. 40 к.
Р18-82-117	Труды IV совещания по использованию новых ядерно-физических методов для решения научно-технических и народнохозяйственных задач. Дубна, 1981.	3 р. 80 к.
Д2-82-568	Труды совещания по исследованиям в области релятивистской ядерной физики. Дубна, 1982.	1 р. 75 к.
Д9-82-664	Труды совещания по коллективным методам ускорения. Дубна, 1982.	3 р. 30 к.
Д3,4-82-704	Труды IV Международной школы по нейтронной физике. Дубна, 1982.	5 р. 00 к.
Д11-83-511	Труды совещания по системам и методам, аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1982.	2 р. 50 к.
Д7-83-644	Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Алушта, 1983.	6 р. 55 к.
Д2,13-83-689	Труды рабочего совещания по проблемам излучения и детектирования гравитационных волн. Дубна, 1983.	2 р. 00 к.
Д13-84-63	Труды XI Международного симпозиума по ядерной электронике. Братислава, Чехословакия, 1983.	4 р. 50 к.
Д2-84-366	Труды 7 Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1984.	4 р. 30 к.
Д1,2-84-599	Труды VII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1984.	5 р. 50 к.
Д17-84-850	Труды III Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1984. /2 тома/	7 р. 75 к.
Д10,11-84-818	Труды V Международного совещания по проблемам математического моделирования, программированию и математическим методам решения физических задач. Дубна, 1983	3 р. 50 к.
	Труды IX Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1984 /2 тома/	13 р. 50 к.
Д4-85-851	Труды Международной школы по структуре ядра, Алушта, 1985.	3 р. 75 к.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу:
101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79
Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований

Насрулов Х., Плакида Н.М.

P17-86-25

Динамика решетки SrTiO_3 с вакансиями при структурном фазовом переходе

Рассмотрена ангармоническая модель антидисторсионного структурного фазового перехода в кристалле титаната стронция с вакансиями ионов кислорода. Вычислены фононные функции Грина дефектного кристалла и определены частоты мягких мод. Полученная для них температурная зависимость хорошо согласуется с экспериментом при различных концентрациях вакансий.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1986

Перевод О.С.Виноградовой

Nasruloev H., Plakida N.M.

P17-86-25

Lattice Dynamics of SrTiO_3 with Vacancies at Structural Phase Transition

An anharmonical model of antidistortional structural phase transition in strontium titanate with oxygen vacancies is considered. The phonon Green function for the crystal with defects is calculated, and soft mode frequencies are found. Their temperature dependence agrees with experiments at different vacancy concentrations.

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

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1986