

НОВЫЙ ТИП СТРУКТУРНОГО ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В $DyVO_4$, ИНДУЦИРОВАННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

Б.Г.Вехтер, М.Д.Каплан

Для кристалла $DyVO_4$ в электрическом поле предсказан структурный переход из ферро- в антиферродисторсионную фазу, являющийся одновременно переходом из анти- в сегнетосостояние.

Интенсивно исследуемые в настоящее время редкоземельные ванадаты, фосфаты и арсенаты испытывают структурные фазовые переходы в ферродисторсионное состояние, обусловленные упорядочением локальных ян-теллеровских искажений. Влияние магнитного поля и одноосного давления на кооперативный эффект Яна – Теллера (КЗЯТ), исследованное в ряде работ (см. обзор [1]), сводилось либо к подавлению структурного фазового перехода (понижению критической температуры, уменьшению параметра порядка и т. д.), обусловленному стабилизацией парафазы, либо, наоборот, к поддержке ферросостояния. Ниже будет показано, что в отличие от подобной ситуации влияние электрического поля на КЗЯТ в centrosymmetricном $DyVO_4$ приводит к изменению типа фазового перехода: кристалл из упорядоченной феррофазы переходит не в парафазу, а в упорядоченное антиферросостояние. При этом, наряду с модулем упругости C аномально ведет себя также и диэлектрическая восприимчивость χ . Последнее обусловлено тем, что структурный переход ферро-антиферротипа в диэлектрическом аспекте оказывается переходом из анти- в сегнетоупорядоченное состояние.

Исследование влияния электрического поля на КЗЯТ в $DyVO_4$ инициировано сообщением о наблюдении аномалии диэлектрической константы ϵ при фазовом переходе тетрагональная – орторомбическая фаза [2]. Микроскопическая теория этого явления была рассмотрена в [3]. В фононном спектре $DyVO_4$ имеется оптическая ветвь, которая при $q = 0$ преобразуется по тому же представлению, что и спонтанная де-

формация. При соответствующих этому колебанию смещениях в двух подрешетках ян-теллеровских ионов Dy^{3+} (элементарная ячейка содержит два эквивалентных иона, связанных операцией инверсии) возникают противоположно направленные поляризации. Поэтому ферродисторсионная фаза кристалла одновременно является и антисегнетоэлектрической, что объясняет аномалию ϵ при переходе в парафазу. Влияние электрического поля на свойства $DyVO_4$, который является по-видимому первым обнаруженным ферродисторсионным антисегнетоэлектриком, исследовано ниже на основе развитых в [3] представлений.

В результате сдвигового преобразования над гамильтонианом, содержащим взаимодействие электронов с фононами, деформацией u , поляризацией \mathcal{P} и кристаллическим полем Δ :

$$H = \sum_{a n \kappa} V_{n\kappa}^a (b_{\kappa}^+ + b_{\kappa}) \sigma_{na}^z + g_0 \sqrt{\frac{C_0 \Omega}{N}} u \sum_{na} \sigma_{na}^z + \mathcal{P} \sum_{na} f^a \sigma_{na}^z + \Delta \sum_{na} \sigma_{na}^x,$$

можно получить оператор эффективного межузельного взаимодействия изинговского типа (σ — операторы псевдоспина, a — индекс подрешетки).

В приближении молекулярного поля параметры порядка подрешеток $\sigma_a^z \equiv \sigma_a$ определяются системой

$$\sigma_a = E_a^{-1} (A \sigma_a + B \sigma_a' \pm f \chi_0 \mathcal{E}) \operatorname{th} \beta E_a \quad (\beta = 1/kT),$$

где знаки (\pm) соответствуют $a = I$ и $a = II$, а энергии E_a определяются выражением $E_a = \{ \Delta^2 + (A \sigma_a + B \sigma_a' \pm f \chi_0 \mathcal{E})^2 \}^{1/2}$. Параметр "поперечного" кристаллического поля $\Delta = 4,5 \text{ см}^{-1}$, значения констант внутриподрешеточного (A) и междошрешеточного (B) молекулярного поля, а также константы электрон-поляризационной связи f были определены в [3]: $A = 3,9 \text{ см}^{-1}$, $B = 7,2 \text{ см}^{-1}$, $f^2 = 2,4 \text{ см}^{-1}$. При электрическом поле $\mathcal{E} = 0$ параметры порядка подрешеток совпадают ($\sigma_I = \sigma_{II}$) и при температуре $kT_c = \Delta [\operatorname{arc th} \Delta (A + B)^{-1}]^{-1}$ в кристалле происходит фазовый переход второго рода. В электрическом поле эквивалентность подрешеток нарушается и при критических полях $\mathcal{E}_{кр}$, которые вызывают переворот подрешетки дипольных моментов, ориентированных против поля, параметры σ_a испытывают резкие изменения ($\sigma_I = -\sigma_{II}$ при $\mathcal{E} \geq \mathcal{E}_{кр}$)¹⁾. Так как ян-теллеровские добавки к деформации и поляризации пропорциональны параметрам $S = (\sigma_I + \sigma_{II})$ и $T = (\sigma_I - \sigma_{II})$ соответственно, то отмеченное поведение параметров σ_a означает, что в $DyVO_4$ в электрическом поле происходит структурный фазовый переход типа ферро-антиферро (в результате которого спонтанная деформация исчезает), являющийся одновременно переходом из анти- в сегнетосостояние.

¹⁾ Аналогичное "метаповедение" характерно для изинговских антиферромагнетиков в магнитном поле [4].

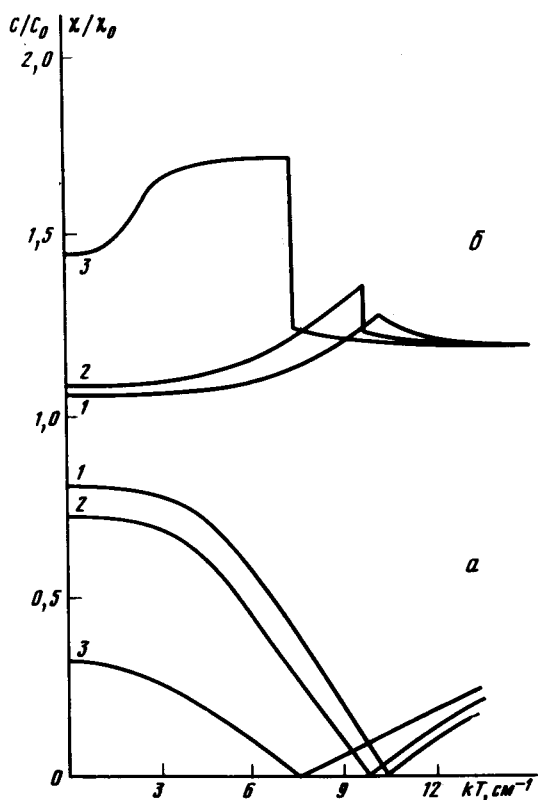
Переопределенные вибронной связью модули упругости C и диэлектрическая восприимчивость χ даются выражениями

$$\frac{C_0}{C} = 1 - g_0^2 \frac{2(A - B) - Z_I - Z_{II}}{(A - Z_I)(A - Z_{II}) - B^2},$$

$$\frac{\chi}{\chi_0} = 1 - \frac{4\pi\chi_0^2}{\epsilon_0} f^2 \frac{2(A + B) - Z_I - Z_{II}}{(A - Z_I)(A - Z_{II}) - B^2},$$

где $Z_\alpha^{-1} = \Delta^2 E_\alpha^{-3} \operatorname{th} \beta E_\alpha + (E_\alpha^2 - \Delta^2) \beta E_\alpha^{-2} \operatorname{sech}^2 \beta E_\alpha$.

Из рисунка следует, что электрическое поле по-разному влияет на вид аномалий C и χ . Если температурная зависимость C сохраняет свой характер, то χ в точке перехода приобретает скачок. Это отличие может быть понято из анализа разложения свободной энергии по параметрам порядка S и T : при $\xi \neq 0$ в разложении появляются нечетные степени T , которые и вызывают скачок χ . Кристалл DyVO_4 является следовательно, ян-теллеровским метаэлектриком: зависимость его поляризации от поля существенно нелинейна и обладает характерным скачком в области критических полей. При этом метаэлектрическое поведение ян-теллеровского DyVO_4 тесно связано с аномалией его упругих свойств.



Температурная зависимость приведенных модуля упругости (а) и диэлектрической восприимчивости (б) в электрическом поле (кривые 1, 2, 3 соответствуют $f \chi_0 \xi = 0, 3, 6 \text{ см}^{-1}$

Отметим следующую интересную особенность термодинамического поведения DyVO_4 в электрическом поле. Когда подрешетки сориентированы полем, $\sigma_I = -\sigma_{II}$ и плавно уменьшаются с ростом температуры. Однако при определенных соотношениях между \mathcal{E} , A , B , и Δ в некотором интервале температур реализуется состояние, в котором $|\sigma_{II}| \neq \sigma_I$ (аналогично ведут себя поляризации подрешеток в сегнетовой соли [5]). Состояниям внутри этой области отвечает сегнетоэлектрический спонтанно деформированный кристалл, на границах области модуль упругости и диэлектрическая восприимчивость имеют аномалии.

Авторы признательны А.П.Леванюку, Д.И.Хомскому и Л.А.Шувалову за обсуждение результатов работы.

Институт химии
Академии наук Молдавской ССР

Поступила в редакцию
1 август 1978 г.
18 ноября 1978 г.

Литература

- [1] G.A.Gehring, K.A.Gehring. Rep. Prog. Phys., **38**, 1, 1975.
- [2] H.Unoki, T.Sakudo. Phys. Rev. Lett., **38**, 137, 1977.
- [3] Б.Г.Вехтер, М.Д.Каплан. ФТТ, **20**, 1433, 1978.
- [4] К.Л.Дудко, В.В.Еременко, В.М.Фридман. ЖЭТФ, **68**, 659, 1975;
И.Т.Ахиезер. Физика низких температур. **4**, 634, 1978.
- [5] В.Г.Вакс. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М., изд. Наука, 1973.