ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА

Р17 - 9856

Г.Л.Маилян, Н.М.Плакида

ФЛУКТУАЦИИ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА И АНГАРМОНИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ВИБРОННОЙ МОДЕЛИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА

1976

P17 - 9856

Г.Л.Маилян, Н.М.Плакида

ФЛУКТУАЦИИ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА И АНГАРМОНИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ВИБРОННОЙ МОДЕЛИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА

Направлено в "physica status solidi"

1. Введение

В нашей недавней работе [1] была исследована вибронная модель узкощельного сегнетоэлектрика-полупроводника, рассмотренная ранее в приближении среднего поля /ПСП/ в работах Н.Н.Кристофеля и П.И.Консина [2], представляющая собой модель полупроводника, в которой достаточно сильное межзонное электрон-фононное взаимодействие приводит к деформации решетки ниже некоторой температуры. В [1] было показано, что учет флуктуаций параметра порядка при вычислении свободной энергии приводит к значительному понижению /по сравнению с ПСП/ температуры фазового перехода /ФП/ T_c, которая в основном определяется фононной подсистемой, а не электронной, как это получалось в ПСП, а ФП оказался первого рода /см. также [3]/. Аналогичное понижение T_c было получено в работе [4], в которой при нахождении поляризационного оператора были учтены диаграммы четвертого порядка по электрон-фононному взаимодействию.

Для широкощельных сегнетоэлектриков-диэлектриков в работах [5] была развита теория, в которой сильное междузонное электрон-фононное взаимодействие служит только для введения отрицательного квадрата затравочной частоты длинноволновых оптических фононов, стабилизация же последних достигается благодаря учету ангармонизма решетки в первом порядке теории возмущений. С этой точки зрения как учет ангармонизма, так и учет флуктуаций параметра порядка важны при вычислении свободной энергии. С целью определения соотношения между этими двумя механизмами стабилизации рассмотрим ниже общую задачу о ФП в вибронной модели с учетом ангармонизма /в ПСП/, пользуясь результатами работы [1].

2. Свободная энергия сегнетоэлектрика

Гамильтониан вибронной модели сегнетоэлектрика[1,5] с учетом ангармонизма представим в виде

$$H = H_0 + H_1(\lambda), \qquad /1/$$

$$H_0 = \sum_{\sigma\vec k}\epsilon_\sigma(\vec k)\, a^+_{\sigma\vec k}\, a_{\sigma\vec k} + \sum_{\sigma\vec k} V(0)\, a^+_{\sigma\vec k}\, a_{\bar\sigma\vec k}\, y + \frac{N}{2}\omega_0^2 y^2 + \frac{1}{2}\sum_{\vec q}\left[P^+_{\vec q} P_{\vec q} + (\omega^2_{\vec q} + 3By^2)\, Q^+_{\vec q} Q_{\vec q}\right] + \frac{N}{4} B y^4, \qquad /1a/$$

$$H_1(\lambda) = \frac{\lambda}{\sqrt N}\sum_{\sigma\vec k\vec q} V(q)\, a^+_{\sigma\vec k}\, a_{\bar\sigma\,\vec k-\vec q}\, Q_{\vec q} + \lambda^3 y \frac{B}{\sqrt N}\sum_{\vec q_1\vec q_2} Q_{-\vec q_1-\vec q_2} Q_{\vec q_1} Q_{\vec q_2} + \lambda^4 \frac{B}{4N}\sum_{\vec q_1\vec q_2\vec q_3} Q_{-\vec q_1-\vec q_2-\vec q_3} Q_{\vec q_1} Q_{\vec q_2} Q_{\vec q_3}, \qquad /1б/$$

где $a^+_{\sigma\vec k}$ и $a_{\sigma\vec k}$ - операторы рождения и уничтожения электронов с импульсом $\vec k$ и энергией $\epsilon_\sigma(\vec k)$ в зоне $\sigma = 1,2$. $V(\vec q)$ - матричный элемент межзонного электрон-фононного взаимодействия, и поэтому при суммировании по $\sigma = 1,2$ индекс $\bar\sigma = 2,1$, соответственно. $Q_{\vec q}$ и $P_{\vec q}$ - нормальные координата и импульс активного оптического фонона с частотой $\omega_{\vec q}$, а $y = N^{-1/2}\langle Q_{q=0}\rangle$ - среднее статическое смещение ионов одной из подрешеток при ФП. Гамильтониан H_0 описывает систему в ПСП, а $H_1(\lambda)$ учитывает взаимодействие фононов-флуктуаций смещения ионов, с электронами и друг с другом. λ меняется от О до 1, что соответствует переходу от H_0 к H. Определяя свободную энергию, зависящую от λ, в виде

$$F(\lambda) = -T \ln \mathrm{Sp}\, e^{-\frac{H(\lambda)}{T}}, \qquad /2/$$

получаем для нее уравнение

$$\Delta F = F - F_0 = \int_0^1 d\lambda \left\langle \frac{\partial H_1(\lambda)}{\partial\lambda}\right\rangle_\lambda, \qquad /3/$$

где $F_0 = F(\lambda)$ - свободная энергия в ПСП, которая, согласно /1а/, равна /ср. с [2] /

$$F_0 = -NT\ln\left[2\left(1+\mathrm{ch}\frac{\bar\Delta}{2T}\right)\right] + \frac N2\omega_0^2y^2 + \frac N4 By^4 + T\sum_{\vec q}\ln\left(2\,\mathrm{sh}\frac{\sqrt{\omega^2_{\vec q}+3By^2}}{2T}\right). \qquad /4/$$

Здесь $\bar\Delta = (\Delta^2 + 4V^2(0)y^2)^{1/2}$ - эффективная щель, учитывающая изменение затравочной щели $\Delta \approx \epsilon_2(\vec k) - \epsilon_1(\vec k)$ между зонами при статическом смещении подрешеток на величину y [1].

При вычислении поправки первого порядка к свободной энергии /3/ будем учитывать только электрон-фононное взаимодействие в /1б/, опуская члены высшего порядка по λ. Такое приближение соответствует учету ангармонизма в ПСП и пренебрежению корреляционными эффектами /взаимодействием флуктуаций/.

Тогда поправка ΔF к свободной энергии F_0, для $H_1(\lambda)\sim\lambda$ будет иметь вид[1]

$$\Delta F = T\sum_{\vec q}\ln \mathrm{sh}\frac{\Omega_{\vec q}}{2T} - T\sum_{\vec q}\ln\mathrm{sh}\frac{\sqrt{\omega^2_{\vec q}+3By^2}}{2T}, \qquad /5/$$

где

$$\Omega^2_{\vec q} = \omega^2_{\vec q} + 3By^2 - \frac{2V^2(\vec q)\Delta^2}{\bar\Delta^3}\,\mathrm{th}\frac{\bar\Delta}{4T}. \qquad /6/$$

Полная свободная энергия с учетом /4/ равна

$$F = -NT\ln\left[2\left(1+\mathrm{ch}\frac{\bar\Delta}{2T}\right)\right] + \frac N2\omega_0^2y^2+\frac N4By^4 + T\sum_{\vec q}\ln 2\left(\mathrm{sh}\frac{\Omega_{\vec q}}{2T}\right), \qquad /7/$$

где частота мягкой моды $\Omega_{\vec{q}}$ зависит от смещения подрешеток y согласно формуле /6/.

3. Уравнение для параметра порядка и температура ФП

Температура ФП T_c и уравнение для равновесного значения параметра порядка $y = y_0(T)$ определяется из уравнения $dF/dy = 0$, которое, согласно /7/ и /6/, имеет вид

$$x\left\{1 + \frac{1}{2}\frac{\mu}{\nu}x^2 - \frac{r}{\sqrt{1+x^2}}\,\mathrm{th}\frac{\bar{\Delta}}{2T} + \frac{3}{2}\left(\mu + \frac{r^2\nu}{(1+x^2)^{5/2}}\right)\frac{1}{N}\times\right. \qquad /8/$$

$$\left.\times\sum_{\vec{q}}\frac{1}{\alpha_{\vec{q}}}\,\mathrm{cth}\frac{\alpha_{\vec{q}}}{2\theta}\right\} = 0,$$

где введены безразмерные величины

$$\nu = \frac{\omega_0}{\Delta},\ \mu = \frac{B}{\omega_0^3},\ \alpha_{\vec{q}} = \frac{\Omega_{\vec{q}}}{\omega_0},\ \theta = \frac{T}{\omega_0}, \qquad /9/$$

$$x = \frac{2V(0)}{\Delta}y,\ r_{\vec{q}} = \frac{2V^2(\vec{q})}{\Delta\omega_0^2},\quad r = r_0 .$$

(x является безразмерным параметром порядка, а $r_{\vec{q}}^{1/2}$ и μ - безразмерные константы электрон-фононной и фонон-фононной связей, соответственно.).

Уравнение /8/ имеет тривиальное решение $x = 0$, соответствующее парафазе. Рассмотрим уравнение /8/ при $T = 0$. При этом получаем ограничение на величину r, $r > r_c$, при котором возможно решение /8/ с $x \neq 0$. Это критическое значение $r = r_c$, как следует из /8/, равно

$$r_c = 1 + \frac{3}{2}(\mu + r_c^2\nu)\frac{1}{N}\sum_{\vec{q}}\frac{1}{\alpha_{\vec{q}}} \approx 1 + \frac{9}{4}(\mu + r_c^2\nu) \qquad /10/$$

и мало отличается от единицы /см. /2/ / при $\mu, \nu \ll 1$.

Последнее условие выполняется для реальных сегнетоэлектриков, поэтому μ и ν являются малыми параметрами задачи.

Считая условие $r > r_c$ выполненным, из /8/ также находим температуру ФП T_c, при которой решение /8/ в сегнетофазе обращается в нуль, $x_0(T_c) = 0$:

$$\theta_c = \frac{1}{9}\frac{r-1}{\mu + r^2\nu},\quad \frac{1}{\nu} \gg \theta_c \gg 1, \qquad /11а/$$

$$\theta_c = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{2}{3}\frac{r - r_c}{\mu + r^2\nu}},\quad \theta_c \ll 1. \qquad /11б/$$

При $\mu = 0$ и при $\nu = 0$, соответственно, имеется согласие с результатами работ /1/ и /5/.

Для описания картины ФП, как и в работе /1/, можно построить разложение Ландау для свободной энергии /7/ по степеням параметра порядка $x^2 \ll 1$:

$$f(T, x^2) = \frac{1}{N}F(T, x^2) = \alpha(T)x^2 + \frac{1}{2}\beta(T)x^4 + \frac{1}{6}\gamma(T)x^6 . \qquad /12/$$

Для коэффициента $\alpha(T)$ получаются следующие выражения:

$$\alpha = \frac{T - T_c}{T_c}\cdot\frac{r-1}{r}\cdot\frac{\Delta}{4},\qquad T_c \gg \omega_0, \qquad /13а/$$

$$\alpha = \frac{T - T_c}{T_c}\cdot\frac{r-1}{r}\cdot\frac{\Delta}{2},\qquad T_c \ll \omega_0, \qquad /13б/$$

которые отличаются от соответствующих формул работы /1/ только значениями T_c /11/.

Второй коэффициент разложения Ландау может быть записан в виде

$$\beta = \frac{d^2 f}{d(x^2)^2}\Big|_{x=0} = \frac{\Delta}{8r^2}\,\frac{\mu + r^2\nu}{\nu} + \qquad /14/$$

$$+ \frac{1}{4N}\Big[\frac{d}{dx^2}\sum_{\vec q}\Big(\frac{d\Omega^2_{\vec q}}{dx^2}\,\frac{1}{\Omega_{\vec q}}\,\mathrm{cth}\,\frac{\Omega_{\vec q}}{2T}\Big)\Big]_{x=0}.$$

Второй член в формуле /14/, представляющий собой поправку к ПСП, отрицателен и может превышать первый, поскольку пропорционален $\sum_{\vec q}\frac{1}{\Omega^4_{\vec q}} \sim \frac{1}{\Omega_0}$, который расходится при $T \to T_c$. Поэтому $\beta < 0$ и имеем ФП первого рода. При этом третий коэффициент, $\gamma = [\,d^3 f/d(x^2)^3]_{x=0}$, всегда положителен. Заметим, однако, что мы не можем сделать окончательных выводов о роде ФП, поскольку пренебрегли важными в окрестности ФП корреляционными эффектами, связанными с последними двумя членами в гамильтониане /1б/, которые были отброшены в нашем приближении.

4. *Заключение*

Как видно из полученных выше формул /8/-/11/, параметры μ и $r^2\nu$ входят везде аддитивным образом. Поскольку μ и $r^2\nu$ связаны соответственно с учетом ангармонизма в первом порядке теории возмущений и электрон-фононного взаимодействия в четвертом порядке, то численная оценка μ и ν для конкретных веществ позволяет установить, в каком соотношении находятся связанные с этими взаимодействиями механизмы стабилизации колебаний решетки. Оценим эти величины для широкощельного ферроэлектрика-диэлектрика, $BaTiO_3$, для которого, согласно /5/, $B'/M\omega_0^2 \simeq 1{,}2\ \text{Å}^{-2}$, $\omega_0 \simeq 10^{13}\ с^{-1}$, $M \simeq 10^{-22}\,г$, $\Delta = 3$ *эВ*. Поэтому $\nu = h\omega_0/\Delta = 0{,}002$, $\mu = \frac{B'}{M\omega_0^2}\cdot\frac{h}{M\omega_0} = 0{,}012$ / в наших обозначениях $B = B'/M^2$/. Итак, для широкощельного сегнетоэлектрика важен именно учет ангармонизма /ср. /5/ /. Для узкощельных сегнетоэлектриков-полупроводников следует ожидать обратного $\nu \gtrsim \mu$ и флуктуации параметра порядка более существенны, чем ангармонизм.

Литература

1. *Н.М.Плакида, Г.Л.Маилян. Препринт ОИЯИ, Р17-9853, Дубна, 1976.*
2. *Н.Н.Кристофель, П.И.Консин.* Phys. Stat. Sol., 21, K39, 1976; 23, 731, 1968; Ferroelectrics, 6, 3, 1973.
3. *Б.А.Волков, Ю.В.Копаев. Письма ЖЭТФ, 23, 244, 1976; ЖЭТФ, 64, 2184 /1973/.*
4. *Я.Г.Гиршберг, В.И.Тамарченко. ФТТ, 18, 1066, 1976.*
5. *Н.Н.Кристофель, П.И.Консин. ФТТ, 13, 2513, 1971;* Ferroelectrics, 6, 3, 1973.

*Рукопись поступила в издательский отдел
8 июля 1976 года.*