

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



СЗ26
А-424

3071 / 2-76

9 / VIII-76

P17 - 9705

В.Л.Аксенов, Х.Бретер, Я.М.Ковальски,
Н.М.Плакида, В.Б.Приезжев

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД СМЕШАННОГО ТИПА
В МОДЕЛИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА

1976

P17 - 9705

В.Л.Аксенов, Х.Бретер, Я.М.Ковальски,
Н.М.Плакида, В.Б.Приезжев

**ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД СМЕШАННОГО ТИПА
В МОДЕЛИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА**

Направлено в ФТТ



1. Введение

Одной из моделей сегнетоэлектрика, интенсивно изучавшихся в последнее время, является модель гармонически связанных атомов, каждый из которых находится в одночастичной потенциальной яме с двойным минимумом /см.^{1/}, а также /2-6/ /. Основной энергетический параметр этой модели f_0 - величина гармонической связи в единицах высоты потенциального барьера одночастичной ямы - определяет тип фазового перехода: при $f_0 \ll 1$ - переход типа порядок-беспорядок, который в статическом пределе описывается моделью Изинга; при $f_0 \gg 1$ - переход типа смещения, который может быть описан в методе самосогласованных фононов²⁻⁴. В недавних работах⁵ переход типа смещения был рассмотрен более строго, с учетом нелинейных колебаний большой амплитуды, которые были интерпретированы как движение областей почти одинаково смещенных атомов. В работе⁶ была рассмотрена обобщенная модель, когда, наряду со статистическим разупорядочением атомов по ячейкам, учитывается и динамическая неустойчивость колебаний решетки, приводящая к переходу типа смещения. При этом возникает некоторая эффективная задача о колебаниях гармонической решетки, каждый атом которой находится в одночастичном случайном потенциале, зависящем от температуры, причем разупорядоченностью "управляет" квазиспиновая подсистема. Подобная модель может представлять практический интерес для сегнетоэлектриков, в которых эффекты туннелирования не важны, но необходим учет не-

скольких низших уровней вблизи каждого положения равновесия /в отличие от KDP^{/1/}/, и в то же время взаимодействие атомов из разных ячеек достаточно велико, так что необходим последовательный расчет фононного спектра всей решетки.

Целью настоящей работы является строгая формулировка этой модели на основе метода когерентного потенциала, который представляется в настоящее время одним из наиболее эффективных методов при изучении неупорядоченных систем /см. /^{2/}/. Помимо более последовательного расчета условных корреляционных функций смещений атомов в неупорядоченной решетке, этот метод позволяет вычислить в явном виде и фононный спектр решетки, который может быть, например, измерен по неупругому некогерентному рассеянию нейтронов.

2. Эффективный гамильтониан

При обсуждении фазового перехода в сегнетоэлектрике в определенном приближении можно рассмотреть динамику лишь одной подрешетки, упорядочение атомов которой и описывает фазовый переход^{/1/}. Простейший в этом приближении является модель гармонически связанных атомов в статическом поле $V(s_i)$ остальных, не активных атомов:

$$H = \sum_i \left\{ \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(s_i) \right\} + \frac{1}{4} \sum_{i \neq j} \phi_{ij} (\vec{s}_i - \vec{s}_j)^2 \quad /1/$$

где \vec{p}_i и \vec{s}_i - импульс и координата атома в узле решетки i . Будем предполагать для простоты, что критические смещения атомов происходят вдоль одной оси кристалла, для которых потенциал имеет вид двойной ямы:

$$V(s_i) = -\frac{A}{2} s_i^2 + \frac{B}{4} s_i^4 \quad /2/$$

с высотой потенциального барьера $u_0 = A^2/4B$ и расстоянием между минимумами $2s_0 = \sqrt{A/B}$. Однако параметры связи ϕ_{ij} описывают взаимодействие атомов в трехмерной решетке.

Строгое исследование термодинамики системы с гамильтонианом /1/, /2/ возможно лишь в одно- и двумерных случаях /см., напр., /^{5/}/. В настоящей работе мы рассмотрим приближение, которое учитывает фононные возбуждения системы, соответствующие малым колебаниям атомов вблизи некоторых положений равновесия в каждой ячейке. Последние, однако, распределены по решетке случайно и определяются самосогласованным образом колебательной и конфигурационной частями свободной энергии. В этом приближении координаты атомов удобно представить в виде средних положений равновесия b_i и смещений u_i :

$$s_i = b_i + u_i \quad /3/$$

и ввести модельный квазигармонический гамильтониан

$$H_0 = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{A}{2} \Delta_i u_i^2 \right) + \frac{1}{4} \sum_{ij} \phi_{ij} (s_i - s_j)^2 \quad /4/$$

Параметры b_i и Δ_i определим на основе вариационного принципа Боголюбова для свободной энергии

$$F_1 = F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0, \quad \frac{\delta F_1}{\delta b_i} = \frac{\delta F_1}{\delta \Delta_i} = 0, \quad /5/$$

который приводит к уравнениям:

$$\eta_i (\eta_i^2 - 1 + 3y_i) + \sum_j f_{ij} (\eta_i - \eta_j) = 0, \quad /6/$$

$$\Delta_i = 3(\eta_i^2 + y_i) - 1, \quad /7/$$

где введены безразмерные величины:

$$\eta_i = \sqrt{\frac{B}{A}} b_i, \quad y_i = \frac{B}{A} \langle u_i^2 \rangle_0, \quad f_{ij} = \frac{1}{A} \phi_{ij} \quad /8/$$

Уравнение /6/ - условия равновесия атомов в системе - имеет вид разностного уравнения и, кроме нулевого $\eta_i=0$, может иметь пространственно меняющиеся решения при соответствующем выборе краевых условий. В дальнейшем рассмотрим приближенное решение уравнения /6/, предполагая, что η_i могут принимать лишь два значения в каждой ячейке, η_+ и η_- , соответствующие средним равновесным положениям атомов в "правой" и "левой" частях одночастичного потенциала /2/. При этом пространство состояний исходного гамильтониана /1/ заменяется набором взаимно ортогональных подпространств собственных состояний гамильтонианов /4/ с произвольным распределением параметров Δ_j и η_j по двум значениям Δ_α и η_α в каждой ячейке, $\alpha=(\pm 1)$. Очевидно, что в этом приближении исключаются из рассмотрения эффекты туннелирования.

Вводя проекционные операторы t_i^α на два состояния, где i -ый атом колеблется вблизи положения η_α , эффективный гамильтониан /4/ запишем в виде:

$$H_{\text{eff}} = \sum_{i\alpha} t_i^\alpha \left(\frac{(p_i^\alpha)^2}{2m} + \frac{A}{2} \Delta_\alpha (u_i^\alpha)^2 \right) + \frac{1}{4} \sum_{ij\alpha\beta} \phi_{ij} t_i^\alpha t_j^\beta (s_i^\alpha - s_j^\beta)^2 \quad /9/$$

Усредненное условие равновесия /6/ для атома в ячейке i , находящегося в состоянии α ($t_i^\alpha=1$), имеет вид:

$$\eta_\alpha (\eta_\alpha^2 - 1 + 3y_\alpha) + f_0 t_{-\alpha} (\eta_+ + |\eta_-|) = 0, \quad /10/$$

где при усреднении в сумме по $j \neq i$ в /6/ по конфигурациям $\{t_j^\beta\}$ с условием $t_i^\alpha=1$ было использовано приближение:

$$\langle \eta_j \rangle_c = \langle t_j^+ \eta_+ + t_j^- \eta_- \rangle_c = t_+ \eta_+ + t_- \eta_- \quad /11/$$

Здесь $t_\alpha = \langle t_j^\alpha \rangle_c = 1 - t_{-\alpha}$ - среднее число атомов в состоянии α . Уравнения /7/ также сводятся к двум уравнениям для параметров Δ_+ , Δ_- :

$$\Delta_\alpha = 3(\eta_\alpha^2 + y_\alpha) - 1, \quad y_\alpha = \frac{B}{A} \langle (u_i^\alpha)^2 \rangle. \quad /12/$$

Система уравнений /10/, /12/ вместе с гамильтонианом /9/ полностью определяет модель.

3. Фононный спектр неупорядоченной решетки

При изучении динамических характеристик модельной системы рассмотрим уравнения для функций Грина /ФГ/ от операторов смещений:

$$D_{ij}(t-t') = -i\theta(t-t') \langle [u_i(t); u_j(t')] \rangle, \quad /13/$$

где приняты обычные обозначения. Среднее $\langle \dots \rangle$ определяется с гамильтонианом /9/ для заданной конфигурации $\{t_i^\alpha\}$, так что состояния в узлах (i) и (j) фиксированы: $u_i = u_i^\alpha$, $u_j = u_j^\beta$. Фурье-компонента по времени ФГ /13/ удовлетворяет уравнению:

$$(m\omega^2 - A\Delta_\alpha t_i^\alpha) D_{ij}(\omega) = \delta_{ij} + \sum_k \phi_{ik} D_{kj}(\omega), \quad /14/$$

где учтено, что случайной величиной является одночастичный потенциал Δ_α , а связи ϕ_{ij} одинаковы для всех узлов. Поэтому это уравнение можно переписать в виде уравнения Дайсона

$$D_{ij}(\omega) = D_{ij}^0(\omega) + \sum_k D_{ik}(\omega) V_{kk}(\omega) D_{kj}(\omega) \quad /15/$$

с диагональным потенциалом возмущения

$$V_{kk}(\omega) = [t_k^\alpha \Delta_\alpha - \Lambda(\omega)] A,$$

где нулевая ФГ $D_{ij}^0(\omega)$ определяется уравнением с эффективным, вообще говоря, комплексным параметром $\Lambda(\omega)$ вместо случайной величины $t_i^\alpha \Delta_\alpha$ в /14/.

Для определения усредненной по конфигурациям $\langle \dots \rangle_c$ ФГ /13/ воспользуемся теорией многократного рассеяния /7, 8/, согласно которой уравнение /15/ после усреднения может быть представлено в виде:

$$\bar{D}_{ij}(\omega) = \langle D_{ij}(\omega) \rangle_c = D_{ij}^0(\omega) + \sum_{lk} D_{il}^0(\omega) \langle T_{lk}(\omega) \rangle_c D_{kj}^0(\omega), \quad /16/$$

где матрица рассеяния $T_{\ell k}(\omega)$ удовлетворяет уравнению:

$$T_{ij}(\omega) = V_{ij} \delta_{ij} + \sum_{\ell} V_{ii} D_{i\ell}^0(\omega) T_{\ell j}(\omega), \quad /17/$$

Пользуясь теперь одноузельным приближением метода когерентного потенциала /7,8/, для параметра $\Delta(\omega)$ из условия $\langle T_{\ell k}(\omega) \rangle_c = 0$ получаем следующее уравнение:

$$\sum_{a=\pm,-} \langle t_i^a(\omega) \rangle_c \frac{\Delta_a - \Delta(\omega)}{1 - A[\Delta_a - \Delta(\omega)] D_{ii}(\omega)} = 0, \quad /18/$$

При этом усредненная ФГ в /16/ совпадает с нулевой и, обладая трансляционной инвариантностью, может быть записана в виде:

$$\bar{D}_{ij}(\omega) = D_{ij}^0(\omega) = \frac{1}{NA} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}(\vec{\ell}_i - \vec{\ell}_j)} \frac{1}{\nu^2 - [\Delta(\nu) + f_0 - f_{\vec{q}}]}, \quad /19/$$

где $\vec{\ell}_i$ - векторы узлов решетки, $\nu^2 = \frac{\omega^2 m}{A}$, и

$$f_{\vec{q}} = \frac{1}{A} \sum_{j \neq i} \phi_{ij} e^{i\vec{q}(\vec{\ell}_i - \vec{\ell}_j)}, \quad f_0 = f_{\vec{q}=0}.$$

Помимо усредненной по всем конфигурациям ФГ /19/, необходимо еще найти условную ФГ $D_{i(a)j}(\omega)$, которая определяется при усреднении уравнения /15/ при условии, что в узле i атом находится в состоянии a . В том же приближении, что и в /18/, согласно /9/, она может быть представлена в виде

$$D_{i(a)j}(\omega) = \frac{\bar{D}_{ij}(\omega)}{1 - A[\Delta_a - \Delta(\omega)] \bar{D}_{ii}(\omega)}. \quad /20/$$

Эта ФГ позволяет замкнуть самосогласованную систему уравнений для определения параметров /12/ эффективного гамильтониана /9/, поскольку корреляционная функция смещения атомов выражается с ее помощью в виде:

$$y_a = \frac{B}{A} \langle (u_i^a)^2 \rangle = \frac{B}{A} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \operatorname{cth} \frac{\omega}{2T} \left[-\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \bar{D}_{i(a)}(\omega + i\epsilon) \right] \approx \tau \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\nu}{\nu} \left[-\frac{A}{\pi} \operatorname{Im} D_{i(a)i}(\nu + i\epsilon) \right] = \tau \operatorname{Re} \frac{A \bar{D}_{ii}(0)}{1 - A[\Delta_a - \Delta(0)] \bar{D}_{ii}(0)}, \quad /21/$$

где $\tau = T/(A^2/B)$ - безразмерная температура. Приближенное равенство записано в случае высоких температур, $T \gg \omega_{\max}$, соответствующих классическому пределу, когда достаточно определить ФГ при нулевых частотах $\nu = 0$. Остается еще найти равновесные значения параметра $t_a = \langle t_i^a \rangle$.

4. Квазиспиновая система

Эффективный гамильтониан /9/, помимо фононных (u_i) содержит и конфигурационные переменные $t_i^a = (1 + a\sigma_i)/2$, где $\sigma_i = \pm 1$, и поэтому равновесные значения квазиспина $\sigma = \langle \sigma_i \rangle$ можно непосредственно вычислить по минимуму полной свободной энергии. Однако вычисление шпура по квазиспиновым и фононным переменным для матрицы плотности с гамильтонианом /9/ представляет сложную проблему, так как фононные и квазиспиновые переменные не разделяются. Возможно приближенное вычисление параметра σ с помощью вариационного метода, как и в работе /6/, на основе пробного гамильтониана для квазиспиновой системы:

$$H_s = \sum_i \tilde{h}_i \sigma_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \tilde{J}_{ij} \sigma_i \sigma_j, \quad /22/$$

где эффективное среднее поле \tilde{h}_i и обменная энергия \tilde{J}_{ij} уже явно не зависят от фононных переменных. Вычислив пробную свободную энергию $\tilde{F}_1 = \tilde{F}_0 + \langle H - \tilde{H}_0 \rangle$, $\tilde{H}_0 = \tilde{H}_L + \tilde{H}_S$, где \tilde{H}_L - соответствующий пробный гамильтониан решетки, не зависящий от σ_i , и составив вариационные уравнения: $\delta \tilde{F}_1 / \delta \tilde{h}_i = 0$, $\delta \tilde{F}_1 / \delta \tilde{J}_{ij} = 0$, определим параметры гамильтониана /22/ в виде:

$$\tilde{h}_i = \sum_a \left(\frac{\langle (p_i^a)^2 \rangle}{4m} + \frac{A}{4} \Delta_a \langle (u_i^a)^2 \rangle \right) + \frac{1}{8} \sum_{a\beta j} \phi_{ij} \langle (u_i^a - u_j^\beta)^2 \rangle \quad /23/$$

$$\tilde{J}_{ij} = \frac{1}{4} \phi_{ij} \frac{A}{B} (\eta_+ + \eta_-)^2 - \frac{1}{8} \sum_{a\beta} \alpha\beta \phi_{ij} \langle (u_i^a - u_j^\beta)^2 \rangle, \quad /24/$$

где $\alpha, \beta = \pm 1$. Среднее поле \tilde{h}_i обусловлено разностью колебательной энергии в двух состояниях $\alpha = \pm 1$ и при $\sigma \rightarrow 0$ обращается в ноль. Эффективная обменная энергия зависит от расстояния $(\eta_+ + \eta_-)$ между равновесными положениями атомов в ячейке и выше температуры структурного перехода, когда $(\eta_+ + \eta_-) = 0$, равна нулю.

Рассмотрим далее для простоты приближение молекулярного поля для квазиспиновой системы, когда уравнение для параметра $\sigma(T)$, с учетом /23/, /24/, можно записать в виде:

$$\sigma = \text{th} \frac{1}{4\tau} \left\{ \sigma f_0 (\eta_+ + \eta_-)^2 + \sum_a [\eta_a^4 - \frac{1}{6} \Delta_a^4 - f_0 y_a + 2 \sum_j f_{ij} \frac{B}{A} \langle u_i^a u_j \rangle] \right\}, \quad /25/$$

где учтено, что в случае высоких температур $\langle (p_i^a)^2 \rangle / m = T$ не зависит от состояния α . В правую часть уравнения /25/ входят корреляционные функции и параметры фоновой подсистемы, для вычисления которых можно использовать выражения, полученные в п.3. Совместное решение полученной замкнутой системы уравнений позволяет исследовать фазовый переход в модели при различных значениях параметра связи f_0 .

5. Результаты и обсуждение

Анализ полученной системы уравнений для конфигурационного параметра порядка $\sigma(\tau)$ /25/ и параметров смещений $\eta_\alpha(\tau)$, уравнение /10/ с учетом /12/, /21/,

показывает, что в случае малых значений связи $f_0 \ll 0,1$ происходит фазовый переход типа порядок-беспорядок /второго рода/ по параметру $\sigma(\tau)$, и в приближении молекулярного поля /25/ температура Кюри $\tau_k = f_0$. С другой стороны, при достаточно больших значениях связи: $f_0 \geq 0,25$, уравнение равновесия /10/ может иметь лишь одно не равное нулю решение $\eta(\tau)$ при полном упорядочении всех атомов, так что в этом случае возможен лишь переход типа смещения. Оба этих предельных случая изучались ранее /см. /1-6/ /, и поэтому представляет интерес рассмотреть промежуточную область связи: $f_0 \geq 0,1$.

При решении самосогласованной системы уравнений прежде всего вычислялся фоновый спектр решетки

$$\rho(\nu^2) = - \frac{1}{\pi} \text{Im} \bar{D}_{ii}(\nu + i\epsilon)$$

и фоновая плотность состояний для колебаний атома

$$\text{в фиксированном состоянии } \alpha: \rho_\alpha(\nu^2) = - \frac{1}{\pi} \text{Im} \bar{D}_{i(\alpha),i}(\nu + i\epsilon)$$

согласно уравнениям /18/-/20/ при заданных значениях параметра σ . При вычислении суммы по векторам решетки \vec{q} в /19/ использовалась модельная плотность состояний в виде:

$$\rho_0(\nu^2) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} \delta(\nu^2 - f_0 + f_{\vec{q}}) = \frac{2}{\pi f_0} \sqrt{\nu^2 (2f_0 - \nu^2)}, \quad \nu^2 \leq 2f_0.$$

На рис. 1 и 2 представлены результаты расчета $\rho(\nu^2)$ и $\rho_\pm(\nu^2)$ в зависимости от параметра σ при $f_0 = 0,1$. Особенностью рассматриваемой модели неупорядоченной решетки является зависимость случайных величин Δ_α от температуры /и параметра t_α /, в результате чего фоновый спектр имеет вид спектра идеальной решетки не только в полностью упорядоченной фазе при $\sigma = 1$ ($t_+ = 1, t_- = 0$), но и полностью разупорядоченной, $\sigma = 0$ ($t_+ = t_- = 1/2$), поскольку в последнем случае случайное возмущение отсутствует: $\Delta_+ - \Delta_- = 0$. Однако поведение спектра при $\sigma \rightarrow 1$ и $\sigma \rightarrow 0$ различно: в первом случае при

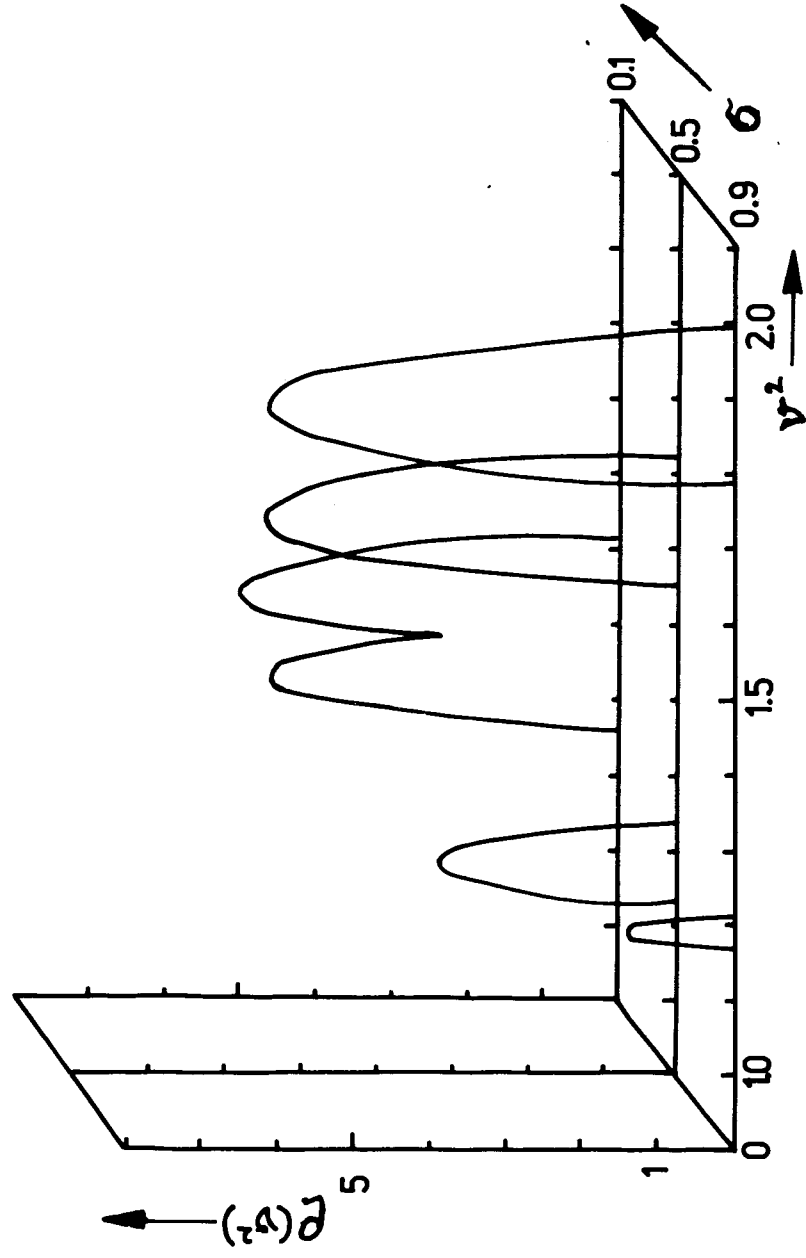


Рис. 1. Зависимость функции распределения частот $\rho(v^2)$ от параметра порядка σ при $f_0=0,1$.

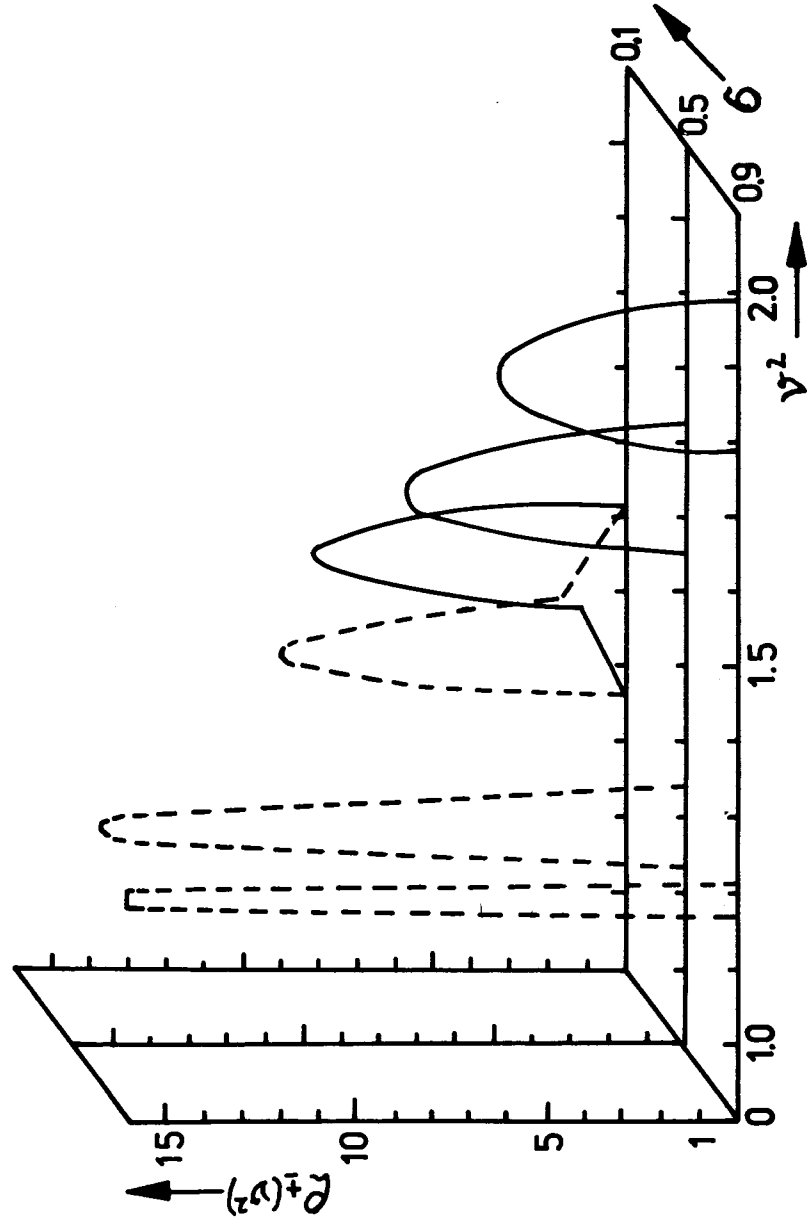


Рис. 2. Зависимость функции распределения частот $\rho_+(v^2)$ от параметра порядка σ при $f_0=0,1$.

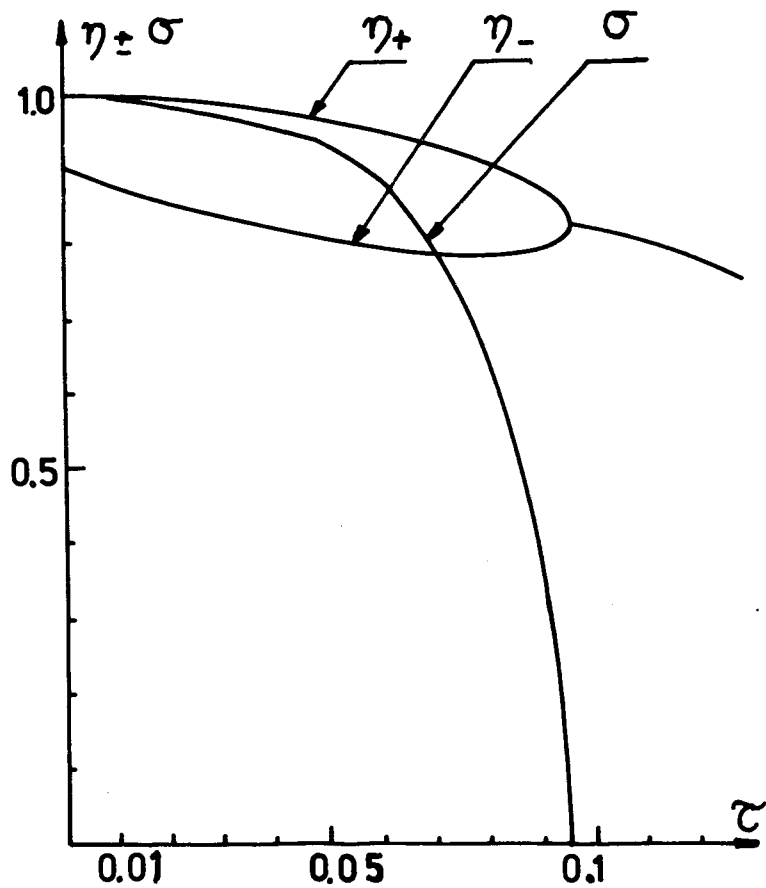


Рис. 3. Зависимость параметров порядка от температуры при $f_0 = 0,1$.

упорядочении всех атомов в состоянии $\alpha = +1$, вторая полоса $\alpha = -1$ просто исчезает, в то время как при $\sigma \rightarrow 0$ обе полосы сливаются в одну. Отметим, что фоннный спектр при переходах типа порядок-беспорядок обычно не вычисляется, и поэтому экспериментальное наблюдение указанных особенностей спектра представляет определенный интерес.

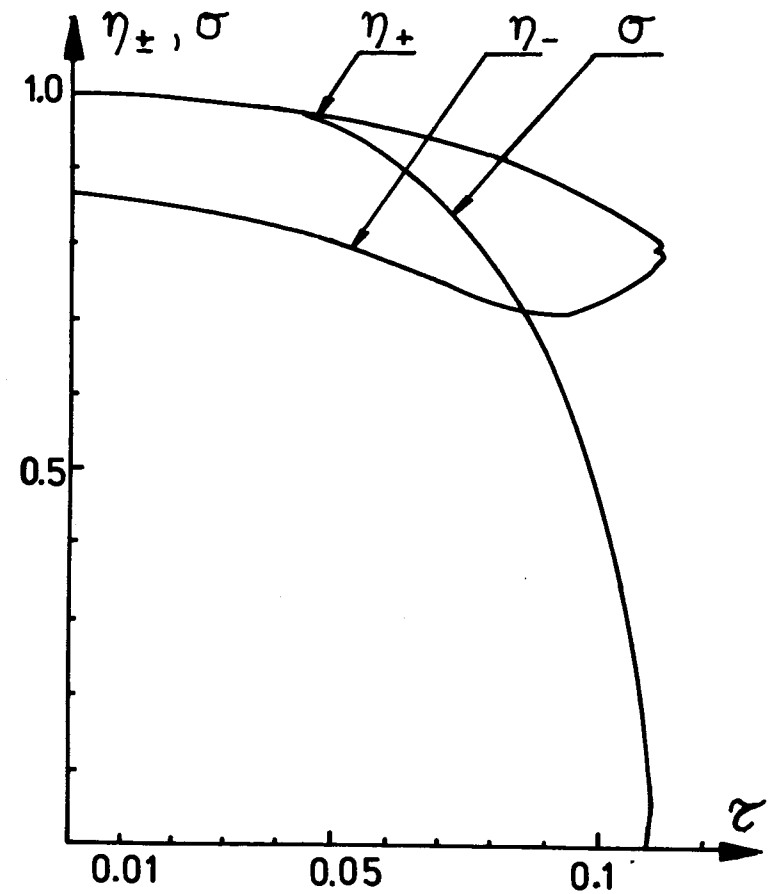


Рис. 4. Зависимость параметров порядка от температуры при $f_0 = 0,11$.

Решение всей системы уравнений с учетом температурной зависимости параметра $\sigma(\tau)$, согласно /25/, представлено на рис. 3 ($f_0 = 0,1$) и рис. 4 ($f_0 = 0,11$). Как видно, значение параметра $f_0 = 0,11$ является предельным для перехода типа порядок-беспорядок: при больших значениях f_0 неустойчивость решетки развивается раньше появления неупорядоченных решений, $\sigma < 1$. Сравнение полученных результатов с данными работы /6/ пока-

зывает, что более точный, по сравнению с приближением среднего поля в ^{6/}, расчет фононного спектра неупорядоченной решетки /при $0 < \sigma < 1$ / не приводит к качественно новым результатам, меняя их численные значения в пределах 5%.

В заключение отметим, что предложенная нами модель с эффективным гамильтонианом /4/, или /9/, описывает более широкий класс сегнетоэлектриков, по сравнению с другими работами /напр., ^{2-4/} /, так как она содержит два вариационных параметра и поэтому позволяет дать разумное интерполяционное описание как переходу типа порядок-беспорядок по параметру $\sigma(\tau)$, так и типа смещения по параметру $\eta(\tau)$. Корреляционные эффекты, обсуждавшиеся в работах ^{4/} для переходов типа смещения, для данной модели будут рассмотрены в отдельной работе.

Литература

1. В.Г.Вахс. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М., Наука, 1973.
2. N.S.Gillis, T.R.Koehler. *Phys.Rev.Lett.*, 29, 369 /1972/; *Phys.Rev.*, B7, 4980 /1973/; *ibid.*, B9, 3806 /1974/; N.S.Gillis. *Phys.Rev.*, B11, 309 /1975/.
3. E.Eisenriegler. *Phys.Rev.*, B9, 1029 /1974/.
4. А.И.Соколов. ФТТ, 16, 733 /1974/; ЖЭТФ, 68, 1137 /1975/.
5. J.A.Krumhansl, J.R.Schrieffer. *Phys.Rev.*, B11, 3535 /1975/; A.R.Bishop, J.A.Krumhansl. *Phys.Rev.*, B12, 2824 /1975/; S.Aubry. *J. of Chem.Phys.*, 62, 3217 /1975/.
6. С.Стаменкович, Н.М.Плакида, В.Л.Аксенов, Т.Шиклош. Препринт ОИЯИ, P17-9226, Дубна, 1975.
7. P.Soven. *Phys.Rev.*, 156, 809 /1967/.
8. D.W.Taylor. *Phys.Rev.*, 156, 1017 /1967/.
9. V.Velicky, S.Kirckpatrick, H.Ehrenreich. *Phys.Rev.*, 175, 747 /1968/.

Рукопись поступила в издательский отдел
12 апреля 1976 года.