

Поляризационные взаимодействия и фазовые переходы в кристаллах с двумя взаимодействующими подсистемами

© В.А. Санина, Е.И. Головенчиц

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: E.Golovenchits@shuvpop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 16 ноября 1999 г.)

Изучается влияние поляризационных взаимодействий на состояние и фазовые переходы в магнитоупорядоченных и диэлектрических кристаллах с двумя взаимодействующими параметрами порядка. Рассматривается ситуация, когда в одной из подсистем взаимодействие значительно слабее, чем в другой. Показано, что поляризационные взаимодействия в слабой подсистеме могут существенно влиять на состояние и характер фазового перехода в сильной подсистеме. Они могут привести к возникновению разупорядочения (Random Field-состояния или состояния спинового стекла) в критической области вблизи фазового перехода II рода основной подсистемы и к размытию перехода. С другой стороны, учет поляризационных взаимодействий может приводить к появлению как упорядоченных, так и разупорядоченных состояний в самой слабой подсистеме.

Под поляризационными взаимодействиями будем понимать взаимодействие между поляронными состояниями (поляронами) в кристаллах. Это эффективное взаимодействие, обусловленное взаимной поляризацией взаимодействующих подсистем, проявляющееся во втором порядке теории возмущений.

В физике твердого тела поляризационное взаимодействие изучено наиболее подробно для полупроводников. Проводилось исследование поляронного эффекта, обусловленного самосогласованным воздействием свободных электронов и решеточного остова анионов. Изучались понижение энергии основного уровня системы вследствие электрон-фононного взаимодействия, перенормировка эффективной массы электронов и экситонов, подвижность поляронов и т.п. (см., например, обзор [1]).

Однако необходимость учета поляронных эффектов и поляризационных взаимодействий в кристаллах возникает не только при рассмотрении электрон-фононного взаимодействия для носителей заряда. Подобные эффекты и поляризационные взаимодействия проявляются в диэлектрических кристаллах и других системах, содержащих по крайней мере две взаимодействующие подсистемы. В данной работе рассматривается влияние обменных поляризационных взаимодействий на свойства магнитоэлектрических кристаллов, а также влияние поляризационных взаимодействий, обусловленных взаимным влиянием смещений ионов в диэлектрических кристаллах, на структуру этих кристаллов.

Для многих магнитных кристаллов характерно наличие нескольких магнитных ионов в элементарной ячейке, образующих взаимодействующие друг с другом подсистемы с собственными параметрами порядка. При этом возникает взаимное влияние состояний подсистем, зависящее от величин взаимодействий внутри и между подсистемами. Ясно, что фазовые переходы в таких магнитных кристаллах (их положение и характер) также зависят от взаимодействия подсистем.

Отметим, что и в том случае, когда магнитный кристалл содержит магнитные ионы лишь одного сорта, в нем существуют немагнитные подсистемы, которые могут взаимодействовать с магнитной подсистемой. Примерами таких подсистем могут служить орбитальная подсистема тех же магнитных ионов или смещения ионов в решетке. При этом возникают спин-орбитальное и магнитоупругое взаимодействия соответственно, которые могут приводить к поляризационным эффектам.

Ситуация, полностью подобная той, которая имеется для двух взаимодействующих магнитных подсистем, возникает и в том случае, когда немагнитный параметр порядка описывается формализмом псевдоспина и соответствующие взаимодействия имеют вид обменных гамильтонианов. Наиболее характерным примером такой ситуации является структурный фазовый переход II рода типа порядок–беспорядок (см., например, [2]).

1. Поляризационное обменное взаимодействие

Рассмотрим случай магнитоупорядоченного диэлектрика, в элементарной ячейке которого содержатся магнитные ионы 2 сортов (A и B) со спинами S^A и S^B соответственно. Запишем гамильтониан обменных взаимодействий в следующем виде:

$$H = \sum_{ij} J_{ij}^{AA} S_i^A S_j^A + \sum_{ij} J_{ij}^{BB} S_i^B S_j^B + \sum_{ij} J_{ij}^{AB} S_i^A S_j^B. \quad (1)$$

Здесь величины J_{ij}^{AA} , J_{ij}^{BB} и J_{ij}^{AB} отличны от нуля для ближайших соседних ионов i и j и характеризуют обменные взаимодействия соответственно в подсистеме спинов S^A , S^B и между спинами S^A и S^B . Примем следующее соотношение между величинами взаимодействий, которое часто реализуется в магнитных кристаллах: $J_{ij}^{AA} \gg J_{ij}^{AB} \gg J_{ij}^{BB}$. Такое соотношение между величинами обменных взаимодействий имеется,

например, для магнитных кристаллов редкоземельных гранатов, ортоферритов и ортохромитов [3], содержащих одновременно $3d$ (S^A спины) и $4f$ (S^B спины) ионы.

В рамках теории возмущений по малому параметру J_{ij}^{AB}/J_{ij}^{AA} , вплоть до второго порядка включительно, запишем эффективный гамильтониан, описывающий состояние спинов B -подсистемы

$$\begin{aligned} H_{eff}^B = & \sum_{ij} J_{ij}^{AB} \langle S_i^A \rangle S_j^B - \sum_{ij,kl} (J_{ik}^{BA} K_{kl}^{AA} J_{lj}^{AB}) 1/J^{AA} S_i^B S_j^B \\ & + \sum_{ij} J_{ij}^{BB} S_i^B S_j^B \equiv \sum_j H_{mfj}^B S_j^B \\ & + \sum_{ij} V_{ij}^{BB} S_i^B S_j^B + \sum_{ij} J_{ij}^{BB} S_i^B S_j^B. \end{aligned} \quad (2)$$

Величина $\langle S_i^A \rangle$ характеризует среднее по состояниям значение спина в A -подсистеме. Эта величина отлична от нуля, если в A -подсистеме имеется однородный дальний магнитный порядок, и равна нулю в парамагнитной области. Она также равна нулю при всех температурах, если в A -подсистеме имеется кооперативное, но разупорядоченное состояние (например, Random Field или спиновое стекло [4]).

Величина $K_{kl}^{AA} = \langle S_k^A S_l^A \rangle - \langle S_k^A \rangle \langle S_l^A \rangle$ характеризует корреляционную функцию спиновых флуктуаций в A -подсистеме, которая отлична от нуля при всех температурах и для любых состояний кристалла.

Первая сумма в эффективном гамильтониане (2) характеризует подмагничивание S^B спинов средним полем упорядоченной A -подсистемы — $H_{mfj}^B = \sum_i J_{ij}^{AB} \langle S_i^A \rangle$.

Вторая сумма в (2) описывает эффективное обменное взаимодействие S^B спинов через корреляции в ориентации спинов в A -подсистеме. Это поляризационное обменное взаимодействие имеет вид

$$V_{ij}^{BB} = -\sum_{kl} (J_{ik}^{BA} K_{kl}^{AA} J_{lj}^{AB}) 1/J^{AA}. \quad (3)$$

Суммирование во втором слагаемом в (2) (и соответственно в (3)) проводится по всем узлам решетки. При этом поляронный эффект (обменный полярон) описывается самодействием — обменным взаимодействием одного B -иона в i -м узле со спином S_i^B со всей матрицей A -ионов со спинами S_j^A . Поляризационное обменное взаимодействие (3) описывает взаимодействие между обменными поляронами. Поляризационный обмен V_{ij}^{BB} эффективен тогда, когда непосредственное обменное взаимодействие спинов в B -подсистеме слабее поляризационного ($J_{ij}^{BB} \ll V_{ij}^{BB}$) или когда значительно ослаблена роль среднего поля H_{mfj}^B (в силу симметрии кристалла, в критической области вблизи фазового перехода в A -подсистеме или когда A -подсистема является разупорядоченной).

Заметим, что впервые эффективное обменное взаимодействие между атомами примеси в междуузлиях метамагнетика, связанное с поляризацией спинов основной подрешетки, было рассмотрено Ивановым и Шендером [5]. Поляризационный $f-d-f$ -обмен для редкоземельных магнетиков и в явном виде гамильтониан в форме (2) был записан нами в работе [6] для

объяснения обнаруженного в EuCrO_3 магнитного фазового перехода, индуцированного мощной оптической накачкой. Поляризационный (флуктуационный) обмен для антиферромагнитных гранатов изучался в работе [7], для редкоземельных ортоферритов и ортохромитов — в работе [8].

Следует подчеркнуть, что в отличие от ориентирующего воздействия среднего поля H_{mfj}^B на спины B -подсистемы поляризационный обмен V_{ij}^{BB} может приводить к упорядочению S^B -спинов со своей температурой упорядочения и своей симметрией. Впервые такое собственное упорядочение оптически возбужденных ионов Eu^{3+} , обусловленное поляризационным взаимодействием через спиновые возбуждения в основной магнитной подсистеме ионов Cr^{3+} , было обнаружено нами в кристаллах EuCrO_3 [6,9].

В отличие от среднего поля H_{mfj}^B , которое равно нулю в разупорядоченном состоянии, поляризационный обмен имеется при всех температурах, однако его величина зависит от температуры и состояния кристалла, определяющих величину корреляционной функции K_{ij}^{AA} .

Важно отметить, что если обменные константы J_{ij}^{AA} , J_{ij}^{BB} и J_{ij}^{AB} отличны от нуля лишь для ближайших соседей, то радиус действия поляризационного взаимодействия V_{ij}^{BB} (3) определяется корреляционным радиусом спиновых флуктуаций A -подсистемы, т.е. поляризационное взаимодействие является дальнедействующим по определению и соответствующее молекулярное поле $H_{MF}^B = V_{ij}^{BB} \langle S_i^B \rangle$ усиливается дальнедействием. В результате температура упорядочения спинов B -ионов за счет взаимодействия V_{ij}^{BB} может значительно превышать температуру упорядочения S^B -спинов за счет взаимодействия J_{ij}^{BB} .

В тех случаях, когда в A -подсистеме имеются развитые спиновые флуктуации с большими корреляционными радиусами, роль взаимодействия V_{ij}^{BB} становится особенно заметной. Такая ситуация возникает либо вблизи фазового перехода II рода в A -подсистеме, либо если последняя является низкоразмерной и разупорядоченной.

Кроме упорядочения B -подсистемы поляризационное взаимодействие V_{ij}^{BB} может в ряде случаев существенным образом влиять на состояние и фазовые переходы основной магнитной A -подсистемы. Рассмотрим эти случаи более подробно.

2. Влияние поляризационных взаимодействий на характер магнитных фазовых переходов в кристаллах с двумя параметрами порядка

Как уже отмечалось, благодаря наличию поляризационного взаимодействия V_{ij}^{BB} в B -подсистеме может возникать собственное упорядочение со своей температурой упорядочения и симметрией. При этом поляризационное

взаимодействие V_{ij}^{BB} и непосредственное короткодействующее обменное взаимодействие J_{ij}^{BB} могут иметь разные знаки. Это будет приводить к возникновению фрустраций в B -подсистеме в том случае, когда взаимодействие J_{ij}^{BB} не пренебрежимо мало по сравнению с V_{ij}^{BB} . В результате в упорядоченной B -подсистеме, не содержащей примесей других ионов (не имеющей ионного беспорядка), могут возникать фрустрации, обусловленные наличием обменных взаимодействий разного знака. В ряде случаев наличие таких фрустраций может проявлять себя существенным образом.

А) Если подмагничивающее поле $H_{mfj}^B = \sum_i J_{ij}^{AB} \langle S_i^A \rangle$ значительно превышает величину молекулярного поля $H_{MF}^P = V_{ij}^{BB} \langle S_i^B \rangle$ (и тем более $J_{ij}^{BB} \langle S_i^B \rangle$), то при температурах ниже температуры упорядочения A -подсистемы состояние B -подсистемы будет однородным и будет определяться полем подмагничивания со стороны упорядоченной A -подсистемы — H_{mfj}^B . Однако ситуация может кардинальным образом измениться вблизи магнитного фазового перехода в A -подсистеме (в критической области температур). Действительно в критической области роль среднего поля H_{mfj}^B ослабевает (уменьшается значение параметра порядка $\langle S_i^A \rangle$ в соответствии с функцией Бриллюэна), а корреляционный радиус критических флуктуаций в A -подсистеме и соответственно величина взаимодействия V_{ij}^{BB} при этом будут нарастать. Учитывая конкуренцию взаимодействий V_{ij}^{BB} и J_{ij}^{BB} , приводящую к фрустрациям в B -подсистеме, в ней могут возникать состояния типа Random Field или спинового стекла [4]. В результате среднее молекулярное поле B -подсистемы, определяемое взаимодействиями V_{ij}^{BB} и J_{ij}^{BB} (двумя последними слагаемыми в гамильтониане (2)), окажется случайным, теперь величина $\langle S_i^B \rangle$ будет характеризовать замороженный случайный локальный спин в B -подсистеме [4]. Благодаря взаимодействию подсистем A и B и в A -подсистеме возникает случайное поле $H_{RF}^A = J_{ij}^{AB} \langle S_i^B \rangle$. При этом в критической области вблизи фазового перехода в A -подсистеме в ней также возникнет состояние типа Random Field или спинового стекла. Действительно, согласно теореме Имре и Ма [10], состояние с однородным дальним порядком неустойчиво к образованию ограниченных областей с тем же порядком при наличии случайного поля.

Таким образом, благодаря учету поляризационного взаимодействия в B -подсистеме и его конкуренции с собственным обменным взаимодействием в той же подсистеме в критической области вблизи фазового перехода в A -подсистеме возникает разупорядоченное состояние, в котором и реализуется размытый фазовый переход.

В) Ситуация в критической области вблизи фазового перехода II рода в A -подсистеме при учете поляризационного взаимодействия, аналогичная рассмотренной выше в п. А, будет возникать всегда (и без учета конкуренции с взаимодействием J_{ij}^{BB}), если A -подсистема является антиферромагнитной. В этом случае в критической области температур для A -подсистемы, когда

корреляционный радиус антиферромагнитных спиновых флуктуаций $\xi \gg a$ (a — постоянная решетки), взаимодействие V_{ij}^{BB} (3) оказывается одновременно дальнедействующим (на масштабе ξ) и знакопеременным на каждой постоянной решетки (из-за изменения знака антиферромагнитной корреляционной функции K_{ij}^{AA} на каждой постоянной решетки). Такого типа взаимодействие будет приводить к стохастизации спинового состояния в B -подсистеме и к образованию в ней стеклового состояния, несмотря на отсутствие замороженного случайного беспорядка в расположении ионов B -подсистемы в кристалле. Обратное воздействие разупорядоченной B -подсистемы на A -подсистему также приведет к возникновению в последней Random Field (или стеклового) состояния в критической области. Подобная ситуация рассматривалась нами ранее в работе [11] в связи с выяснением механизма орбитального стекла, обнаруженного в кристаллах Eu_2CuO_4 .

3. Случай низкоразмерной или разупорядоченной A -подсистемы

Особая ситуация возникает в том случае, когда изначально в A -подсистеме имеется кооперативное, но разупорядоченное состояние, например Random Field или спиновое стекло. В этом случае среднее подмагничивающее B -подсистему молекулярное поле $H_{mfj}^B = 0$ при всех температурах и поляризационное взаимодействие (3) становится основным для B -подсистемы. Если в A -подсистеме имеются достаточно крупные области со спиновыми корреляциями, то поляризационное взаимодействие V_{ij}^{BB} будет достаточно сильным. При этом в B -подсистеме можно получить как упорядоченное (Order from Disorder), так и разупорядоченное состояния во всей области температур, а не только в критической области.

В исследованных нами квази-2D гейзенберговских антиферромагнетиках R_2CuO_4 ($\text{R} = \text{Eu}, \text{Pr}, \text{Gd}$) [12,13] было экспериментально обнаружено Random Field состояние в широкой области температур (как $T \ll T_N$, так и $T \gg T_N$, T_N — температура Нееля). Как мы полагали, причиной возникновения такого состояния является случайная анизотропия в A -подсистеме, обусловленная поляризационными взаимодействиями в B -подсистеме [14]. В этом случае A -подсистемой является квази-2D гейзенберговская антиферромагнитная подсистема спинов ионов Cu^{2+} (в слоях CuO_2), а в качестве B -подсистемы выступают при различных температурах либо магнитная орбитальная подсистема ионов Cu^{2+} , либо магнитные редкоземельные R^{3+} -ионы.

В качестве примера рассмотрим ситуацию с влиянием магнитных редкоземельных ионов на состояние квази-2D гейзенберговской антиферромагнитной подсистемы

ионов Cu^{2+} в слоях CuO_2 . Обратимся к анализу гамильтониана (2) и будем учитывать первые два слагаемых в (2), собственным обменом между редкоземельными ионами будет пренебрегать.

А) Будем полагать, что при $T < T_N$ в квази-2D антиферромагнитной подсистеме реализуется дальний порядок и имеется отличное от нуля среднее молекулярное поле H_{mfj}^B . Под влиянием этого поля моменты редкоземельных ионов (S^B -спины в нашей модели) должны антиферромагнитно подмагничиваться, т. е. в B -подсистеме должно возникать Staggered Field. Поляризационное обменное взаимодействие V_{ij}^{BB} в этом случае будет обусловлено взаимодействием S^B -спинов через спиновые волны в упорядоченной A -подсистеме. При этом, как показано в работах [7,8], поляризационное взаимодействие стремится упорядочить S^B -спины ферромагнитно. В результате и в случае однородного антиферромагнитного дальнего магнитного порядка в A -подсистеме при учете поляризационных взаимодействий появляются конкурирующие взаимодействия, приводящие к фрустрациям и разупорядочению B -подсистемы. Это в свою очередь приводит к появлению случайной анизотропии для A -подсистемы (H_{RF}^A) и состояния Random Field в A -подсистеме. Таким образом, в антиферромагнитной A -подсистеме не может реализоваться однородный антиферромагнитный дальний порядок, а возникает состояние типа Random Field, если поляризационное взаимодействие в B -подсистеме не пренебрежимо мало в сравнении со средним полем H_{mfj}^B .

В) Если в A -подсистеме изначально (без учета влияния B -подсистемы) имеются спиновые флуктуации с большими корреляционными радиусами (например, квантовые 2D гейзенберговские антиферромагнитные спиновые флуктуации в слоях CuO_2 в квази-2D кристаллах R_2CuO_4), то, начиная с самых низких температур, роль поляризационного обмена будет существенной — в B -подсистеме будет иметь место дальнедействующее и знакопеременное (фрустрирующее) поляризационное взаимодействие. Это взаимодействие может приводить как к разупорядочению B -подсистемы, так и к возникновению Random Field-состояния в A -подсистеме.

4. Влияние поляризационного взаимодействия на структурный фазовый переход в кристаллах с двумя параметрами порядка

Примером проявлений поляризационных взаимодействий при структурных фазовых переходах II рода является изоструктурный фазовый переход в EuCrO_3 , который наблюдался в [15,16] при изменении концентрации термовозбужденных ионов Eu^{3+} (7F_1). Этот переход

был обнаружен при $T \sim 280\text{--}290$ К при изучении диэлектрической восприимчивости и рентгенографическом исследовании. Переход сопровождался сильными аномалиями диэлектрических свойств, которые обычно характерны для размытых ферроэлектрических фазовых переходов [2]. Согласно рентгенографическим данным, при переходе возникало однородное смещение ионов Eu^{3+} на величину ~ 0.0076 Å при неизменной в других отношениях решетке [16].

Кристаллы EuCrO_3 принадлежат к классу редкоземельных ортохромитов и имеют симметрию ромбически искаженного перовскита с пространственной группой D_{2h}^{16} ($Pbnm$). Ионы Eu^{3+} в основном состоянии (7F_0) являются немагнитными. Первое возбужденное состояние (7F_1) отстоит по энергии от состояния (7F_0) на величину ~ 300 см $^{-1}$. Оно является магнитным и вырожденным (триплет $J = 0, \pm 1$), так что термическое заселение возбужденного уровня сопряжено с появлением магнитного момента и локальных искажений решетки (локальный псевдоэффект Яна–Теллера [17]). В области температур $T > 200$ К термическое заселение возбужденных состояний ионов Eu^{3+} быстро нарастает, и возможно образование метастабильных кластеров из структурно коррелированных термовозбужденных ионов. При дальнейшем нарастании концентрации термовозбужденных ионов происходит изоструктурный фазовый переход, при котором возникают коррелированные смещения всех ионов Eu^{3+} в кристалле [16].

В рассматриваемой ситуации возникают две взаимодействующие подсистемы: ионы Eu^{3+} в основном состоянии и термовозбужденные ионы. Имеются два взаимодействующих параметра порядка — смещения основных и термовозбужденных ионов Eu^{3+} в решетке относительно центральной позиции в кубической пфазае. Локальные смещения ионов в решетке описываются псевдоспинами, и гамильтониан для соответствующих взаимодействий внутри и между подсистемами аналогичен обменному гамильтониану (2). При этом выполняется условие, согласно которому добавочные смещения термовозбужденных ионов малы по сравнению с исходными смещениями ионов в основном состоянии. В исходной подсистеме ионов Eu^{3+} (в основном состоянии) реализуется антиферроэлектрическое упорядочение. Поляризационное взаимодействие между возбужденными ионами является ферроэлектрическим и приводит к нарастающей концентрации ферроэлектрических кластеров и к структурному фазовому переходу во всем кристалле, при этом возникает антиферроэлектрическое расположение основных и термовозбужденных ионов европия во всем кристалле [16].

Итак, в работе показано, что в кристаллах, обладающих двумя взаимодействующими параметрами порядка, существенна роль поляризационных взаимодействий, которые могут изменять состояния кристаллов и влиять на характер фазовых переходов в них.

Список литературы

- [1] J. Appel. Polarons, Sol. Stat. Phys. **21**, 193 (1968).
- [2] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнето-электрических кристаллов. Наука, М. (1983). 239 с.
- [3] А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. Наука, М. (1985). 294 с.
- [4] С.Л. Гинзбург. Необратимые явления в спиновых стеклах. Наука, М. (1989). 149 с.
- [5] М.А. Иванов, Е.Ф. Шендер. ЖЭТФ **69**, 1(7), 350 (1975).
- [6] Е.И. Головенчиц, Б.Д. Лайхтман, В.А. Санина. Письма в ЖЭТФ **31**, 4, 243 (1980).
- [7] Е.Ф. Шендер. ЖЭТФ **83**, 1(7), 326 (1982).
- [8] Е.И. Головенчиц, В.А. Санина. ФТТ **26**, 6, 1640 (1984).
- [9] Е.И. Головенчиц, В.А. Санина, Т.А. Шаплыгина. ЖЭТФ **80**, 5, 1911 (1981).
- [10] Y. Imre, S-ka Ma. Phys. Rev. Lett. **35**, 1399 (1975).
- [11] А.В. Бабинский, С.Л. Гинзбург, Е.И. Головенчиц, В.А. Санина. Письма в ЖЭТФ **57**, 5, 289 (1993).
- [12] Е.И. Головенчиц, В.А. Санина, А.В. Бабинский. ЖЭТФ **110**, 2(8), 714 (1996).
- [13] Е.И. Головенчиц, В.А. Санина. ФТТ **41**, 8, 1437 (1999).
- [14] Е.И. Головенчиц, В.А. Санина. ФТТ **41**, 7, 1259 (1999).
- [15] Е.И. Головенчиц, В.А. Санина, Г.А. Смоленский. Письма в ЖЭТФ **40**, 3, 110 (1984).
- [16] Е.И. Головенчиц, В.А. Санина, А.А. Левин, Ю.И. Смолин, Ю.Ф. Шепелев. ФТТ **29**, 12, 3553 (1987).
- [17] И.Б. Берсукер. Эффект Яна–Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. Наука, М. (1987). 344 с.