Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. И. Соколов, Флуктуации, высшие ангармонизмы
и разложение Гинзбурга–Ландау–Девоншира для тита-
ната бария, *ТМФ*, 2011, том 169, номер 2, 253–258

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf6726>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru под-
разумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.237.59.107

26 апреля 2023 г., 09:54:20

© 2011 г.

А. И. Соколов^{*†}

ФЛУКТУАЦИИ, ВЫСШИЕ АНГАРМОНИЗМЫ И РАЗЛОЖЕНИЕ ГИНЗБУРГА– ЛАНДАУ–ДЕВОНШИРА ДЛЯ ТИТАНАТА БАРИЯ

Показано, что сильная температурная зависимость коэффициентов B_1 и B_2 при членах вида P_x^4 и $P_x^2 P_y^2$ в разложении Гинзбурга–Ландау–Девоншира для титаната бария может быть результатом действия тепловых флуктуаций поляризации в условиях, когда ангармонические константы четвертого порядка аномально малы, т.е. нелинейность вида P^4 и высшие ангармонизмы играют сопоставимые роли. Регулярные (некритические) флуктуационные вклады в B_1 и B_2 вычислены в первом приближении по ангармоническим константам шестого и восьмого порядков. Оба вклада монотонно растут с температурой, что согласуется с видом температурных зависимостей этих коэффициентов, наблюдаемым в эксперименте. Теория позволяет без дополнительных предположений найти отношение флуктуационных составляющих B_1 и B_2 , которое также оказывается весьма близким к экспериментальному значению.

Ключевые слова: фазовые переходы, сегнетоэлектрики, тепловые флуктуации, ангармонизмы высоких порядков.

Феноменологическая теория успешно применяется для описания фазовых переходов в титанате бария с момента открытия сегнетоэлектрических свойств этого материала [1], [2]. Однако в ходе накопления экспериментальных данных выяснилось, что воспроизвести температурные зависимости спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости, а также восстановить структуру диаграммы состояний BaTiO_3 в целом можно, лишь допустив, что коэффициенты B_1 и B_2 при членах вида P_x^4 и $P_x^2 P_y^2$ в разложении Гинзбурга–Ландау–Девоншира (ГЛД) зависят от температуры [3]–[7]. Эта зависимость является настолько сильной, что коэффициенты четвертого порядка меняют знаки при температурах, всего на 40–70 К отличающихся от температуры сегнетоэлектрического фазового перехода $T_0 \approx 400$ К.

В последние годы было обнаружено еще одно необычное свойство разложения ГЛД для BaTiO_3 . Как оказалось, корректное описание сегнетоэлектрических фазовых переходов в этом материале требует удержания в разложении свободной энергии

^{*}Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: ais2002@mail.ru

[†]Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

членов не только шестого, но и восьмого порядка [8]–[12]. Одна из мотиваций учета членов типа P^8 первоначально состояла в том, чтобы устранить сильную температурную зависимость коэффициентов B_1 и B_2 [10]. Позже, однако, было установлено, что таким способом данную проблему решить не удастся [11], [12].

Ниже мы покажем, что обе описанные выше особенности разложения ГЛД для титаната бария могут иметь одну и ту же причину, а именно являться следствием аномально сильного ангармонизма сегнетоэлектрической подсистемы кристалла. Под аномально сильным ангармонизмом мы понимаем ситуацию, когда члены вида $\beta\phi^4$, $\gamma\phi^6$ и $\delta\phi^8$ в решеточном гамильтониане (ϕ – нормальная координата, отвечающая мягкой моде) играют при формировании термодинамики сегнетоэлектрика сопоставимые роли. Такая ситуация, очевидно, возникает, если по каким-либо причинам константы β и γ численно малы. В этом случае их аналоги в разложении ГЛД – коэффициенты B и Γ при P^4 и P^6 – могут существенно отличаться от своих затравочных значений β и γ из-за вкладов, порождаемых тепловыми флуктуациями поляризации. Здесь под флуктуационными вкладами мы понимаем не те поправки к результатам феноменологической теории, которые расходятся при $T \rightarrow T_c$ и обычно имеются в виду при изучении флуктуационных эффектов (см., например, работы [5], [13]–[15]). Здесь речь идет о регулярных (некритических) флуктуационных составляющих коэффициентов разложения ГЛД, которые монотонно растут с температурой и не имеют выраженных особенностей в точках фазовых переходов.

Итак, найдем флуктуационные поправки к коэффициентам B_1 и B_2 разложения свободной энергии в первом приближении по ангармоническим константам шестого и восьмого порядков. Возьмем в качестве исходного модельный гамильтониан кубического сегнетоэлектрика, который содержит все инварианты, допускаемые симметрией задачи. Ангармоническая часть этого гамильтониана имеет вид

$$\begin{aligned} H_{\text{anh}} = & \frac{\beta_1}{4!}(\phi_1^4 + \phi_2^4 + \phi_3^4) + \frac{\beta_2}{4}(\phi_1^2\phi_2^2 + \phi_2^2\phi_3^2 + \phi_3^2\phi_1^2) + \frac{\gamma_1}{6!}(\phi_1^6 + \phi_2^6 + \phi_3^6) + \\ & + \frac{\gamma_2}{48}[\phi_1^2(\phi_2^4 + \phi_3^4) + \phi_2^2(\phi_3^4 + \phi_1^4) + \phi_3^2(\phi_1^4 + \phi_2^4)] + \frac{\gamma_3}{8}\phi_1^2\phi_2^2\phi_3^2 + \\ & + \frac{\delta_1}{8!}(\phi_1^8 + \phi_2^8 + \phi_3^8) + \frac{\delta_2}{6!2!}[\phi_1^6(\phi_2^2 + \phi_3^2) + \phi_2^6(\phi_3^2 + \phi_1^2) + \phi_3^6(\phi_1^2 + \phi_2^2)] + \\ & + \frac{\delta_3}{(4!)^2}(\phi_1^4\phi_2^4 + \phi_2^4\phi_3^4 + \phi_3^4\phi_1^4) + \frac{\delta_4}{96}(\phi_1^4\phi_2^2\phi_3^2 + \phi_1^2\phi_2^4\phi_3^2 + \phi_1^2\phi_2^2\phi_3^4). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь $\phi = (\phi_1, \phi_2, \phi_3)$ – векторное поле, описывающее динамику сегнетоэлектрической подсистемы, а численные коэффициенты имеют комбинаторное происхождение, т.е. выбраны из соображений удобства вычисления фейнмановских диаграмм. Как известно, коэффициент при P^{2k} в разложении свободной энергии по степеням параметра порядка равен полной 1-неприводимой вершине с $2k$ внешними линиями $\Gamma_{2k}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_{2k})$, взятой на нулевых импульсах (см., например, работы [16]–[18]). Таким образом, в нашем случае речь идет о нахождении двух вершин-четыреххвосток, имеющих ту же тензорную структуру, что и инварианты, отвечающие коэффициентам B_1 и B_2 в разложении ГЛД

$$\begin{aligned} F = & A(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \frac{B_1}{4!}(P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) + \frac{B_2}{4}(P_1^2P_2^2 + P_2^2P_3^2 + P_3^2P_1^2) + \\ & + \frac{\Gamma_1}{6!}(P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) + \frac{\Gamma_2}{48}[P_1^2(P_2^4 + P_3^4) + P_2^2(P_3^4 + P_1^4) + P_3^2(P_1^4 + P_2^4)] + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\Gamma_3}{8} P_1^2 P_2^2 P_3^2 + \frac{\Delta_1}{8!} (P_1^8 + P_2^8 + P_3^8) + \\
& + \frac{\Delta_2}{6!2!} [P_1^6 (P_2^2 + P_3^2) + P_2^6 (P_3^2 + P_1^2) + P_3^6 (P_1^2 + P_2^2)] + \\
& + \frac{\Delta_3}{(4!)^2} (P_1^4 P_2^4 + P_2^4 P_3^4 + P_3^4 P_1^4) + \frac{\Delta_4}{96} (P_1^4 P_2^2 P_3^2 + P_1^2 P_2^4 P_3^2 + P_1^2 P_2^2 P_3^4). \quad (2)
\end{aligned}$$

В первом порядке теории возмущений флуктуационные вклады в эти вершины $\delta B_1^{(1)}$ и $\delta B_2^{(1)}$, порождаемые высшими ангармонизмами, даются простейшими диаграммами, содержащими одну и две петли соответственно [19]. Вычислить эти диаграммы можно, зная выражение для корреляционной функции (пропагатора) $G_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$. В сегнетоэлектриках из-за наличия дипольных сил пропагатор $G_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ недиагонален по декартовым индексам α и β , и, кроме того, в случае BaTiO₃ он характеризуется значительной кристаллической анизотропией [5]. Очевидно, что при расчете диаграмм следует иметь в виду оба эти обстоятельства. Это значит, что нужно обратиться к наиболее общему выражению для $G_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$, допускаемому кубической симметрией. Такое выражение известно [20], [21], однако оно весьма громоздко и мало пригодно для конкретных вычислений.

Задачу можно упростить, приняв во внимание тот факт, что диполь-дипольное взаимодействие в нашем случае является очень сильным. Его мерой служит дипольная щель в спектре критической ветви Ω_{dip} , т.е. разность частот продольной и поперечной (мягкой) оптических мод при $q \rightarrow 0$. В сегнетоэлектриках она имеет тот же порядок величины, что и частоты обычных (“жестких”) оптических фононов. Это позволяет нам игнорировать продольную составляющую коррелятора, используя в качестве надежной рабочей аппроксимации предел $\Omega_{\text{dip}} \rightarrow \infty$. В этом пределе [21]

$$\begin{aligned}
G_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = & \frac{k_B T}{\epsilon^{-1} + s^2 q^2 + f s^2 q_\alpha^2} \times \\
& \times \left[\delta_{\alpha\beta} - \frac{q_\alpha q_\beta}{s^{-2} \epsilon^{-1} + q^2 + f q_\beta^2} \left(\sum_{\gamma=1}^3 \frac{q_\gamma^2}{s^{-2} \epsilon^{-1} + q^2 + f q_\gamma^2} \right)^{-1} \right]. \quad (3)
\end{aligned}$$

Здесь $\epsilon = \epsilon_0 C / (T - T_c)$ – диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 – электрическая постоянная, C – постоянная Кюри, а параметры s и f характеризуют соответственно дисперсию и кристаллическую анизотропию спектра мягкой моды. Как и должно быть, коррелятор, даваемый формулой (3), не зависит от величины дипольной щели и является чисто поперечным: $q_\alpha G_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = 0$.

При вычислении диаграмм полезно также иметь в виду, что интегралы вида

$$\int G_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) d\mathbf{q} \quad (4)$$

от недиагональных компонент коррелятора тождественно равны нулю. В этом проще всего убедиться, используя соображения симметрии. Дело в том, что графики, содержащие $G_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ с $\alpha \neq \beta$, должны были бы порождать в разложении ГЛД члены, содержащие нечетные степени проекций вектора поляризации. Поскольку учет флуктуаций во всяком случае не может понизить симметрию системы, все вклады такого рода исчезают.

Итак, находя комбинаторные и тензорные факторы, отвечающие искомым диаграммам, нетрудно получить выражения для поправок первого приближения к B_1 и B_2 . Они имеют вид

$$\delta B_1^{(1)} = I \left(\frac{\gamma_1}{2} + \gamma_2 \right) k_B T + I^2 \left(\frac{\delta_1}{8} + \frac{\delta_2}{2} + \frac{\delta_3}{4} + \frac{\delta_4}{4} \right) (k_B T)^2, \quad (5)$$

$$\delta B_2^{(1)} = I \left(\gamma_2 + \frac{\gamma_3}{2} \right) k_B T + I^2 \left(\frac{\delta_2}{4} + \frac{\delta_3}{4} + \frac{5\delta_4}{8} \right) (k_B T)^2, \quad (6)$$

где

$$I = \frac{1}{(2\pi)^3 s^2} \int G_{11}(\mathbf{q}) d\mathbf{q}. \quad (7)$$

На языке теории поля интеграл (7) характеризуется ультрафиолетовой расходимостью. С другой стороны, во всем интересующем нас диапазоне температур относительная диэлектрическая проницаемость титаната бария $\tilde{\epsilon} = C/(T - T_c) \gg 1$ и, следовательно, $\epsilon^{-1} \ll sq_D$, где q_D – дебаевский импульс. Это позволяет без ущерба для точности вычислять интеграл (7) в пределе $\epsilon^{-1} \rightarrow 0$. В этом пределе он не зависит от температуры, но является довольно сложной функцией параметра анизотропии f . Эту функцию не удастся найти аналитически, однако при не слишком больших значениях аргумента она хорошо аппроксимируется отрезком соответствующего ряда Тейлора:

$$I \cong \frac{q_D}{3\pi^2 s^2} \left(1 - \frac{1}{5}f + \frac{1}{15}f^2 - \frac{127}{5005}f^3 \right). \quad (8)$$

В частности, на интервале $-1 < f < 1$, наиболее интересном с физической точки зрения, отличие приближенного выражения (8) от его точного аналога не превышает 1.4%.

Обсудим, как соотносятся полученные нами выражения для флуктуационных составляющих B_1 и B_2 с результатами эксперимента. Чтобы сделать те или иные выводы, необходимо иметь информацию о константах γ_i и δ_j , входящих в гамильтониан (1). Данные такого рода должны давать микроскопические (квантово-химические, первопринципные и т. п.) расчеты, однако точность их сегодня сравнительно невелика, поэтому будем исходить из экспериментальных оценок. Примем, что константы γ_i и δ_j близки по величине к соответствующим коэффициентам разложения ГЛД (2). Численные значения этих коэффициентов, включая коэффициенты восьмого порядка, были определены недавно путем обработки экспериментальных данных по диэлектрической проницаемости и спонтанной поляризации [10], [12]. Во второй из этих работ приведен следующий набор значений:

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= 1.0 \cdot 10^{12} \text{ Vm}^9 \text{C}^{-5}, & \Gamma_2 &= -1.06 \cdot 10^{11} \text{ Vm}^9 \text{C}^{-5}, & \Gamma_3 &= 4.41 \cdot 10^{11} \text{ Vm}^9 \text{C}^{-5}, \\ \Delta_1 &= 1.95 \cdot 10^{15} \text{ Vm}^{13} \text{C}^{-7}, & \Delta_2 &= 3.64 \cdot 10^{14} \text{ Vm}^{13} \text{C}^{-7}, \\ \Delta_3 &= 1.61 \cdot 10^{14} \text{ Vm}^{13} \text{C}^{-7}, & \Delta_4 &= 0.898 \cdot 10^{13} \text{ Vm}^{13} \text{C}^{-7}. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь для коэффициента Γ_1 , зависящего от температуры, взято его значение в точке фазового перехода. Подставим числа (9) в качестве значений ангармонических констант γ_i и δ_j в формулы (5), (6). В результате получим

$$\delta B_1^{(1)} = 3.94 \cdot 10^{11} I k_B T + 4.69 \cdot 10^{14} I^2 (k_B T)^2, \quad (10)$$

$$\delta B_2^{(1)} = 1.14 \cdot 10^{11} I k_B T + 1.37 \cdot 10^{14} I^2 (k_B T)^2. \quad (11)$$

Интеграл I , входящий в эти формулы, зависит от модельных параметров s и q_D , так что непосредственная оценка его величины затруднительна. Однако даже в отсутствие информации о численном значении I выражения (10), (11) представляют собой результат, который можно сопоставить с экспериментом.

Для коэффициентов разложения B_1 , B_2 эксперимент [12] дает (в единицах VmC^{-1})

$$B_1 = -4.39 \cdot 10^{10} + 9.60 \cdot 10^7 T, \quad (12)$$

$$B_2 = -0.896 \cdot 10^{10} + 2.68 \cdot 10^7 T. \quad (13)$$

Как видно, оба коэффициента монотонно растут с температурой, что находится в качественном согласии с предсказаниями теории (10) и (11). При этом различие конкретных видов температурных зависимостей (квадратичной и линейной) здесь не очень существенно. Дело в том, что при определении B_1 и B_2 использовались экспериментальные результаты, полученные в узком (20–40 К) температурном интервале вблизи $T_0 \approx 400$ К, в пределах которого парабола хорошо аппроксимируется линейной функцией. Кроме того, сам алгоритм обработки опытных данных в работе [12] был ориентирован на выявление наиболее простой – линейной – зависимости коэффициентов B_1 и B_2 от T .

Не менее интересен другой факт. Не позволяя из-за неизвестной величины I определить абсолютные значения флуктуационных вкладов в B_1 и B_2 , формулы (10) и (11) дают возможность оценить их отношение. Как легко видеть, для линейных по T (т.е. зависящих от ангармонических констант γ_i) составляющих $\delta B_1^{(1)}$ и $\delta B_2^{(1)}$ это отношение равно 3.46, а для квадратичных – 3.42. Очевидно, сама величина $\delta B_1^{(1)}/\delta B_2^{(1)}$ должна лежать между этими числами. Сравним полученную оценку с той, которую дает эксперимент. Как следует из формул (12), (13),

$$\left(\frac{\delta B_1^{(1)}}{\delta B_2^{(1)}} \right)_{\text{experim}} = 3.58. \quad (14)$$

Таким образом, теоретическое и экспериментальное значения $\delta B_1^{(1)}/\delta B_2^{(1)}$ отличаются друг от друга менее чем на 5%.

Сильно ли изменится ситуация, если обратиться к результатам других экспериментов? Сегодня нам известен лишь один альтернативный набор экспериментальных значений коэффициентов разложения ГЛД, включающего в себя члены восьмого порядка [10]:

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= 9.32 \cdot 10^{11} \text{Vm}^9 \text{C}^{-5}, & \Gamma_2 &= -9.36 \cdot 10^{10} \text{Vm}^9 \text{C}^{-5}, & \Gamma_3 &= -2.00 \cdot 10^{10} \text{Vm}^9 \text{C}^{-5}, \\ \Delta_1 &= 1.56 \cdot 10^{15} \text{Vm}^{13} \text{C}^{-7}, & \Delta_2 &= 3.64 \cdot 10^{13} \text{Vm}^{13} \text{C}^{-7}, \\ \Delta_3 &= 9.43 \cdot 10^{12} \text{Vm}^{13} \text{C}^{-7}, & \Delta_4 &= 1.31 \cdot 10^{12} \text{Vm}^{13} \text{C}^{-7}. \end{aligned} \quad (15)$$

Как видно, эти числа довольно сильно отличаются от данных работы [12]. Само по себе это не удивительно, ибо они получены в предположении, что все ангармонические коэффициенты не зависят от температуры. Выражения для флуктуационных вкладов в B_1 и B_2 , найденные на основе выражений (15), имеют вид

$$\delta B_1^{(1)} = 3.72 \cdot 10^{11} I k_B T + 2.16 \cdot 10^{14} I^2 (k_B T)^2, \quad (16)$$

$$\delta B_2^{(1)} = -1.04 \cdot 10^{11} I k_B T + 0.123 \cdot 10^{14} I^2 (k_B T)^2. \quad (17)$$

В данном случае $\delta B_2^{(1)}$ уже не является монотонной функцией температуры. Этот факт прямо не противоречит экспериментальной зависимости (13), поскольку формула (17) может описывать рост $\delta B_2^{(1)}$ с T в области достаточно высоких температур. Очень важным здесь оказывается другое обстоятельство. Как показывает этот пример, флуктуационные поправки к B_2 , порождаемые ангармонизмами шестого и восьмого порядков, могут иметь разные знаки и, следовательно, частично компенсировать друг друга. Это значит, что существует механизм, уменьшающий величину $\delta B_2^{(1)}$ и тем самым способствующий малости этой поправки по сравнению с $\delta B_1^{(1)}$. Не исключено, что с действием именно этого механизма связано отсутствие температурной зависимости коэффициента B_2 , восстановленного по экспериментальным данным в работах [4], [6], [7], при том что зависимость от температуры B_1 выявлена в этих работах весьма отчетливо.

Список литературы

- [1] A. Devonshire, *Philos. Mag.*, **40**:309 (1949), 1040–1063.
- [2] A. Devonshire, *Philos. Mag.*, **42**:333 (1951), 1065–1079.
- [3] M. E. Drougard, R. Landauer, D. R. Young, *Phys. Rev.*, **98**:4 (1955), 1010–1014.
- [4] E. J. Huibregtse, D. R. Young, *Phys. Rev.*, **103**:6 (1956), 1705–1711.
- [5] В. Г. Вакс, *Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков*, Наука, М., 1973.
- [6] A. J. Bell, L. E. Cross, *Ferroelectrics*, **59**:1 (1984), 197–203.
- [7] A. J. Bell, *J. Appl. Phys.*, **89**:7 (2001), 3907–3914.
- [8] D. Vanderbilt, M. H. Cohen, *Phys. Rev. B*, **63**:9 (2001), 094108, 9 pp., arXiv: cond-mat/0009337.
- [9] I. A. Sergienko, Yu. M. Gufan, S. Urazhdin, *Phys. Rev. B*, **65**:14 (2002), 144104, 7 pp., arXiv: cond-mat/0109396.
- [10] Y. L. Li, L. E. Cross, L. Q. Chen, *J. Appl. Phys.*, **98**:6 (2005), 064101, 4 pp.
- [11] Y. L. Wang, A. K. Tagantsev, D. Damjanovic, N. Setter, V. K. Yarmarkin, A. I. Sokolov, *Phys. Rev. B*, **73**:13 (2006), 132103, 4 pp., arXiv: cond-mat/0603688.
- [12] Y. L. Wang, A. K. Tagantsev, D. Damjanovic, N. Setter, V. K. Yarmarkin, A. I. Sokolov, I. A. Lukyanchuk, *J. Appl. Phys.*, **101**:10 (2007), 104115, 9 pp., arXiv: 0706.3261.
- [13] В. Г. Вакс, *ЖЭТФ*, **58** (1970), 296–308.
- [14] Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исаупов, Н. Н. Крайник, Р. Е. Пасынков, А. И. Соколов, Н. К. Юшин, *Физика сегнетоэлектрических явлений*, Наука, Л., 1985.
- [15] A. I. Sokolov, A. K. Tagantsev, *Письма в ЖЭТФ*, **75**:8 (2002), 483–487; arXiv: cond-mat/0202341.
- [16] А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов*, Наука, М., 1982.
- [17] А. И. Соколов, *ФТТ*, **40**:7 (1998), 1284–1290.
- [18] A. I. Sokolov, E. V. Orlov, V. A. Ul'kov, S. S. Kashtanov, *Phys. Rev. E*, **60**:2 (1999), 1344–1349; arXiv: hep-th/9810082.
- [19] А. И. Соколов, *ФТТ*, **51**:2 (2009), 331–334, arXiv: 0902.0516.
- [20] A. Aharony, M. E. Fisher, *Phys. Rev. B*, **8**:7 (1973), 3323–3341.
- [21] А. И. Соколов, А. К. Таганцев, *ЖЭТФ*, **76**:1 (1979), 181–193.