

СЛАБОПОЛЯРНОЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВО: ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ВОЗМОЖНАЯ ПРИРОДА

А.К. Таганцев

Впервые установлена связь между малостью эффективного заряда мягкой моды в слабополярном сегнетоэлектрике и компонентой параметра порядка фазового перехода из гипотетической прафазы в парафазу. Предсказан необычный вид температурной аномалии диэлектрического отклика слабополярного сегнетоэлектрика.

Объектами активного исследования в последние годы являются сегнетоэлектрики с аномально малыми значениями констант Кюри – Вейсса C : $(\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COOH})_3\text{CaCl}_2$ (TSCC), $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (LGO), NH_4LiSO_4 (LAS). Значения C и ряд свойств этих кристаллов может быть объяснен тем, что в них заряд мягкой моды аномально мал и составляет $10^{-2} - 10^{-3}$ заряда электрона (подробный анализ свойств TSCC с этой позиции дан в ¹). Однако, вопрос о природе этой малости остается нерешенным.

1. На наш взгляд, малость эффективного заряда мягкой моды слабополярного сегнетоэлектрика ¹ связана с тем, что эта мода "пришла" в Γ -точку с границы зоны Бриллюэна при переходе (реальном или гипотетическом) с удвоением элементарной ячейки и более высокотемпературном, чем сегнетоэлектрический. Покажем это на примере TSCC. В парафазе кристаллы TSCC разбиты на три типа сегнетоэластических доменов ², их симметрия ромбическая (D_{2h}^1), псевдогексагональная (D_{6h}^3). Структура парафазы может быть получена из гексагональной прафазы (экспериментально недостижимой) путем несобственного сегнетоэластического перехода с конденсацией мягкой моды в M -точке на границе зоны Бриллюэна (представление B_{1u} группы волнового вектора с точечной группой D_{2h}) ². Для того чтобы убе-

¹) Под слабополярным, как и в ¹, мы будем понимать сегнетоэлектрик с аномально малым зарядом мягкой моды.

даться в желаемой малости эффективного заряда, достаточно выписать в парафазе инвариант: $\lambda E_y \eta_h \eta_1$, где E_y — составляющая электрического поля вдоль сегнетоэлектрической оси, η_h — соответствующая представлению B_{1u} в точке M нормальная координата, которая будет отлична от нуля для рассматриваемого сегнето-эластического домена, и η_1 — нормальная координата, соответствующая моде из M -точки, которая в парафазе будет играть роль мягкой моды сегнетоэлектрического перехода. Рассматривая этот член как добавку к термодинамическому потенциалу со свойством минимальности при фиксированном E_y , получаем дополнительный вклад, $-\lambda \eta_h \eta_1$, в компоненту поляризации P_y . Отсюда непосредственно следует, что в парафазе эффективный заряд мягкой моды сегнетоэлектрического перехода $e_1 = -\lambda \eta_{h0}$ (здесь и ниже индекс "0" обозначает спонтанные значения). Характерная малость атомных смещений при структурных фазовых переходах и обеспечивает малость e_1 по атомным масштабам. Обратим внимание на то, что наличие у кристалла парафазы со структурой, близкой к более высокосимметричной, само по себе не является достаточным условием возникновения слабополярного сегнетоэлектричества. Необходимо также, чтобы "пришедшая" с границы зоны Бриллюэна мода η_1 была мягкой.

Аналогичное рассмотрение может быть проведено и для LGO и LAS. В пользу предложенного механизма возникновения слабополярного сегнетоэлектричества свидетельствует корреляция между значениями констант Кюри — Вейсса в парафазе $C \sim e_1^2 \sim \eta_{h0}^2$ и параметрами псевдогексагональности $^2 h = (b/a - \sqrt{3})/2 \sim \eta_{h0}^2$ ("a" и "b" — параметры ромбической элементарной ячейки) обсуждаемых соединений:

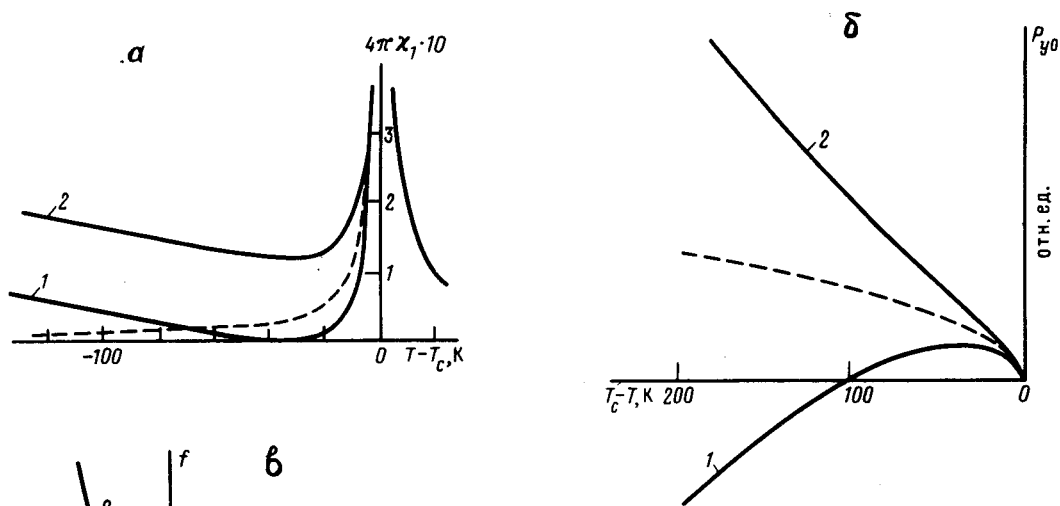
$$\begin{aligned} \text{TSCC } C &= 30 - 58 \text{ K}^3, \quad h = -0,016^2, \\ \text{LGO } C &= 4,6^4; \quad 3,2 \text{ K}^5, \quad h = -0,0046^5; \quad 0,0027^4, \\ \text{LAS } C &= 5,6^6; \quad 2,75 \text{ K}^7, \quad h = -0,0015^8; \quad -0,0005^6. \end{aligned}$$

2. Покажем, что наряду с аномально малыми значениями C и нестандартными акустическими свойствами ¹ при достаточно малой величине эффективного заряда мягкой моды диэлектрический отклик в сегнетофазе и спонтанная поляризация слабополярного сегнетоэлектрика должны иметь необычные температурные зависимости. Разложение Ландау термодинамического потенциала по степеням η_1 запишем с учетом амплитуды нормальной координаты "жесткой" моды η_2 , обеспечивающей фоновую диэлектрическую проницаемость в направлении полярной оси, и смешанного инварианта четвертой степени, введенного Дворжаком и Ишибаши при рассмотрении двухподрешеточной модели ⁹:

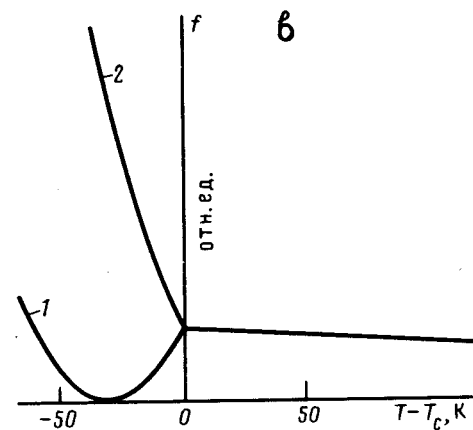
$$F = \frac{\alpha_1}{2} \eta_1^2 + \frac{\beta}{4} \eta_1^4 - \frac{\alpha_2}{2} \eta_2^2 + \delta \eta_1^3 \eta_2 - P_y E_y, \quad (1)$$

где $P_y = e_1 \eta_1 + e_2 \eta_2$, $\alpha_1 = A(T - T_c) \ll \alpha_2$ и e_2 — немалый эффективный заряд "жесткой" моды ($e_1 \ll e_2$). В (1) отсутствует член $\sim \eta_1 \eta_2$, так как η_1 и η_2 по определению нормальные координаты. Минимизируя (1) по η_1 и η_2 , приходим к выражению для спонтанной поляризации: $P_{y0} = \eta_{10}(e_1 - e_2 \delta \eta_{10}^2 / \alpha_2)$, аналогичному по структуре с результатом работы ⁹. При анализе диэлектрического отклика учтем, что из-за четвертого члена в (1) вариации η_1' и η_2' вблизи η_{10} и η_{20} не являются нормальными координатами. Поворотом в плоскости (η_1', η_2') на угол ϕ переходим к нормальным модам в сегнетофазе $\tilde{\eta}_1$ и $\tilde{\eta}_2$. $\phi \approx -3\delta \eta_{10}^2 / \alpha_2$ и мал в меру малости параметра разложения теории Ландау. Перенормировки $-2\alpha_1$ и α_2 малы как ϕ^2 и ими можно пренебречь. Однако, перенормировка заряда мягкой моды ввиду его малости может оказаться заметной даже в рамках справедливости разложения. Выражая P_y через $\tilde{\eta}_1$ и $\tilde{\eta}_2$, находим значения зарядов нормальных мод в сегнетофазе: $\tilde{e}_2 \approx e_2$, $\tilde{e}_1 \approx e_1 + \phi e_2$. Отсюда для аномальной части диэлектрической восприимчивости в сегнетофазе имеем: $\chi_1 \approx \approx -(e_1 - e_2 3\delta \eta_{10}^2 / \alpha_2)^2 / 2\alpha_1$. Предсказанные температурные зависимости P_{y0} , χ_1 и силы осциллятора мягкой моды $f \sim \tilde{e}_1^2$ приведены на рисунке. Наиболее интересен случай $\delta > 0$: смена знака спонтанной поляризации (см. также ⁹), обращение в нуль аномальной части диэлектрической восприимчивости и погасание линии ИК поглощения (но не КРС!), связанной с

мягкой модой, при некоторых температурах ниже перехода. Эти явления должны происходить тем ближе к переходу, чем меньше заряд мягкой моды в парафазе. Как показывает расчет с использованием стандартных оценок для параметров разложения (1), для сегнетоэлектрика типа смещения с фазовым переходом второго рода и константой Кюри – Вейсса порядка нескольких единиц при $\delta > 0$ можно ожидать обращения χ_1 в нуль при температуре на несколько десятков градусов ниже перехода.



На рисунке изображены температурные зависимости аномальной части диэлектрической проницаемости $4\pi\chi_1$ (а), спонтанной поляризации P_{y0} (б) и силы осциллятора мягкой моды f (в), рассчитанных для слабополярного сегнетоэлектрика с фазовым переходом, далеким от трикритической точки, константой Кюри – Вейсса $C = 2$ К и $\beta\alpha_2 e_1 / e_2 A |\delta| = 100$ К. Цифры у кривых: 1 – $\delta > 0$, 2 – $\delta < 0$. Пунктиром показан температурный ход величин для фазового перехода второго рода в обычном сегнетоэлектрике. Для f выше T_c учтена температурная зависимость η_{h0}



3. Данные по спонтанной поляризации в LGO⁵ соответствуют слабополярному сегнетоэлектрику с параметром $\delta > 0$. Автору неизвестны оптические или прецизионные диэлектрические измерения, позволяющие выявить в этом кристалле обращение в нуль эффективного заряда мягкой моды. Необычное поведение спонтанной поляризации в LAS⁶ качественно соответствует случаю $\delta < 0$. Возможный пример слабополярного сегнетоэлектрика типа порядок беспорядок с $\delta > 0$ – сульфат аммония.

Автор благодарен Е.Л. Ивченко и И.Г. Синему за полезные обсуждения, а С.А.Кижяеву – за чтение рукописи и полезные замечания.

Литература

1. Смоленский Г.А., Синий И.Г., Таганцев А.К., Прохорова С.Д., Миквабия В.Д., Виндш В. ЖЭТФ, 1985, 88, 1020.
2. Sawada F., Makita Y., Takagi Y. J. Phys. Soc. Japan, 1977, 42, 1918.
3. Sorge S., Straube U. Phys. Stat. Sol. (a), 1979, 51, 117.
4. Wada M., Ishibashi Y. J. Phys. Soc. Japan, 1983, 52, 193.
5. Буш А.А., Венецьев Ю.Н. ФТТ, 1986, 28, 1970.
6. Mitsui T., Oka T., Shiroishi Y., Takashige M., Iio K., Sawada S. J. Phys. Soc. Japan, 1975, 39, 845.
7. Анисимова В.Н., Иванов Н.Р. Кристаллография, 1986, 31, 1018.

8. *Luspin Y., Hauret G., Gillet A.M.* Ferroelectrics, 1984, 61, 257.

9. *Dvorak V., Ishibashi Y.* J. Phys. Soc. Japan, 1976, 41, 548.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Академии наук СССР

Поступила в редакцию

3 ноября 1986 г.

После переработки

25 февраля 1987 г.