

Флуктуации, высшие ангармонизмы и разложение Ландау для титаната бария

© А.И. Соколов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ais2002@mail.ru

(Поступила в Редакцию 23 апреля 2008 г.)

Для корректного описания сегнетоэлектрического фазового перехода в титанате бария необходимо удерживать в разложении свободной энергии члены не только шестого, но и восьмого порядка. Другой необычной чертой BaTiO_3 является то, что коэффициенты B_1 и B_2 при членах вида P_x^4 и $P_x^2 P_y^2$ в разложении Ландау зависят от температуры. Показано, что температурная зависимость B_1 и B_2 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 найти без дополнительных предположений отношение флуктуационных составляющих B_1 и B_2 , которое также оказывается весьма близким к тому, которое дает эксперимент.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-02-00345).

PACS: 77.80.Bh, 77.84.Dy

Феноменологическая теория была впервые успешно применена для описания фазовых переходов в титанате бария около 60 лет назад [1,2]. По мере накопления экспериментальных данных, однако, 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 Ландау–Девоншира 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 Ландау для BaTiO_3 . Как оказалось, для корректного описания сегнетоэлектрических фазовых переходов в этом материале необходимо удерживать в разложении термодинамического потенциала члены не только шестого, но и восьмого порядка [8–12].

Одна из мотиваций учета члена 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].

В настоящей работе мы покажем, что обе описанные выше особенности разложения Ландау 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 $\beta\varphi^4$, $\gamma\varphi^6$ и $\delta\varphi^8$ 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 Ландау — 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 теории Ландау, которые расходятся при $T \rightarrow T_c$ и обычно имеются в виду при изучении флуктуационных эффектов (см., например, [5,13–15]). Здесь речь идет о регулярных (некритических) флуктуационных составляющих коэффициентов разложения Ландау, 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 Ландау 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

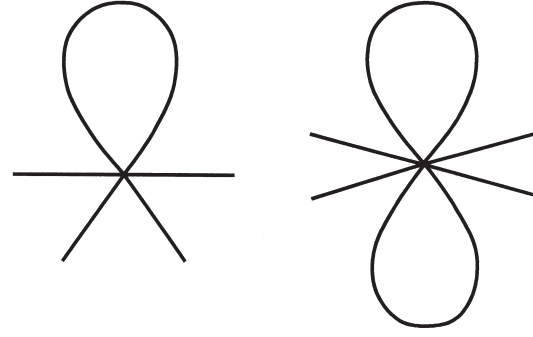
вид

$$\begin{aligned}
 H_{\text{anh}} = & \frac{\beta_1}{4!} (\varphi_1^4 + \varphi_2^4 + \varphi_3^4) \\
 & + \frac{\beta_2}{4} (\varphi_1^2 \varphi_2^2 + \varphi_2^2 \varphi_3^2 + \varphi_3^2 \varphi_1^2) + \frac{\gamma_1}{6!} (\varphi_1^6 + \varphi_2^6 + \varphi_3^6) \\
 & + \frac{\gamma_2}{48} [\varphi_1^2 (\varphi_2^4 + \varphi_3^4) + \varphi_2^2 (\varphi_3^4 + \varphi_1^4) + \varphi_3^2 (\varphi_1^4 + \varphi_2^4)] \\
 & + \frac{\gamma_3}{8} \varphi_1^2 \varphi_2^2 \varphi_3^2 + \frac{\delta_1}{8!} (\varphi_1^8 + \varphi_2^8 + \varphi_3^8) \\
 & + \frac{\delta_2}{6!2!} [\varphi_1^6 (\varphi_2^2 + \varphi_3^2) + \varphi_2^6 (\varphi_3^2 + \varphi_1^2) + \varphi_3^6 (\varphi_1^2 + \varphi_2^2)] \\
 & + \frac{\delta_3}{(4!)^2} (\varphi_1^4 \varphi_2^4 + \varphi_2^4 \varphi_3^4 + \varphi_3^4 \varphi_1^4) \\
 & + \frac{\delta_4}{96} (\varphi_1^4 \varphi_2^2 \varphi_3^2 + \varphi_1^2 \varphi_2^4 \varphi_3^2 + \varphi_1^2 \varphi_2^2 \varphi_3^4). \quad (1)
 \end{aligned}$$

Здесь $\varphi = (\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$ — 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, [16–18]). Таким образом, в нашем случае речь идет о нахождении двух вершин-четырёххвосток, имеющих ту же тензорную структуру, что и инварианты, отвечающие коэффициентам B_1 и B_2 в разложении Ландау

$$\begin{aligned}
 F = & A(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \frac{B_1}{4!} (P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) \\
 & + \frac{B_2}{4} (P_1^2 P_2^2 + P_2^2 P_3^2 + P_3^2 P_1^2) + \frac{\Gamma_1}{6!} (P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) \\
 & + \frac{\Gamma_2}{48} [P_1^2 (P_2^4 + P_3^4) + P_2^2 (P_3^4 + P_1^4) + P_3^2 (P_1^4 + P_2^4)] \\
 & + \frac{\Gamma_3}{8} P_1^2 P_2^2 P_3^2 + \frac{\Delta_1}{8!} (P_1^8 + P_2^8 + P_3^8) \\
 & + \frac{\Delta_2}{6!2!} [P_1^6 (P_2^2 + P_3^2) + P_2^6 (P_3^2 + P_1^2) + P_3^6 (P_1^2 + P_2^2)] \\
 & + \frac{\Delta_3}{(4!)^2} (P_1^4 P_2^4 + P_2^4 P_3^4 + P_3^4 P_1^4) \\
 & + \frac{\Delta_4}{96} (P_1^4 P_2^2 P_3^2 + P_1^2 P_2^4 P_3^2 + P_1^2 P_2^2 P_3^4). \quad (2)
 \end{aligned}$$

В первом порядке теории возмущений флуктуационные вклады в эти вершины даются диаграммами, изображенными на рисунке.



Диаграммы Фейнмана, отвечающие поправкам первого порядка к коэффициентам B_1 и B_2 .

Вычислить эти диаграммы можно, зная выражение для корреляционной функции (пропегатора) $G_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$. В сегнетоэлектриках из-за наличия дипольных сил пропегатор $G_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ недиагонален по декартовым индексам α и β , и кроме того, в случае BaTiO_3 он характеризуется значительной кристаллической анизотропией [5]. Очевидно, 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 [19,20], однако оно весьма громоздко и малоприспособно 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 [20]

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

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 Ландау члены, имеющие 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 диаграммам рисунка, 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 удовлетворяет условию $\tilde{\epsilon} = C/(T - T_c) \gg 1$ и, следовательно, $\epsilon^{-1} \ll sq_D$, где q_D — дебаевский импульс. Это позволяет без ущерба для точности вычислить 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 удается найти аналитически, однако при не слишком больших значениях аргумента она хорошо аппроксимируется отрезком соответствующего ряда Тэйлора

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

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. Будем исходить поэтому из экспериментальных оценок. Конкретно, примем, что константы γ_i и δ_j близки по величине к соответствующим коэффициентам разложения Ландау (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 чисел:

$$\Gamma_1 = 1.0 \cdot 10^{12} \text{Vm}^2\text{C}^{-5},$$

$$\Gamma_2 = -1.06 \cdot 10^{11} \text{Vm}^9\text{C}^{-5},$$

$$\Gamma_3 = 4.41 \cdot 10^{11} \text{Vm}^9\text{C}^{-5},$$

$$\Delta_1 = 1.95 \cdot 10^{15} \text{Vm}^{13}\text{C}^{-7},$$

$$\Delta_2 = 3.64 \cdot 10^{14} \text{Vm}^{13}\text{C}^{-7},$$

$$\Delta_3 = 1.61 \cdot 10^{14} \text{Vm}^{13}\text{C}^{-7},$$

$$\Delta_4 = 0.898 \cdot 10^{13} \text{Vm}^{13}\text{C}^{-7};$$

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). Результат будет иметь вид

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

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

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 Ландау B_1 и B_2 эксперимент [12] дает

$$B_1 = -4.39 \cdot 10^{10} + 9.60 \cdot 10^7 T \text{ (VmC}^{-1}\text{)}, \quad (12)$$

$$B_2 = -0.896 \cdot 10^{10} + 2.68 \cdot 10^7 T \text{ (VmC}^{-1}\text{)}. \quad (13)$$

Как видно, оба коэффициента монотонно растут с температурой, что находится в качественном согласии с предсказаниями теории (10), (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), (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 (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 Ландау, включающего в себя члены восьмого порядка. Вот этот набор [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 (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 [4,6,7], при том, что зависимость от температуры B_1 выявлена в этих работах весьма отчетливо.

В заключение отметим, что эффект, изученный в настоящей работе, имеет аналог в динамической теории обычных, слабоангармонических решеток. Речь идет о температурной зависимости упругих модулей кристалла. Эта зависимость возникает из-за ангармонической перенормировки этих модулей, т.е. объясняется наличием поправок, величина которых меняется с температурой. Разница между нашим случаем и хрестоматийным состоит в том, что здесь рассматривается флуктуационная перенормировка не гармонических, а низших ангармонических констант связи.

Автор благодарит А.С. Саласюка за проведение некоторых контрольных вычислений.

Список литературы

- [1] A. Devonshire. *Phil. Mag.* **40**, 1040 (1949).
- [2] A. Devonshire. *Phil. Mag.* **42**, 1065 (1951).
- [3] M.E. Drougard, R. Landauer, D.R. Young. *Phys. Rev.* **98**, 1010 (1955).
- [4] E.J. Huibregtse, D.R. Young. *Phys. Rev.* **103**, 1705 (1956).
- [5] В.Г. Вакс. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. Наука, М. (1973). 328 с.
- [6] A.J. Bell, L.E. Cross. *Ferroelectrics* **59**, 197 (1984).
- [7] A.J. Bell. *J. Appl. Phys.* **89**, 3907 (2001).
- [8] D. Vanderbilt, M.H. Cohen. *Phys. Rev. B* **63**, 094 108 (2001).
- [9] I.A. Sergienko, Yu.M. Gufan, S. Urazhdin. *Phys. Rev. B* **65**, 144 104 (2002).
- [10] Y.L. Li, L.E. Cross, L.Q. Chen. *J. Appl. Phys.* **98**, 064 101 (2005).
- [11] Y.L. Wang, A.K. Tagantsev, D. Damjanovic, N. Setter, V.K. Yarmarkin, A.I. Sokolov. *Phys. Rev. B* **73**, 132 103 (2006).
- [12] Y.L. Wang, A.K. Tagantsev, D. Damjanovic, N. Setter, V.K. Yarmarkin, A.I. Sokolov, I.A. Lukyanchuk. *J. Appl. Phys.* **101**, 104 115 (2007).
- [13] В.Г. Вакс. *ЖЭТФ* **58**, 296 (1970).
- [14] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин. *Физика сегнетоэлектрических явлений*. Наука, Л. (1985). 396 с.
- [15] A.I. Sokolov, A.K. Tagantsev. *Письма в ЖЭТФ* **75**, 483 (2002).
- [16] А.З. Паташинский, В.Л. Покровский. *Флуктуационная теория фазовых переходов*. Наука, М. (1982). 382 с.
- [17] А.И. Соколов. *ФТТ* **40**, 1284 (1998).
- [18] A.I. Sokolov, E.V. Orlov, V.A. Ul'kov, S.S. Kashtanov. *Phys. Rev. E* **60**, 1344 (1999).
- [19] A. Aharony, M.E. Fisher. *Phys. Rev. B* **8**, 3323 (1973).
- [20] А.И. Соколов, А.К. Таганцев. *ЖЭТФ* **76**, 181 (1979).