

539.2+537.226

КООПЕРАТИВНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ С НЕЦЕНТРАЛЬНЫМИ ИОНАМИ — ДИПОЛЬНОЕ СТЕКЛО И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВО

Б. Е. Вугмейстер, М. Д. Глинчук

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	459
2. Дипольное стекло в слабо поляризуемых диэлектриках с нецентральными ионами	461
а) Наблюдаемые свойства	461
б) Теоретические представления	465
3. Возможность возникновения сегнетоэлектрического дальнего порядка в сильно поляризуемых кристаллах	470
а) Гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия	470
б) Подавление флуктуаций и условия возникновения сегнетоэлектрического упорядочения	472
4. Экспериментальные исследования сильно поляризуемых кристаллов с нецентральными ионами	473
а) Нецентральные ионы в высоко поляризуемых решетках	473
б) Экспериментальные доказательства изменения характера дипольных полей в сильно поляризуемых кристаллах	476
в) Кооперативные эффекты	478
5. Аномалии свойств кристаллов с индуцированным нецентральными ионами сегнетоэлектрическим фазовым переходом (теория)	482
а) Область применимости приближения самосогласованного поля	482
б) Температура фазового перехода и статическая восприимчивость	484
в) Эффекты ангармонизма решетки. Спонтанная поляризация	485
г) Род фазового перехода	485
д) Динамическая восприимчивость	486
е) Локальные флуктуации. Проявление в ЭПР и ЯМР	488
ж) Сравнение с экспериментом	489
6. Заключение	489
Список литературы	489

9

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема упорядочения дипольных частиц, хотя и имеет очень давнюю историю, восходящую еще к работам Ланжевена и Дебая, до сих пор не утратила своей актуальности. Это особенно касается примесных систем, которые сильно подвержены влиянию пространственного «беспорядка» — нерегулярного хаотического расположения примесей. Так, согласно теории Ланжевена — Дебая, в которой взаимодействие между частицами описывается в рамках эффективного самосогласованного поля (в дипольных системах таковым является поле Лоренца), при понижении температуры следует ожидать возникновения «поляризационной катастрофы» — неограниченного возрастания поляризуемости системы, приводящего к сегнетоэлектрической неустойчивости.

Однако уже первые эксперименты¹⁻³ в щелочно-галоидных кристаллах с дипольными примесями показали, что ничего подобного на самом деле не происходит, сегнетоэлектрический фазовый переход отсутствует. Объяснение этого факта кроется в специфике потенциала дипольного взаимодействия.

Не только величина, но и знак взаимодействия сильно зависят от относительных ориентаций диполей и их положений. А это в свою очередь в примесных системах приводит к сильному разбросу локальных полей, действующих на различные диполи со стороны соседних примесей, в результате чего приближение однородного самосогласованного поля отказывается. И хотя в ранних теоретических работах ^{4,5} предпринимались попытки описать эксперимент без учета пространственных флуктуаций частиц на основе различных вариантов метода самосогласованного поля, из последующего анализа ⁶⁻⁸ стало ясно, что такие флуктуации сильно уменьшают эффективную поляризуемость и поэтому препятствуют возникновению сегнетоэлектрической неустойчивости.

Сейчас можно считать установленным, что из-за большого разброса локальных полей в различных точках кристалла дипольные моменты при низких температурах замораживаются в случайных ориентациях при полном отсутствии сегнетоэлектрического дальнего порядка. Ситуация здесь очень напоминает то, что происходит в разбавленных магнитных сплавах типа CuAu, где локализованные магнитные моменты, связанные знакопеременным обменным взаимодействием, образуют состояние спинового стекла, характеризующееся хаотическими ориентациями магнитных моментов с равной нулю суммарной намагниченностью. Дипольные примеси в диэлектриках типа щелочно-галогидных кристаллов поэтому можно рассматривать как электрические аналоги спиновых стекол, и их обычно называют дипольными стеклами. Хотя истинно равновесное поведение дипольного стекла, так же как и спинового, до сих пор полностью не выяснено, наблюдаемые низкотемпературные свойства удается качественно описать с привлечением концепции долгоживущих метастабильных состояний, в которых каждый диполь ориентирован вдоль действующего на него случайного локального поля.

Недавно вопрос о реализации сегнетоэлектрического упорядочения в кристаллах с дипольными примесями был поднят вновь в связи с обнаружением примесных диполей в сильно поляризуемых диэлектриках KTaO₃, RbTe. Так, в ⁹ было показано, что возможности реализации сегнетоэлектрического фазового перехода в подобных соединениях способствует пространственная дисперсия диэлектрической проницаемости, которая обычно существенна в средах с большой поляризуемостью. Наличие пространственной дисперсии, характеризуемой радиусом корреляции поляризации r_c , изменяет эффективный потенциал взаимодействия между диполями так, что взаимодействие примесей, находящихся друг от друга на расстояниях $r < r_c$, оказывается преимущественно ферроэлектрическим и более дальнodelействующим, чем обычное диполь-дипольное взаимодействие, и, таким образом, не является специфически дипольным. Вследствие дальнего действия, конфигурационные флуктуации локальных полей (разрушающие сегнетоэлектрический фазовый переход в слабо поляризуемых щелочно-галогидных кристаллах) уменьшаются, и при определенных условиях в системе может появиться дальний порядок.

Реализуется ли подобное явление экспериментально? Этот вопрос явился предметом многочисленных споров и дискуссий, которые ведутся и по сегодняшний день. Тем не менее уже сейчас можно утверждать, что ситуация в сильно поляризуемых кристаллах в корне отличается от имеющей место в традиционных дипольных стеклах, и целый ряд экспериментов убедительно свидетельствует о реализации индуцированного дипольными примесями сегнетоэлектрического фазового перехода.

Наиболее характерными представителями дипольных примесей, проявляющих кооперативные свойства, являются нецентральные ионы. Так называют примесные ионы замещения, равновесные положения которых смещены из узла решетки. Ясно, что в ионном кристалле комплекс нецентральная примесь — вакансия (связанная с отсутствующим узельным атомом) обладает эффективным электрическим дипольным моментом. Направление таких

диполей, т. е. положение иона, которых может быть несколько, не является произвольным, а определяется симметрией кристалла. Между различными положениями возможны тепловые или туннельные перескоки. Поэтому диполи не являются замороженными, а, подобно дипольным молекулам типа OH^- , могут ориентироваться как во внешних, так и во внутренних электрических полях, что является необходимым условием для проявления температурно зависящих кооперативных эффектов.

Первым обнаруженным нецентральной ионом явился ион Li^+ в KCl ¹⁰. Затем нецентральные ионы были обнаружены в целом ряде других веществ, включающих не только классические диэлектрики, такие как щелочно-галогидные и щелочно-земельные кристаллы, но и более сложные соединения, претерпевающие структурные фазовые переходы, либо находящиеся вблизи порога стабильности. Причем, как правило, возникновению нецентральности способствовала большая разница ионных радиусов и поляризуемостей замещаемого и замещающего атомов, приводящая к нарушению в центросимметричном месте ячейки баланса сил поляризации и отталкивания.

Наличие нецентральных ионов существенно изменяет свойства кристаллов. Возникают аномалии в теплоемкости, теплопроводности, поглощении звука, появляются особенности в рамановских и инфракрасных спектрах, изменяются электрические, диэлектрические, магнитные и другие свойства. Систематизация проведенных исследований частично представлена в обзорах ¹¹⁻¹⁵. Однако в них главным образом проводится обсуждение индивидуальных свойств нецентральных ионов и их независимого друг от друга влияния на кристалл-матрицу. Мы же, наоборот, сконцентрируем внимание на особенностях кооперативных явлений, обусловленных взаимодействием примесных диполей.

Таким образом, настоящий обзор ставит своей целью ознакомить читателя с современными представлениями о проблеме упорядочения разбавленных дипольных систем в диэлектрических кристаллах. При этом мы не стремились полностью охватить весь имеющийся экспериментальный материал и обсудить различные теоретические модели. Основное внимание обращено на то, каким образом специфика дипольных сил приводит к тем или иным наблюдаемым особенностям при хаотическом расположении частиц.

В гл. 2 обсуждается состояние дипольного стекла в щелочно-галогидных кристаллах. Причины возникновения сегнетоэлектрического упорядочения в сильно поляризуемых кристаллах с дипольными примесями (нецентральными ионами) изложены в гл. 3. Результаты экспериментального и теоретического исследования особенностей физических свойств таких кристаллов представлены в гл. 4 и 5.

2. ДИПОЛЬНОЕ СТЕКЛО В СЛАБО ПОЛЯРИЗУЕМЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ С НЕЦЕНТРАЛЬНЫМИ ИОНАМИ

В этой главе мы обсудим влияние действующих между нецентральными ионами дипольных сил на низкотемпературные свойства слабо поляризуемых диэлектриков, типичными представителями которых являются щелочно-галогидные кристаллы.

а) Наблюдаемые свойства

Остановимся вначале на характерных экспериментальных результатах, в которых наиболее заметно проявляются особенности, присущие разбавленным дипольным системам.

1) Диэлектрическая восприимчивость

Первые наблюдения диэлектрических свойств разбавленных дипольных систем были описаны Кенцигом, Хартом и Робертсом¹, а затем были существенно расширены и обобщены Фиори³, который изучил системы $\text{KCl} : \text{Li}$, $\text{NaBr} : \text{F}$, $\text{KCl} : \text{OH}$, $\text{RbCl} : \text{OH}$. Недавно эти исследования были продолжены в^{16,17}.

Все системы ведут себя подобно. При введении примесей диэлектрическая проницаемость ϵ увеличивается и приобретает сильную частотную зависимость, представленную на рис. 1. Видно, что имеет место монотонное

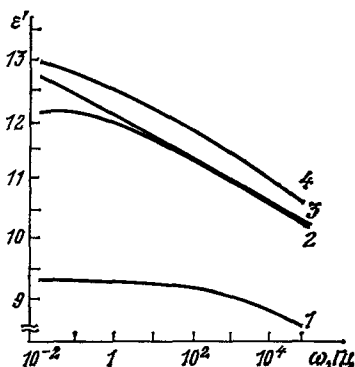


Рис. 1. Зависимость от частоты ω действительной части диэлектрической проницаемости $\text{KCl} : \text{Li}$ ($n = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и.

$T(\text{К}) = 1,5$ (1), $0,8$ (2), $0,25$ (3) и $0,4$ (4)

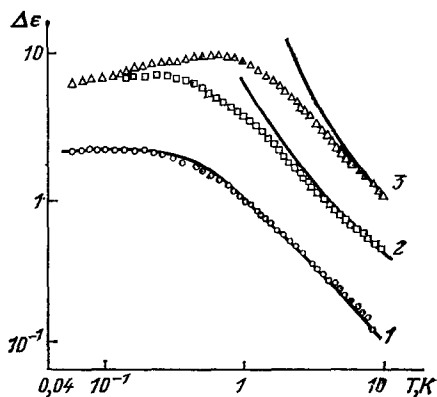


Рис. 2. Температурная зависимость избыточной диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ $\text{KCl} : \text{Li}$.

$n (\text{см}^{-3}) = 10^{18}$ (1), $4,5 \cdot 10^{18}$ (2) и 10^{19} (3); сплошные кривые рассчитаны по формуле (2.2)

уменьшение диэлектрической проницаемости при увеличении частоты в интервале от 10^{-2} до 10^5 Гц. Это указывает на значительный разброс времен релаксации. При не слишком низких температурах частотная дисперсия ϵ , однако, практически прекращается при частотах около 10^{-2} Гц. Поэтому можно считать, что наблюдаемые на этих частотах температурные аномалии ϵ , иллюстрируемые на рис. 2, не являются следствием обычных релаксационных эффектов.

На рис. 2 приведена температурная зависимость избыточной диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_0$ в $\text{KCl} : \text{Li}$ при различных концентрациях нецентральных ионов (ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость чистого кристалла). При высоких температурах $\Delta\epsilon$ прямо пропорционально концентрации литиевых диполей и уменьшается с температурой как T^{-1} согласно закону Ланжевена — Дебая. При малых концентрациях нецентральных ионов эффекты взаимодействия между ними вообще не проявляются, и поведение $\Delta\epsilon$ определяется величиной туннельных расщеплений. При повышении концентрации появляется максимум в температурной зависимости $\Delta\epsilon$, который становится более резким при более высоких концентрациях. Температура T_m максимума $\Delta\epsilon$, определенная в³ для различных дипольных систем, пропорциональна средней энергии диполь-дипольного взаимодействия и удовлетворяет соотношению

$$kT_m \approx \frac{nd^{*2}}{\epsilon_0}; \quad (2.1)$$

n — концентрация примесей, d^* — их эффективный дипольный момент, учитывающий поправку на поле Лоренца. В кристаллах с простой кубической решеткой $d^* = (\epsilon_0 + 2) d/3$, где d — собственный дипольный момент, определяемый величиной нецентрального смещения.

На рис. 2 показано также, что наблюдаемые значения избыточной диэлектрической проницаемости при $T \gg T_m$ значительно меньше величин $\Delta\epsilon$, которые можно получить, используя теорию среднего самосогласованного поля в форме уравнения Клазиуса — Мосотти

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} + \frac{4\pi}{3} n\chi_0; \quad (2.2)$$

χ_0 — одночастичная поляризуемость невзаимодействующих примесей, $\chi_0 = (2d^2/3\Delta) \text{th}(\Delta/2kT)$, Δ — энергия туннелирования (для Li в KCl $\Delta/k \approx 1$ K). Эксперимент можно описать, только если в (2.2) вместо χ_0 положить $\chi_0 [1 - (B/T)]$, где $B \approx T_m$. Следовательно, высокотемпературное поведение диэлектрической проницаемости наглядно показывает, что дипольные корреляции уменьшают поляризуемость системы и, таким образом, препятствуют сегнетоэлектрической неустойчивости ($\epsilon \rightarrow \infty$), возможность которой следует из уравнения (2.2).

2) Остаточная поляризация

Прямым доказательством того, что взаимодействующие примесные диполи могут ориентировать друг друга, является наблюдение ³ петли гистерезиса и остаточной поляризации. Эффект становился заметным при $n > 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и температурах ниже 0,3 K. Типичная кривая гистерезиса показана на рис. 3. При более высоких температурах площадь петли уменьшается, и гистерезис становится вообще ненаблюдаемым при $T > 1$ K. Форма петли гистерезиса существенно отличается от наблюдаемой в сегнетоэлектриках. Кроме того, очень

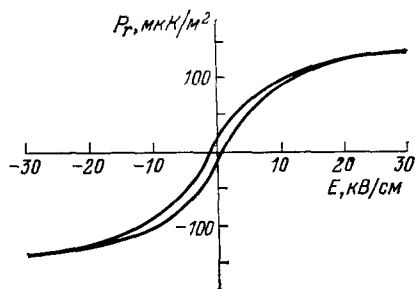


Рис. 3. Форма петли гистерезиса в KCl : Li ($T = 0,06$ K, $n = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) ³

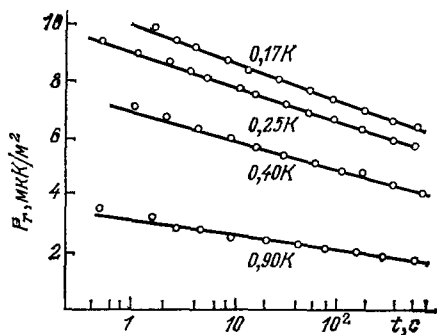


Рис. 4. Зависимость остаточной поляризации в KCl : Li от времени ³

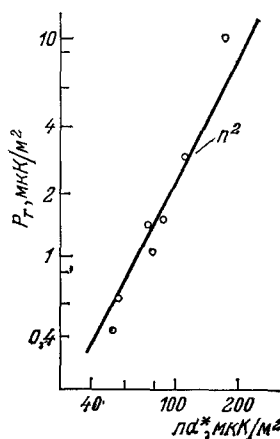


Рис. 5. Концентрационная зависимость остаточной поляризации в KCl : Li ($t = 60$ с, $T = 0,2$ K) ³

мала по сравнению с сегнетоэлектриками величина остаточной поляризации ($P_r \approx 10\% nd^*$) и величина коэрцитивного поля.

Наблюдение гистерезиса сопровождается выделением тепла как при увеличении, так и при уменьшении электрического поля. При низких температурах выделение тепла из-за гистерезиса затрудняет наблюдение электрокалорического эффекта, который при более высоких температурах исследовался в ¹⁸.

Измерение остаточной поляризации осуществлялось также путем охлаждения образцов в электрическом поле и последующего выключения поля. На рис. 4 видна логарифмическая зависимость остаточной поляризации от времени. Поляризация затухает очень быстро в начальные моменты времени, а затем изменяется очень медленно. Зависимость величины остаточной поляризации от концентрации диполей близка к квадратичной $P_r \propto n^2$, как показано на рис. 5.

3) Теплоемкость

При увеличении концентрации нецентральных ионов изменяется характер температурной зависимости теплоемкости². В то время как при малых концентрациях имеется максимум, связанный с наличием туннельных состояний, при более высоких концентрациях во всем достижимом температурном интервале наблюдалось монотонное возрастание теплоемкости при увеличении температуры. При этом вблизи T_m никаких заметных аномалий обнаружено не было. Температурный интервал измерений, однако, ограничен, так как при повышении температуры начинает доминировать вклад решеточной теплоемкости, который возрастает приблизительно как T^3 . Из-за большой теплоемкости туннельных состояний для наблюдения эффектов взаимодействия примесей нужны были весьма концентрированные образцы.

Начиная с концентрации $n \approx 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, теплоемкость при низких температурах ведет себя как³

$$C_V \propto n^{-1/2} T^{3/2}. \quad (2.3)$$

Проводя аналогию с ферромагнетиками, в которых закон $C_V \propto T^{3/2}$ обусловлен вкладом спиновых волн, Фиори³ предположил возможность существования в разбавленных дипольных системах поляризационных волн. Выполненные им детальные исследования, однако, не обнаружили никаких признаков подобных коллективных возбуждений.

4) Поглощение ультразвука

Байер и Сак¹⁹ зафиксировали проявление кооперативных эффектов в ультразвуковых экспериментах. Влияние нецентральных ионов на изменение скорости и поглощение звука связано со взаимодействием упругого момента нецентрального иона с деформациями решетки, создаваемыми звуковой волной. Такое взаимодействие приводит к увеличению упругой податливости кристалла. При этом в области высоких температур, где взаимодействие примесей не проявляется, изменение упругой податливости $\delta s/s$ определяется восприимчивостью изолированных упругих диполей и должно подчиняться закону $\delta s/s \propto T^{-1}$ аналогично температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Эксперимент показал, что при понижении температуры имеет место отклонение от этого закона, которое приближенно может быть описано соотношением $\delta s/s \propto (T + \theta)^{-1}$. Следовательно, эффект взаимодействия уменьшает не только поляризуемость электрических диполей, связанных с нецентральными ионами, но их упругую податливость. Величина θ близка к T_m , что указывает на определяющую роль в этом явлении электрических диполь-дипольных сил. Этот вывод был подтвержден также численными оценками¹⁹, показавшими, что роль упругих взаимодействий между нецентральными ионами здесь действительно мала.

5) Теплопроводность

Влияние нецентральных ионов на теплопроводность связано с рассеянием фононов на туннельных состояниях. При этом максимальное значение теплосопротивления должно наблюдаться, когда энергия тепловых фононов сравнивается с энергией туннельных расщеплений. Диполь-дипольное взаи-

модействие проявляется в увеличении энергии туннелирования из-за эффекта Штарка. Такое увеличение энергии туннелирования сопровождается возрастанием сечения рассеяния более высокочастотных фононов и приводит к сдвигу максимума теплосопротивления к более высоким температурам^{2, 3}.

Проявление электрических диполь-дипольных взаимодействий между примесями наблюдалось и в некоторых других экспериментах. В частности, Люти²⁰ обнаружил концентрационную зависимость электрооптического и упругооптического коэффициентов. В¹³ приводятся данные о концентрационной зависимости коэффициента инфракрасного поглощения.

б) Теоретические представления

Изложенные выше экспериментальные данные позволяют выделить следующие основные особенности кооперативного поведения примесных дипольных систем в слабо поляризуемых диэлектрических матрицах: 1) Эффекты взаимодействия уменьшают поляризуемость системы и не приводят к появлению спонтанной поляризации. 2) Наличие остаточной поляризации указывает на то, что система при низких температурах характеризуется метастабильными состояниями, обладающими очень длинными временами релаксации.

Обсудим теперь физическую природу наблюдаемых явлений.

Пропорциональность температуры T_m (2.1) средней энергии дипольного взаимодействия прямо указывает на то, что именно это взаимодействие доминирует, хотя в некоторых случаях могут оказаться существенными и упругие взаимодействия.

В^{21, 22} было показано, что при рассмотрении взаимодействия электрических диполей в поляризуемой среде нужно учитывать отличие поля, действующего на диполь, от макроскопического электрического поля. Это отличие приводит к тому, что в гамильтониане диполь-дипольного взаимодействия

$$V_{dd} = \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}^3} [d_i^* d_j^* - 3(n_{ij} d_i^*)(n_{ij} d_j^*)] = - \sum_i d_i^* E_i \quad (2.4)$$

фигурируют эффективные, а не истинные дипольные моменты (на этом вопросе мы остановимся еще несколько более подробно в гл. 4), E_i — эффективное локальное поле, действующее на i -й диполь со стороны соседних примесей, $n = r/r$.

Будем пренебрегать в дальнейшем эффектами туннелирования, рассматривая диполи классически. Это, как правило, не является серьезным ограничением, так как кооперативные эффекты проявляются только тогда, когда средняя энергия диполь-дипольного взаимодействия превышает энергию туннелирования. Из гамильтониана (2.4) с классическими диполями действительно следует⁷, что эффективная одночастичная поляризуемость χ при $T \geq T_m$ становится меньше поляризуемости невзаимодействующих частиц $n\chi_0$. Для объяснения этого факта воспользуемся вириальным разложением, представляя χ в виде

$$\chi = n\chi_0 + n^2 \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} \chi_{12}(r) - \chi_0 \right], \quad (2.5)$$

где χ_{12} — поляризуемость пары диполей, взаимодействующих согласно гамильтониану (2.4). Интегрирование в (2.5) учитывает разброс взаимных расположений взаимодействующих пар и приводит к выражению для χ вида

$$\chi = n\chi_0 \left(1 - \frac{B}{T} \right). \quad (2.6)$$

Величина коэффициента B зависит от числа возможных направлений диполя в решетке. Например, при ориентациях вдоль $[100]$ $B \approx 0,26 d^{*2}n/k\epsilon_0$, что

несколько меньше экспериментального значения $B \approx T_m$ (2.1). Лоулесс⁷ показал, что согласие с экспериментом можно значительно улучшить, если из (2.5) исключить вклад «замороженных» пар, энергия которых превышает kT .

При $T \rightarrow T_m$, как видно из (2.6), (2.1), вириальные ряды расходятся, и парное приближение отказывает. Поэтому полученный в рамках парного приближения вывод об уменьшении при $T > T_m$ поляризуемости системы из-за диполь-дипольного взаимодействия, что препятствует сегнетоэлектрическому фазовому переходу, еще не может служить убедительным аргументом о невозможности возникновения спонтанной поляризации при $T \ll \ll T_m$ (для выяснения этого вопроса нужны другие подходы, на которых мы остановимся ниже).

Парное приближение, однако, объясняет существование остаточной поляризации. Появление остаточной поляризации является следствием того, что переориентация каждого диполя в паре затруднена, так как для переориентации необходимо преодолеть дополнительный потенциальный барьер, образованный соседним диполем. Чем ближе расположены диполи друг к другу, тем больше величина потенциального барьера и, следовательно, тем длиннее время релаксации дипольного момента пары.

Оценим величину остаточной поляризации, рассматривая диполи как свободно вращающиеся³. В этом случае минимум энергии пары соответствует двум конфигурациям, при которых оба диполя либо параллельны, либо антипараллельны соединяющему их радиусу-вектору \mathbf{r} . Средняя частота переориентации $\tilde{\nu}$ суммарного дипольного момента пары определяется потенциальным барьером $W = d^{*2}/\epsilon_0 r^3$, разделяющим эти два минимума:

$$\tilde{\nu} = \nu e^{-W/kT}; \quad (2.7)$$

ν — частота переориентации изолированных диполей.

При измерении остаточной поляризации в начальный момент времени все диполи выстроены во внешнем электрическом поле E_0 , и их средний дипольный момент равен $d^* |\cos \theta| = d^* 2$ (θ — угол между E_0 и \mathbf{r} , черта означает пространственное усреднение). После выключения поля большинство диполей быстро деполяризуются за время $1/\nu$. Однако те диполи, которые имеют близко расположенных соседей, будут деполяризовываться значительно дольше, за время $1/\tilde{\nu}$, так как при деполяризации пары должен быть преодолен потенциальный барьер. Поскольку расстояние между диполями в паре случайно, то суммарная величина остаточной поляризации определяется как

$$P_r = \frac{1}{2} n d^* \int n d r e^{-\tilde{\nu}(W) t}. \quad (2.8)$$

Для достаточно больших t в (2.8) можно приближенно положить $\exp[-\tilde{\nu}(W) t] \approx \theta(W - T \ln(\nu t))$ ²³, что значительно упрощает интегрирование и приводит P_r к виду

$$\frac{P_r}{n d^*} = \frac{2\pi}{3} \frac{n d^{*2}}{\epsilon_0 k T \ln(\nu t)}. \quad (2.9)$$

Таким образом, $P_r \propto n^2$ в согласии с экспериментом. Формула (2.9), однако, предсказывает обратную логарифмическую зависимость P_r от времени, в то время как экспериментальные данные, приведенные на рис. 4, лучше ложатся на зависимость $P_r \propto \text{const} - \ln(\nu t)$. Такое отличие может быть объяснено²³ более точным интегрированием в (2.8), которое необходимо производить при не слишком больших t . Кроме того, учет дискретности ориентации диполей уменьшает численный множитель (2.9). Например, при $\mathbf{d} \parallel [100]$ этот множитель равен 0,4.

Наличие остаточной поляризации наглядно свидетельствует о том, что при низких температурах система характеризуется метастабильными состояниями, отделенными друг от друга потенциальными барьерами. В метастабильных состояниях осуществляется минимум гамильтониана системы (2.4) по отношению к возможным направлениям каждого диполя — локальный минимум²⁴. Из условия минимума получаем

$$\mathbf{E}_i = \lambda_i \mathbf{d}_i, \quad (2.10)$$

где λ_i — множители Лагранжа, соответствующие условному экстремуму (2.4) при $|\mathbf{d}_i| = \text{const}$. Можно показать²⁴, что $\lambda_i \geq 0$ для всех i .

Следовательно, в метастабильных состояниях при $T = 0$ каждый диполь ориентирован параллельно своему локальному полю, т.е. система характеризуется «замороженными» конфигурациями дипольных моментов. При конечных температурах (но меньших характерных высот барьеров между метастабильными состояниями) величина локального поля определяет тепловое среднее значение дипольного момента. Поэтому основной характеристикой метастабильных состояний является функция распределения локальных полей $f(E) = \delta(E - \overline{E}_i)$.

Из-за знакопеременного характера потенциала диполь-дипольного взаимодействия и хаотического пространственного расположения диполей локальные поля у каждой примеси имеют различные направления, и поэтому при низких температурах в отсутствие внешних воздействий диполи заморожены в случайных ориентациях. Такое низкотемпературное состояние случайно ориентированных во внутренних полях дипольных моментов принято называть состоянием дипольного стекла по аналогии с подобным по свойствам состоянием спинового стекла^{25, 26 *}). Тот же термин — дипольное стекло — используется и как определение самой системы хаотически расположенных диполей.

Обсудим теперь, почему в таких дипольных системах спонтанная поляризация или сегнетоэлектрический дальний порядок отсутствует. Будем предполагать, что кристалл, как обычно, находится в условиях, при которых деполяризующее поле равно нулю, например, между обкладками закороченного конденсатора. В этом случае факт отсутствия спонтанной поляризации не является очевидным, так как если все диполи когерентно выстроить в одном направлении, то в системе будет отлично от нуля среднее локальное поле \overline{E}_i , равное полю Лоренца $\overline{E}_i = (4\pi/3) d^* n$. Если конфигурационные флуктуации локальных полей при этом малы, то наличие не равного нулю среднего поля приводит, как известно, к тому, что при низких температурах состояние с когерентно сориентированными диполями оказывается энергетически наиболее выгодным и поэтому может возникнуть и спонтанно. Покажем, однако, что здесь конфигурационные флуктуации существенны, так что состояния с предпочтительной ориентацией дипольных моментов являются энергетически невыгодными, так как они не удовлетворяют условию локального минимума гамильтониана²⁷.

Введем орт $\mathbf{l}(E)$, указывающий направление дипольного момента примеси, находящейся в локальном поле E . Из (2.10) следует, что при $T \rightarrow 0$ $\mathbf{l}(E) = E/E$. Если в системе имеется некоторая предпочтительная ориентация

*) Заметим, однако, что сам термин «спиновое стекло» до сих пор окончательно не устоялся. Иногда под этим термином понимают лишь особое «неэргодическое» состояние, для которого время релаксации стремится к бесконечности при стремлении к бесконечности размеров образца, в отличие, например, от обычных стекол, для которых время релаксации является характеристикой материала. В дипольных системах пока что нет экспериментальных указаний на возникновение подобной неэргодичности. Поэтому, говоря о «дипольном стекле», мы имеем в виду просто аналогию с системами случайно распределенных спинов, потенциал взаимодействия между которыми может менять знак. Такие системы в большинстве работ и обозначаются термином «спиновое стекло».

дипольных моментов при низких температурах, то значение

$$\bar{I} = \int dE f(E) I(E) \quad (2.11)$$

не равно нулю. При этом величина $|\bar{I}|$ определяет относительное число когерентно сориентированных диполей и может рассматриваться как параметр дальнего порядка. Ответ на вопрос, существует ли такой не равный нулю параметр порядка в разбавленной дипольной системе с гамильтонианом (2.4), дает решение уравнения (2.11), если предварительно найти зависимость $f(E)$ от \bar{I} .

Функцию $f(E)$ легко рассчитать, если пренебречь корреляциями в ориентациях дипольных моментов различных частиц и воспользоваться приближением случайного молекулярного поля²⁸. Например, если дипольные моменты могут быть ориентированы только в двух дискретных направлениях, $f(E)$ имеет вид

$$f(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\delta}{(E - E_0 \bar{I})^2 + \delta^2}, \quad (2.12)$$

где полуширина $\delta = 5,1 nd^*/\epsilon_0$, а максимальное наиболее вероятное значение локального поля $E_0 \approx 3,5 nd^*/\epsilon_0$. Подстановка (2.12) в (2.11) показывает, что решение с $\bar{I} \neq 0$ возможно только при $(2E_0/\pi\delta) > 1$, что при приведенных значениях E_0 и δ не реализуется. Аналогичный результат справедлив и для произвольно ориентирующихся дипольных моментов.

Следовательно, сегнетоэлектрический дальний порядок в дипольных стеклах полностью отсутствует. Впервые этот вывод для свободно ориентирующихся диполей в рамках иного подхода был получен в²⁹. Приведенное выше рассмотрение, хотя и не является строгим доказательством (так как опирается на метод случайного молекулярного поля, точность которого применительно к дипольным системам не проанализирована), весьма наглядно отражает роль пространственных флуктуаций локальных полей и указывает, что уже небольшого изменения соотношения между величинами E_0 и δ было бы достаточно для того, чтобы сегнетоэлектрическое упорядочение имело место. В следующей главе мы увидим, что именно такая ситуация и реализуется в сильно поляризуемых кристаллах.

В²⁸ приближение случайного молекулярного поля использовано для описания термодинамики дипольного стекла при конечных температурах. Из вышеизложенного, однако, ясно, что на самом деле речь может идти только о квазиравновесных свойствах в метастабильных состояниях.

В отличие от случая $T = 0$, при конечных температурах уже не все диполи заморожены в локальных полях, а лишь те из них, энергия которых превышает kT . Относительное число замороженных диполей определяется величиной

$$\mu(T) \equiv |\overline{\langle l \rangle}|, \quad (2.13)$$

которая может рассматриваться как параметр порядка дипольного стекла (угловые скобки означают статистическое усреднение при заданном значении локального поля). Авторы²⁸ сразу полагали $\bar{l} = 0$. Найденная ими функция $f(E)$ является симметричным относительно $E = 0$ лоренцианом, ширина которого $\delta \propto \mu$. Рассчитанные значения $\mu(T)$ приведены на рис. 6.

Видно, в частности, что при $T \approx T_m$ около 80% всех диполей полностью заморожены в локальных полях ($\mu \approx 0,8$). При увеличении температуры $\mu(T)$ быстро уменьшается и становится практически равной нулю при $T \approx 10T_m$. Точное равенство $\mu(T)$ нулю, однако, не достигается ни при каких температурах, так как предполагалось, что имеются конфигурации, в которых два диполя могут находиться друг от друга на сколь угодно малом расстоянии. Поэтому для любой температуры найдутся замороженные близко распо-

женные пары, энергия которых превышает kT . В ³⁰ предпринята попытка рассмотреть несколько более реалистичную модель введением конечного минимально возможного расстояния между диполями. Эта модель устраняет нефизический вклад близко расположенных диполей с расстояниями, меньшими постоянной решетки, и предсказывает, что выше T_m диэлектрическая проницаемость должна претерпевать незначительный излом при температуре $T_g \sim n^{0,66}$. Вблизи T_g поведение $\mu(T)$ при этом аналогично поведению параметра порядка при фазовом переходе II рода (при $T > T_g \mu = 0$, а зависимость $\Delta\epsilon(T)$ описывается законом Ланжевена — Дебая).

Тщательные попытки ^{16, 17, 31} экспериментально обнаружить какой-либо излом $\Delta\epsilon$ при $T > T_m$, свидетельствующий о наличии фазового перехода, оказались, однако, безуспешными. Противоречие теории ³⁰ эксперименту, по-видимому, можно объяснить тем обстоятельством, что за излом $\Delta\epsilon$, согласно ³⁰, ответственны главным образом близко расположенные диполи, расстояния между которыми значительно меньше средних расстояний. Возможность же описания таких близко расположенных частиц в рамках метода случайного молекулярного поля без учета корреляционных эффектов вызывает серьезные сомнения. Не ясно также, в какой мере при высоких температурах применимо описание в терминах функции распределения локальных полей, описывающей низколежащие метастабильные состояния.

Метод случайного молекулярного поля встречает определенные трудности и при более низких температурах. Например, рассчитанная в ²⁸ температурная зависимость теплоемкости имеет вид $C_V \propto T$, а не $C_V \propto T^{3/2}$, как наблюдалось в эксперименте. Более серьезным недостатком является предсказываемый отрицательный знак энтропии при $T = 0$. Причина этого кроется в неверном поведении $f(E)$ при $E \rightarrow 0$. Приближение случайного молекулярного поля дает $f(0) \neq 0$ (как видно из (2.12)), что противоречит условию локального минимума гамильтониана ²³.

Локальный минимум возможен только при $f(0) = 0$. Впервые на этот факт в спиновых стеклах обратили внимание Таулесс, Андерсон и Галлмер ³². Они показали, проводя высокотемпературное разложение статсуммы, что в выражении для локального поля должен присутствовать дополнительный «онзагеровский» член, опущенный в ^{28, 30} который описывает обратную реакцию поля на положение ориентируемого им спинового момента. Аналогичные соображения полностью применимы и к дипольному стеклу. Уравнения, полученные в ³², соответствуют кластерному приближению Бете — Пайерлса (см. также ³³) и, таким образом, существенно улучшают приближение случайного молекулярного поля. Они предсказывают правильное значение $f(0) = 0$ и поэтому совместимы с условием локального минимума.

Киркпартик и Варма ³⁴ провели численный расчет функции распределения локальных полей дипольного стекла по методу Монте-Карло, используя вместо (2.4) более простую зависимость энергии взаимодействия от расстояния между диполями ($V_{dd} \propto \pm r^{-3}$). Результаты расчета действительно указывают на имеющийся в $f(E)$ «провал» вблизи значений $E = 0$. Аппроксимируя значения $f(E)$ при $E \rightarrow 0$ зависимостью $f(E) \propto \sqrt{E}$, авторы ³⁴ показали, что теория объясняет низкотемпературное поведение теплоемкости $C_V \propto T^{3/2}$.

Таким образом, современное состояние теории позволяет объяснить, по крайней мере качественно, основные наблюдаемые экспериментально особенности явлений, происходящих в электрических дипольных стеклах.

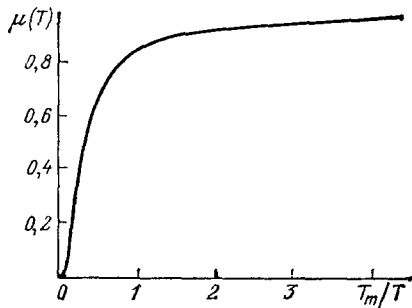


Рис. 6. Температурная зависимость параметра порядка дипольного стекла ²⁸

Определенный успех теории, по-видимому, можно объяснить однозначно определенным видом потенциала взаимодействия между диполями, в то время как, например, в спиновых стеклах вид потенциала взаимодействия между магнитными моментами зачастую вообще точно неизвестен.

До сих пор, однако, окончательно не выяснены истинно равновесные свойства дипольного стекла. Не установлено, будут ли равновесные свойства полностью «параэлектрическими» или здесь возможны дополнительные особенности. Некоторые из которых в спиновых стеклах проанализированы в ³⁵.

Не все ясно и в поведении метастабильных состояний. Например, возникает ли неравновесный параметр порядка $\mu(T)$ подобно фазовым переходам второго рода или имеет место непрерывное замораживание все более и более далеких кластеров.

3. ВОЗМОЖНОСТЬ ВОЗНИКНОВЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ДАЛЬНОГО ПОРЯДКА В СИЛЬНО ПОЛЯРИЗУЕМЫХ КРИСТАЛЛАХ

а) Гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия

Исследования особенностей упорядочения кристаллов, содержащих нецентральные примеси, получили новое направление после того, как в 1974 г. было обнаружено ³⁶, что Li является нецентральным при замещении атома K в высоко поляризуемом диэлектрике KTaO_3 , диэлектрическая проницаемость которого на два-три порядка превышает ее типичные значения в щелочно-галогидных кристаллах. В $\text{KTaO}_3:\text{Li}$ аномалии физических свойств, зависящие от концентрации нецентральных ионов, ярко выражены при температурах вплоть до $T \sim 100$ К, в то время как в щелочно-галогидных кристаллах такие аномалии заметны только при $T \lesssim 1$ К. Хотя этот факт и не является неожиданным и может быть объяснен сильным увеличением эффективного дипольного момента d^* (как видно, например, из формулы (2.1)), возникает естественный вопрос, а нет ли и качественного различия между характером кооперативного поведения нецентральных ионов в сильно поляризуемых кристаллах и их поведением в классических диэлектриках, где реализуется состояние дипольного стекла. Такое различие может быть, если гамильтониан взаимодействия диполей в сильно поляризуемом диэлектрике не сводится к обычному виду (2.4).

Остановимся поэтому более подробно на основных предположениях, позволяющих получить явный вид энергии взаимодействия примесных диполей в диэлектрическом кристалле. Мы увидим, что в высоко поляризуемых матрицах действительно появляются особенности ⁹, связанные с пространственной дисперсией диэлектрической проницаемости, которая существенна в средах с большой поляризуемостью.

Прежде всего заметим, что дополнительное взаимодействие между дипольными примесями в диэлектрике возникает из-за того, что каждый из диполей заполяризывает решетку, и эта наводимая диполями поляризация воздействует на соседние примеси. Взаимодействие каждого диполя с поляризацией решетки $P(r)$ осуществляется посредством действующего на диполь внутреннего поля

$$E_{\text{loc}}(\mathbf{r}) = \sum_q e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \left[\frac{4\pi}{3} \gamma P_q - 4\pi \frac{q}{q^2} (\mathbf{q} P_q) (1 - \delta_{q0}) \right] \quad (3.1)$$

P_q — фурье-компоненты поляризации. Второе слагаемое в (3.1) соответствует макроскопическому полю, усредненному по элементарной ячейке. Введением символа Кронекера δ_{q0} учтено, что кристалл находится в условиях, при которых при возникновении однородной поляризации макроскопическое поле равно нулю. Первое слагаемое в (3.1) учитывает отличие дей-

ствующего на диполь внутреннего поля от макроскопического и взято в лоренцевском виде, справедливом для волновых векторов $q < a^{-1}$ (a — постоянная решетки)³⁷, γ — фактор локального поля в месте нахождения диполя.

Справедливость первого слагаемого в (3.1) подразумевает, что дипольные примеси можно рассматривать как точечные электрические диполи, т. е. необходимо, чтобы плечо диполя было значительно меньше размеров элементарной ячейки. Это условие и реализуется для нецентральных ионов. Зависимость фактора γ от величины нецентрального смещения в модели точечных диполей качественно проанализирована в³⁸.

В сильно поляризуемых кристаллах при возникновении неоднородной по образцу поляризации мала оптическая жесткость, связанная с поперечной частью поляризации. Поэтому поперечная часть поляризации вносит основной вклад в величину локального поля (3.1), и только ее мы и будем в дальнейшем учитывать. Кроме того, для определенности рассмотрим слабоангармонические кристаллы, большая поляризуемость которых связана с наличием мягкой поперечной фононной моды *). Тогда гамильтониан системы диполей, взаимодействующих с поляризацией решетки, можно представить в упрощенном виде

$$\mathcal{H} = - \sum_i \mathbf{d}_i \mathbf{E}_{\text{loc}}(\mathbf{r}_i) + \frac{\alpha_0}{2\omega_0^2} V \sum_{qs} \omega_{qs}^2 P_{qs} P_{-qs}, \quad (3.2)$$

а для E_{loc} использовать только первое слагаемое в (3.1), так как для поперечных колебаний $(\mathbf{q} \mathbf{P}_q) = 0$; ω_0 — частота мягкой моды, $\omega_{qs}^2 = \omega_0^2 + v^2 q^2$, $\alpha_0 = 4\pi/(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ — обратная решеточная восприимчивость, V — объем кристалла, P_{qs} — амплитуды поляризации, связанные с дважды вырожденной при $q \neq 0$ мягкой ветвью. (При $q = 0$ мягкая мода в кубическом кристалле вырождена трехкратно, т. е. $s = 1, 2$ при $q \neq 0$, $s = 1, 2, 3$ при $q = 0$.)

В (3.2) опущена также кинетическая энергия колебаний, что при рассмотрении динамических эффектов возможно, если характерные частоты переориентаций диполей $\nu \ll \omega_0$ (адиабатическое приближение).

В адиабатическом приближении наводимая диполями поляризация безынерционно следует за мгновенными положениями дипольных моментов и определяется из условия минимума (3.2) по отношению к амплитудам P_{qs} , т. е. из условия $\partial \mathcal{H} / \partial P_{qs} = 0$. Это дает **)

$$P_\alpha(\mathbf{r}_i) = - \frac{\epsilon_0}{4\pi} \sum_{j\beta} K_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{ij}) d_{j\beta}^*, \quad (3.3)$$

$d_i^* = \gamma \epsilon_0 d_i / 3$ — эффективный дипольный момент примеси в сильно поляризуемом кристалле (при $\epsilon_0 \gg \epsilon_\infty$). В длинноволновом приближении

$$K^{\alpha\beta}(r) = \frac{1}{\epsilon_0} \left\{ - \left(\frac{2}{3} \frac{1}{r r_c^2} e^{-r/r_c} + \frac{4\pi}{3V} \right) \delta_{\alpha\beta} + \right. \\ \left. + (\delta_{\alpha\beta} - 3n_\alpha n_\beta) \left[\frac{1}{r^3} - e^{-r/r_c} \left(\frac{1}{r^3} + \frac{1}{r^2 r_c} + \frac{1}{3r r_c^2} \right) \right] \right\}. \quad (3.4)$$

Из (3.4) видно, что величина наводимой диполями поляризации существенно зависит от свойств среды, характеризующихся радиусом корреляции $r_c = v/\omega_0$. Если $r_c \leq a$, что имеет место в слабо поляризуемых кристаллах, членами, содержащими радиус корреляции, можно пренебречь, и $K(r)$ имеет обычный вид $K(r) \propto r^{-3}$. Но в сильно поляризуемых кристаллах из-за малости ω_0 члены с радиусом корреляции (которые фактически учитывают пространственную дисперсию диэлектрической проницаемости $\epsilon_q^{-1} \propto \omega_0^2 (1 +$

*) Это ограничение, однако, вовсе не является необходимым при рассмотрении статического и квазистатического поведения примесных диполей в сильно поляризуемых решетках, и справедливость приводимых далее результатов фактически ограничена лишь условием малости поперечной оптической жесткости чистого кристалла.

**) Подчеркнем, что уравнение (3.3) правильно описывает статические свойства системы вне зависимости от соотношения между ν и ω_0 .

$+ r_c^2 q^2$)) становятся существенными, $r_c > a$, и изменяют функциональный вид зависимости $K(r)$.

Слагаемое в (3.4) $\sim 4\pi/3V$ введено для удобства (его можно было бы ввести и в (2.4)). Оно не влияет на характер взаимодействия диполей, находящихся на конечных расстояниях, но позволяет учесть поле Лоренца без явного рассмотрения граничных эффектов, которые учтены в (3.1) путем исключения среднего по образцу макроскопического поля.

Подстановка (3.3) в (3.1), (3.2) позволяет записать энергию взаимодействия диполей V_{dd} в виде

$$V_{dd} = \frac{1}{2} \sum_{ij} K_{ij}^{\alpha\beta} d_{i\alpha}^* d_{j\beta}^* = - \sum_i d_i^* E_i. \quad (3.5)$$

В слабо поляризуемых кристаллах необходимо в (3.1) учитывать и макроскопическое поле, а (3.2) дополнить энергией продольных мод. Проводя рассуждения, аналогичные изложенным, и пренебрегая эффектами пространственной дисперсии, получаем V_{dd} в виде (2.4) с $d^* = d[3 + \gamma(\epsilon_0 - 1)]/3$, что при $\gamma = 1$ соответствует результату²¹. Из проведенного нами рассмотрения, однако, следует, что при больших значениях ϵ_0 роль среды не сводится только к перенормировке примесного дипольного момента.

б) Подавление флуктуаций и условия возникновения сегнетоэлектрического упорядочения

Изменение потенциала взаимодействия диполей в сильно поляризуемых кристаллах приводит к ряду важных следствий. Во-первых, для расстояний между примесями $r \leq r_c$ флуктуации потенциала, связанные с конфигурационными флуктуациями частиц, ослабляются, так как функция $K(r)$ при $r \leq r_c$ является более плавной, чем r^{-3} ($K(r) \propto r^{-1}$ при $r \ll r_c$). Кроме того, как видно из (3.4), изменяется не только анизотропная часть взаимодействия, среднее значение которой равно нулю, как и в слабо поляризуемых кристаллах, но дополнительно появляется новая изотропная часть, увеличивающая наиболее вероятное значение локального поля, действующего на каждый диполь со стороны соседних примесей. Ясно поэтому, что поскольку при уменьшении расстояния между диполями изотропная часть взаимодействия увеличивается, а флуктуации потенциала уменьшаются, то при достаточно большой

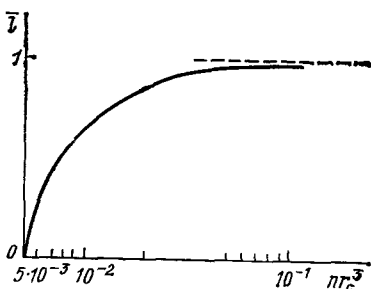


Рис. 7. Зависимость параметра сегнетоэлектрического дальнего порядка от значений $n r_c^3$ ²⁷

концентрации примесей наиболее вероятное значение локального поля превысит его дисперсию, что, как отмечалось в предыдущей главе, должно привести к возникновению в системе сегнетоэлектрического дальнего порядка. Эти качественные соображения, высказанные впервые в⁹, были затем подтверждены более строго в работе²⁷ численным расчетом функции распределения локальных полей $f(E)$ при $T = 0$, методом случайного молекулярного поля и последующим вычислением параметра порядка $\bar{l} = \bar{d}/d$, основанным на самосогласованном уравнении (2.11).

Результаты расчета для случая двух возможных ориентаций диполей, приведенные на рис. 7, показывают, что «зарождение» сегнетоэлектрического упорядочения, т. е. появление решения с отличным от нуля средним дипольным моментом, происходит уже при сравнительно малых значениях параметра $n r_c^3$, причем критическая концентрация, начиная с которой $\bar{l} \neq 0$,

соответствует условию $n_{cr}r_c^3 \approx 0,5 \cdot 10^{-2}$. Для шести ориентаций диполей критическая концентрация несколько больше: $n_{cr}r_c^3 \approx 10^{-2}$ *).

Таким образом, мы видим, что изменение характера сил, действующих между нецентральными ионами, в сильно поляризуемых кристаллах должно приводить к существенно иным кооперативным свойствам таких примесных систем по сравнению с наблюдаемыми в щелочно-галогидных кристаллах.

Обратимся теперь к экспериментальной ситуации.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИЛЬНО ПОЛЯРИЗУЕМЫХ КРИСТАЛЛОВ С НЕЦЕНТРАЛЬНЫМИ ИОНАМИ

а) Нецентральные ионы в высоко поляризуемых решетках

Экспериментальные исследования нецентральных ионов в сильно поляризуемых диэлектриках были начаты значительно позже подобных исследований в щелочно-галогидных кристаллах и до сих пор еще не приобрели достаточной систематичности. В настоящее время имеется сравнительно мало систем, в которых нецентральность примесей надежно установлена.

1) Li^+ в KTaO_3

Нецентральность Li в танталате калия впервые была обнаружена в рамановских экспериментах ³⁶, где наблюдался пик рассеяния первого порядка, который связывался с индуцируемой нецентральным Li резонансной примесной модой. Последующие прецизионные исследования ⁴⁰ рамановских спектров показали, что хотя вывод авторов ³⁶, ⁴¹ о нецентральности Li правилен, однако природа обнаруженных пиков рассеяния связана не с резонансной модой, а с действием квазистатических полей литиевых диполей, которые изменяют правила отбора и позволяют наблюдать рассеяние первого порядка на решеточных модах. На рис. 8 показано, что при увеличении концентрации Li увеличивается интенсивность рассеяния первого порядка на акустических и на оптических ветвях колебаний. Пики рассеяния первого порядка, однако, заметны и в номинально чистых образцах, что, по-видимому, связано с присутствием посторонних примесей.

На нецентральность Li указывают также диэлектрические, ЯМР и ЭПР исследования. Проведенные в ⁴², ⁴³ измерения частотной зависимости диэлектрической проницаемости $\text{KTaO}_3 : \text{Li}$ показали, что присутствие Li приводит к низкочастотной дисперсии ϵ . Это указывает на релаксационный характер переориентаций примесей между различными нецентральными положениями. Частота переориентации удовлетворяет закону Арениуса

$$\nu = \nu_0 e^{-U/T} \quad (4.1)$$

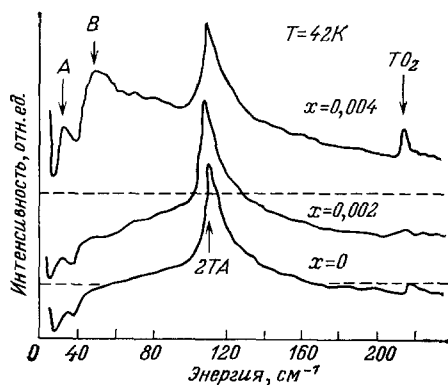


Рис. 8. Спектры рамановского рассеяния в $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ ⁴⁰.

Пики A и B связаны с рассеянием первого порядка на акустических и мягком оптическом колебаниях соответственно

*) Заметим, что использованный метод случайного молекулярного поля не позволяет проконтролировать точность вычисления критической концентрации. Однако применение этого метода к известной (см., например, ³⁹) перколяционной задаче «сфер» (короткодействие) показывает, что ошибка метода не превышает 50%. В случае же дальнедействующих потенциалов можно ожидать, что ошибка в вычислении критической концентрации будет существенно меньше ²⁷.

с параметрами $\nu_0 \approx 1,6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $U \approx 1000 \text{ К}$. Столь большая высота барьера приводит к тому, что при $T \leq 30 \text{ К}$ характерные времена переориентации превышают десятки секунд, что значительно длиннее экспериментально реализуемых времен наблюдения. Поэтому в эксперименте низкотемпературная динамика Li оказывается замороженной. Это замораживание, однако, носит одночастичный характер, т. е. имеет место и при сколь угодно малых концентрациях Li, и его не следует путать с рассмотренными в предыдущей главе коллективными эффектами. Вследствие одночастичного характера теплового замерзания нецентральных ионов при низких температурах, величина остаточной поляризации при малых концентрациях Li должна быть линейной функцией n , что и наблюдалось в эксперименте. Из измерений величины остаточной поляризации при различных направлениях внешнего электрического поля авторы ⁴³ заключили, что направление нецентрального смещения Li соответствует направлению [100].

Этот факт был затем подтвержден с помощью анализа квадрупольного расщепления линий ядерного магнитного резонанса ионов Li^+ ^{44, 45}. Квадрупольная структура спектра появляется из-за взаимодействия квадрупольного момента ядра нецентрального иона с градиентом внутрикристаллического электрического поля. Поскольку в центросимметричном месте ячейки в кубическом кристалле градиент электрического поля равен нулю (что является следствием уравнения Лапласа), появление квадрупольного расщепления однозначно свидетельствует о нецентральности иона. Направление нецентрального смещения, которое является осью аксиальности градиента электрического поля, определяется из зависимости числа и положения квадрупольных сателлитов от ориентации магнитного поля. Из измеренной величины квадрупольного расщепления можно оценить и абсолютное значение нецентрального смещения x_0 . В ⁴⁶ необходимая для этого связь между ν_Q и x_0 была получена с использованием модели точечных ионов и учета сил поляризации и отталкивания, что дало значение $x_0 \approx 1,2 \text{ \AA}$.

Тепловые реориентации Li должны приводить к усреднению спектра и исчезновению квадрупольных сателлитов при $\nu > \nu_Q$, что реализуется при $T > 50 \text{ К}$. В этой высокотемпературной области модуляция градиента внутрикристаллического поля движением иона обуславливает ядерную спин-решеточную релаксацию. Определенная из спин-релаксационных экспериментов ⁴⁰ частота реориентации согласуется с данными диэлектрических измерений.

Поскольку реориентирующие примеси влияют и на упругие свойства кристаллов, в ^{47, 48} были предприняты измерения скорости звука в KTaO_3 : Li. Наблюдавшиеся смягчение упругих модулей $c_{11} - c_{12}$ и практически неизменность модуля c_{44} свидетельствуют о смещении Li вдоль [100] (при таком смещении нецентральный ион взаимодействует только с E_g -деформацией).

В ⁴⁹ реориентационная динамика Li исследовалась методом электронного парамагнитного резонанса. В качестве парамагнитных зондов использовались аксиальные центры Fe^{3+} . Из-за случайного пространственного расположения Li относительно парамагнитных зондов линия ЭПР уширена внутренними электрическими и упругими полями, создаваемыми нецентральными ионами. При низких температурах уширение является квазистатическим неоднородным, а при $T > 90 \text{ К}$, когда значения ν достаточно велики, происходит динамическое сужение линии, аналогичное эффекту усреднения квадрупольной структуры в ЯМР. Из наблюдаемой температурной зависимости уширения, приведенной на рис. 9, в ⁴⁹ определены параметры ν_0 и U , согласующиеся с результатами диэлектрических измерений.

Диэлектрические ⁵⁰ и ЭПР ⁴⁹ данные позволили также определить эффективный дипольный момент Li d^* . Оказалось, что величина эффективного дипольного момента в 20—30 раз превосходит собственный дипольный момент

$d = ex_0$ и согласуется с приведенным в предыдущей главе его определением $d^* = \gamma \epsilon_0 d/3$ ($|\gamma| \approx 0,1$ в модели точечных диполей).

Таким образом, приведенные экспериментальные данные убедительно свидетельствуют о нецентральности Li в KTaO_3 .

В литературе иногда высказывалось мнение^{51, 52}, что в KTaO_3 нецентральны не только ионы Li, но также ионы Na и Nb. Однако недавние эксперименты по ЯМР^{53, 54} показали, что если Na и является нецентральным, то величина его нецентрального смещения очень мала (согласно⁵³ $x_0 < 0,1 \text{ \AA}$, что согласуется и с более ранней оценкой⁵⁵). На отсутствие заметной нецентральности Na указывает и проведенный в⁴⁶ расчет его адиабатического потенциала. Ионы Nb, как показывают последние исследования⁵⁶, по-видимому, занимают centrosymметричные позиции, хотя вопрос о том, какая модель локального потенциала Nb является более предпочтительной, также окончательно не выяснен^{57, 58}.

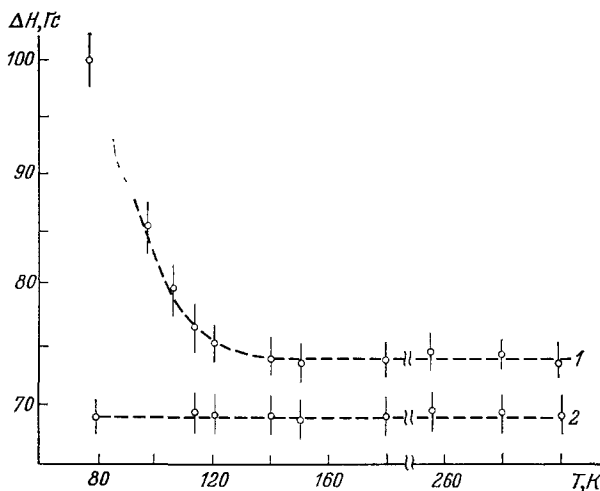


Рис. 9. Температурная зависимость ширины линии ЭПР аксиального центра Fe^{3+} в $\text{K}_{0,98}\text{Li}_{0,01}\text{TaO}_3$ (1) и в чистом KTaO_3 (2)⁴⁹

2) Ge^{2+} в PbTe

Прямых экспериментальных данных, подтверждающих нецентральность ионов Ge^{2+} в PbTe , значительно меньше, чем для Li в KTaO_3 . Впервые предположение о том, что нецентральность имеет место, было высказано Логачевым и Мойжесом⁵⁹ из анализа экспериментальных данных по теплопроводности. В пользу этого предположения говорит и большая разница ионных

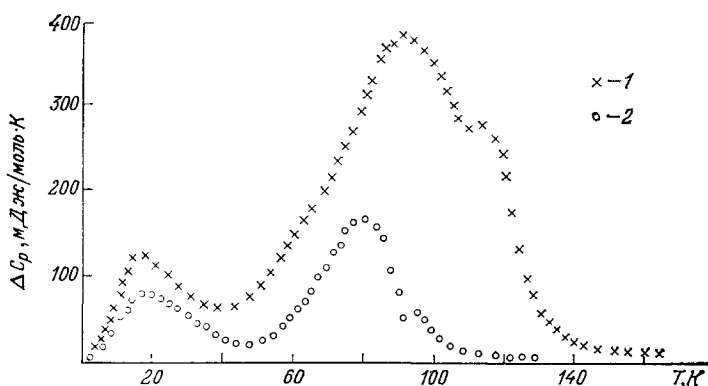


Рис. 10. Температурная зависимость теплоемкости $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ для значений $x = 0,038$ и $0,029$ (2)⁶²

радиусов ионов Ge ($0,73 \text{ \AA}$) и Pb ($1,2 \text{ \AA}$). Позднее гипотеза о нецентральности Ge была высказана в⁶⁰ и экспериментально подтверждена^{61, 62} измерениями теплоемкости $\text{PbTe} : \text{Ge}$. Представленные на рис. 10 высокотемпературные аномалии теплоемкости связаны с концентрационно зависящими эффектами,

обсуждение которых будет дано ниже в разделе в). Низкотемпературный же пик при $T \approx 17$ К не зависит от концентрации Ge и связан с вкладом туннельных состояний аналогично ситуации в $KCl : Li$. Энергия туннелирования $\Delta \approx 17$ К, однако, необычно велика. Таким образом, Ge в $PbTe$, в отличие от Li в $KTaO_3$, представляет пример нецентрального иона, переориентации которого являются динамическими, а не релаксационными. В разделе в) мы увидим, что вывод о нецентральности Ge позволяет объяснить целый ряд свойств сегнетоэлектрического фазового перехода в $Pb_{1-x}Ge_xTe$.

3) О природе нецентральности

Совершенно очевидно, что благоприятным для возникновения нецентральности является уменьшение сил отталкивания и увеличение сил поляризации иона примеси по сравнению с замещаемым им ионом решетки. Поэтому нецентральными обычно и становятся примеси, ионный радиус которых меньше, а поляризуемости больше, чем у замещаемого иона. Использование экспериментальных данных о поляризуемостях ионов и параметрах отталкивания позволило для некоторых примесей в щелочно-галогидных кристаллах ⁶³⁻⁶⁵ и в $KTaO_3 : Li$ ⁴⁶ провести расчеты адиабатического потенциала и теоретически показать, что нецентральность действительно должна иметь место.

С точки зрения электронной структуры благоприятным для возникновения нецентральности является наличие близко расположенных уровней противоположной четности. В этом случае смещению примеси из узла ⁶⁶ способствует псевдоэффект Яна — Теллера ⁶⁷, действие которого эквивалентно силам поляризации.

Хёк и Томас ⁶⁸ впервые обратили внимание на то, что в мягких высоко поляризуемых решетках или в кристаллах со структурными фазовыми переходами, где имеется сильная температурная зависимость частот колебаний, нецентральность (т. е. многоминимумный характер адиабатического потенциала) может возникать ниже некоторой вполне определенной температуры T_{loc} . Иногда эту ситуацию условно называют «локальным фазовым переходом» или «локальным замораживанием», как это следует при грубом описании в приближении среднего поля. В действительности никакого замораживания нет, а ниже T_{loc} происходят медленные переориентации иона между различными минимумами ^{51, 52}. Характерной особенностью явления при этом является температурная зависимость высоты активационного барьера в формуле (4.1) ($U = U(T)$).

Температурная зависимость высоты барьера недавно была обнаружена ^{69, 70} методом ЭПР у парамагнитных центров CrO_5^- , AsO_4^- в кристаллах KH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , $NH_4H_2AsO_4$.

В ⁷¹ при рассмотрении нецентральности как результата псевдоэффекта Яна — Теллера было показано, что температурно зависящий барьер между нецентральными положениями может возникать и в обычных слабо поляризуемых решетках.

б) Экспериментальные доказательства изменения характера дипольных полей в сильно поляризуемых кристаллах

В гл. 3 мы показали, что в сильно поляризуемых кристаллах характер создаваемых дипольными примесями локальных электрических полей должен изменяться таким образом, что для расстояний от диполя, меньших радиуса корреляции r_c , закон убывания локального поля *) является более медлен-

*) Имеются в виду значения локального поля в эквивалентных точках решетки, для которых параметр γ имеет одну и ту же величину.

ным, чем в обычных кристаллах, и поэтому можно говорить об эффективном дальнем действии, распространяющемся на расстояния порядка r_c .

В ^{72, 49} был предложен метод изучения особенностей дипольных полей по уширению линий ЭПР парамагнитных зондов, дополнительно вводимых в кристалл.

Рассмотрим часто встречающуюся ситуацию, когда сдвиг резонансной частоты парамагнитного центра $\Delta\omega$ линейно зависит от значения локального поля в месте нахождения парамагнитного центра. В этом случае при фиксированной конфигурации дипольных примесей

$$\Delta\omega = \sum_{j\alpha\beta} p_{\alpha}^* K_{ij}^{\alpha\beta} d_{j\beta}^*, \quad (4.2)$$

где p^* — эффективный дипольный момент парамагнитного центра. Случайность в расположении дипольных примесей приводит к разбросу резонансных частот и, следовательно, к уширению линии. При этом форма линии повторяет функцию распределения дипольных полей. При обычном законе $K(r) \propto r^{-3}$ форма линии ЭПР лоренцева (см., например, ⁷³), и ее ширина δ линейно зависит от концентрации диполей ($\delta \propto n$).

Усиление дальнего действия в сильно поляризуемом кристалле приводит к тому, что когда среднее расстояние между диполями становится меньше r_c , т. е. при $nr_c^3 > 1$, приблизительно одинаковый вклад в сдвиг резонансной частоты дает много частиц, находящихся в сфере радиуса r_c . В этом случае справедлива центральная предельная теорема теории вероятности, согласно которой форма линии должна быть близка к гауссовой с шириной $\delta \propto \sqrt{n}$. Поэтому при произвольных значениях параметра nr_c^3 форма линии должна быть промежуточной между лоренцианом и гауссианом, а концентрационная зависимость ее ширины должна быть более слабая, чем линейная.

Именно такие особенности уширения линии ЭПР и наблюдались в $\text{KTaO}_3 : \text{Li}$ на аксиальном центре Fe^{3+} , который обладает линейным электрополевым эффектом и может линейно взаимодействовать с внутренними электрическими полями, создаваемыми нецентральными ионами Li^+ . Концентрационная зависимость ширины линии приведена на рис. 11, из которого видно, что теория ⁷⁴ (основанная на статистическом методе расчета формы линии с учетом (4.2), (3.4)) хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Наблюдаемая в эксперименте нелинейная концентрационная зависимость ширины линии, обусловленная электродипольным механизмом уширения нецентральными ионами в сильно поляризуемом кристалле, и наблюдаемое отклонение формы линии от лоренциана свидетельствуют о проявлении более дальнего действующего (в пределах r_c) характера дипольных сил в высоко поляризуемых кристаллах.

Следует заметить, что подобное усиление радиуса действия полей дефектов является общим свойством мягких решеток, находящихся вблизи порога стабильности (см., например, ⁷⁵). В кристаллах с реальным структурным фазовым переходом (в отличие от ситуации в KTaO_3) радиус корреляции вблизи температуры фазового перехода сильно возрастает, и поэтому даже при малой неконтролируемой концентрации дефектов возможно сильное уве-

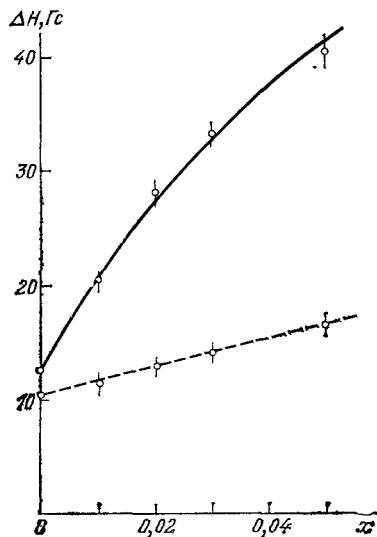


Рис. 11. Зависимость ширины линии ЭПР аксиального центра Fe^{3+} от концентрации Li в $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ ⁴⁹

личение параметра $n\tau^3$, приводящее к гауссовой форме линии ЭПР ⁷⁶. По-видимому, подобная ситуация реализуется в SrTiO_3 ⁷⁷.

В ⁷⁸ показано, что гауссовый характер формы линии ЭПР вблизи T_c должен проявляться не только при линейной зависимости сдвига резонансной частоты от величины локального параметра порядка, но и при квадратичной зависимости.

в) Кооперативные эффекты

Свойства высокополяризуемых кристаллов, зависящие от концентрации нецентральных ионов, существенно отличаются от описанных в гл. 2 свойств щелочно-галогидных кристаллов. Мы вначале более подробно обсудим ситуацию в $\text{KTaO}_3 : \text{Li}$, относительно природы упорядоченного состояния которого велась длительная дискуссия.

Чистый танталат калия является виртуальным сегнетоэлектриком и при любых температурах обладает параэлектрическими свойствами. Его диэлектрическая проницаемость увеличивается при понижении температуры, достигая значений $\epsilon_0 = 5 \cdot 10^3$ при $T = 4$ К. При введении Li наблюдается ярко выраженный максимум диэлектрической проницаемости, который смещается в сторону более высоких температур при увеличении концентрации нецентральных ионов.

По-видимому, первые наблюдения диэлектрических аномалий в $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ были проведены Дэвисом, но остались неопубликованными

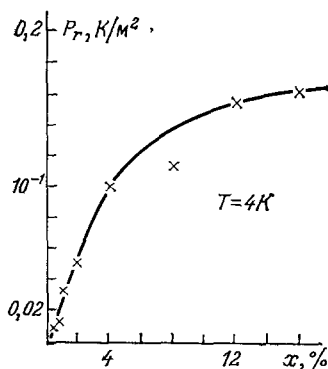


Рис. 12. Зависимость величины остаточной поляризации при $T = 4$ К от концентрации Li в $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ ⁴³

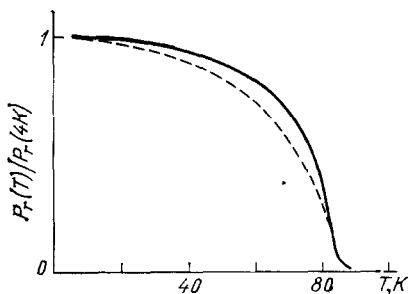


Рис. 13. Температурная зависимость остаточной поляризации в $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ при $x = 0,063$ ⁴⁵. Штриховая кривая рассчитана из уравнения (5.12)

(в литературе иногда цитируется работа Дэвиса ⁷⁹, где, однако, сообщаются только результаты исследования $\text{KTaO}_3 : \text{Na}$). Якоби и Джаст ³⁶ указали на то, что возникающие при введении Li диэлектрические аномалии (которые авторы связывали с сегнетоэлектрическим фазовым переходом) нельзя объяснить простым изменением размера элементарной ячейки примесными ионами, как это часто реализуется в виртуальных сегнетоэлектриках. Добавление Li уменьшает размер элементарной ячейки ³⁶, но эксперименты по гидростатическому давлению ⁸⁰ показывают, что при уменьшении размера ячейки уменьшается и диэлектрическая проницаемость, и кристалл не становится сегнетоэлектрическим. Поэтому естественно связать аномалии свойств $\text{KTaO}_3 : \text{Li}$ с нецентральностью Li.

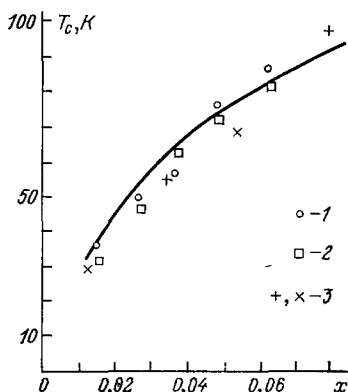
В $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$, как и в щелочно-галогидных кристаллах с нецентральными ионами, спонтанная поляризация в прямых диэлектрических измерениях зафиксирована не была, а наблюдалась остаточная поляризация ⁴³, рост которой, как показано на рис. 12, замедляется с увеличением x . Такая

зависимость существенно отличается от зависимости $P_T \propto x^2$ ($x = na^3$), которая имеет место в щелочно-галогидных кристаллах. Отличается и температурная зависимость $P_T(T)$ (рис. 13), которая резко возрастает⁴⁵ при $T < T_c$ (T_c — температура максимума диэлектрической проницаемости, вблизи которой наблюдаются аномалии всех зависящих от концентрации Li свойств кристалла). Концентрационная зависимость T_c — более слабая, чем линейная, как видно из рис. 14, в отличие от линейной концентрационной зависимости (2.1).

Необычными свойствами обладает и частотная дисперсия диэлектрической проницаемости. В работах^{45, 81, 50} было показано, что при $x > 0,04$ проявляются два различных релаксационных механизма, ответственные за

Рис. 14. Зависимость температуры сегнетоэлектрического фазового перехода от концентрации Li в $K_{1-x}Li_xTaO_3$ ⁴⁵, полученная различными методами.

1 — двойное лучепреломление, 2 — диэлектрические измерения, 3 — рамановское рассеяние. Сплошная кривая описывается зависимостью $T_c = 300\sqrt{x}K$



диэлектрическую дисперсию. Высокочастотный механизм релаксации имеет энергию активации $U \approx 1000$ К и связан с независимым друг от друга движением нецентральных ионов (вдали от T_c). Энергия активации низкочастотного механизма релаксации, природа которого окончательно не выяснена, приблизительно в 2,5 раза больше. Характерные частоты обоих релаксационных процессов критически уменьшаются при $T \rightarrow T_c$.

Приведенные экспериментальные данные, хотя и показывают, что поведение нецентральных ионов в танталате калия отличается от ситуации в щелочно-галогидных кристаллах, оказались недостаточными для того, чтобы ответить на вопрос, является ли низкотемпературное состояние сегнетоэлектрическим или здесь также реализуется дипольное стекло (по крайней мере в ограниченном интервале концентраций Li). Последняя точка зрения высказывалась в работах^{43, 45, 82, 83} и, по мнению авторов⁴⁵, поддерживалась еще экспериментами⁴⁴, в которых не было обнаружено аномалий скорости спин-решеточной релаксации вблизи T_c . Различными группами авторов^{40, 84-86} были поставлены дополнительные эксперименты, существенно прояснившие природу явления и позволившие авторам этих экспериментов сделать вывод о наличии в $KTaO_3 : Li$ сегнетоэлектрического фазового перехода.

Так, исследования двойного лучепреломления показали, что ниже T_c возникают довольно большие полярные области — домены размером около 5000 \AA ⁴⁰, ориентированные вдоль $[100]$ и разделенные нерегулярно расположенными⁸⁶ доменными стенками. Очевидно, что подобная картина несовместима с традиционными представлениями о состоянии дипольного стекла, в котором ближний порядок распространяется только на несколько ближайших координационных сфер.

Еще более убедительным аргументом в пользу существования в $KTaO_3 : Li$ сегнетоэлектрического фазового перехода при $T = T_c$ явилось наблюдение^{40, 85} расщепления пика рамановского рассеяния, соответствующ-

щего частоте мягкой моды (пика B на рис. 8), которое явно указывает на понижение симметрии низкотемпературной фазы ниже T_c . Температурные

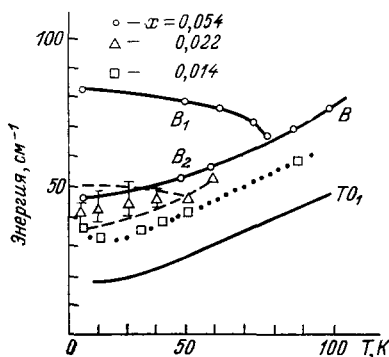


Рис. 15. Температурная зависимость энергии мягкой моды в $K_{1-x}Li_xTaO_3$ и в чистом $KTaO_3$ (кривая T_{01})⁴⁰. Вертикальные линии указывают величину неразрешенного расщепления при $x = 0,022$

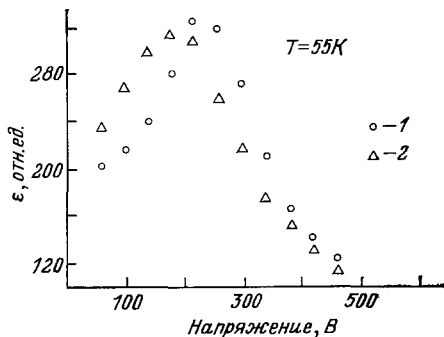


Рис. 16. Зависимость диэлектрической проницаемости $K_{1-x}Li_xTaO_3$ при $x = 0,035$ от величины приложенного напряжения⁸⁷.

1 — соответствуют увеличению напряжения, 2 — уменьшению его

зависимости положения пиков рамановского рассеяния при различных концентрациях Li приведены на рис. 15. Из рис. 15 видно также, что при $T = T_c$

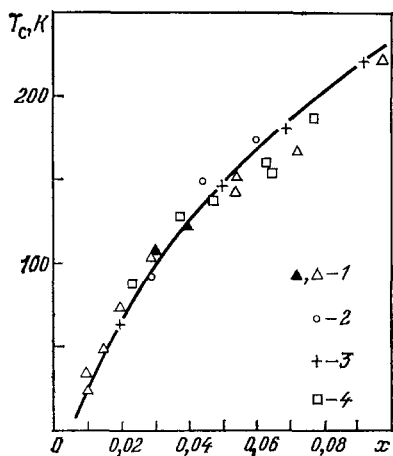


Рис. 17. Зависимость температуры сегнетоэлектрического фазового перехода от концентрации Ge в $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ⁹⁰, полученная различными методами.

1 — электропроводность, 2 — диэлектрические измерения, 3 — рассеяние рентгеновских лучей, 4 — поглощение ультразвука

частота мягкой моды имеет конечное значение, что характерно для фазовых переходов типа порядок — беспорядок.

Несовместимо с представлениями о дипольном стекле и обнаруженное в⁸⁷ аномальное возрастание нелинейного диэлектрического отклика в некотором интервале температур при увеличении внешнего электрического поля, как видно из рис. 16 (в случае дипольного стекла аномалии сглаживаются в электрическом поле). В то же время, как было показано в⁸⁷, характер диэлектрических аномалий полностью согласуется с предположением, что реализуется сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода, а выше T_c происходит изменение знака коэффициента диэлектрической нелинейности b_1 *). На признаки перехода первого рода указывают и более ранние эксперименты⁸⁴. Акустические аномалии, обнаруженные в^{88, 48}, также свидетельствуют в пользу сегнетоэлектрического упорядочения.

Таким образом, резюмируя этот краткий обзор экспериментальной ситуации в $KTaO_3 : Li$, можно сказать, что даже без детального теоретического анализа сильно поляризуемых кристаллов с не-

особенностей физических свойств центральными ионами, который частично будет проведен в следующей

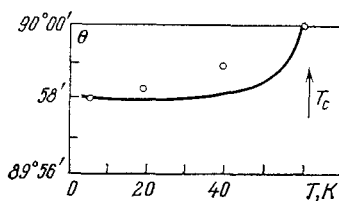
*) Коэффициент в члене $(1/4) b_1 P^4$ в свободной энергии кристалла.

главе, видно существенное отличие в характере кооперативного поведения сильно и слабо поляризуемых кристаллов, указывающее на реализацию в сильно поляризуемом кристалле сегнетоэлектрического фазового перехода.

Индукцированный нецентральными ионами сегнетоэлектрический фазовый переход наблюдается и в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$. Чистый PbTe , так же как KTaO_3 , является виртуальным сегнетоэлектриком и характеризуется аномально большими значениями диэлектрической проницаемости. При введении Ge

Рис. 18. Температурная зависимость угла ромбоэдрического искажения решетки ниже T_c в $\text{Pb}_{0.98}\text{Ge}_{0.02}\text{Te}^{89}$.

Сплошная кривая рассчитана в ⁶⁰



наблюдается фазовый переход в фазу ромбоэдрической симметрии с возникновением спонтанной поляризации вдоль $[111]$. Этот фазовый переход был впервые зафиксирован в ⁸⁹ методом рассеяния рентгеновских лучей еще до обнаружения нецентральности Ge. Впоследствии особенности физических свойств $\text{PbTe} : \text{Ge}$ вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода были изучены различными методами, включая измерения электросопротивления и поглощения звука ⁹⁰, диэлектрической восприимчивости ⁹¹, теплоемкости ^{61, 62}. Полученная из этих данных концентрационная зависимость температуры фазового перехода показана на рис. 17. На рис. 18 приведена измеренная в ⁸⁹ температурная зависимость угла ромбоэдрического искажения решетки.

На то, что за возникновение фазового перехода в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ действительно ответственна нецентральность Ge, указывает целый ряд необычных свойств этого смешанного кристалла по сравнению, например, с подобным по структуре соединением $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, в котором причиной фазового перехода является электрон-фононное взаимодействие ⁹⁰. Так, в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ очень резко увеличивается температура фазового перехода при увеличении концентрации Ge, достигая значений $T_c = 200 \text{ K}$ при $x = 0, 1$; температурная зависимость диэлектрической проницаемости сильно отличается от закона Кюри — Вейсса (рис. 19); без привлечения концепции о нецентральности Ge нельзя объяснить и особенности электросопротивления ⁹⁰. Недавно выполненные эксперименты по влиянию гидростатического давления ⁹², в которых наблюдалось сильное уменьшение температуры фазового перехода и его полное исчезновение при давлении около 4 кбар, также легко объясняются, если учесть обычно имеющее место увеличение частоты туннелирования нецентральных ионов при увеличении давления, связанное с уменьшением величины нецентрального смещения.

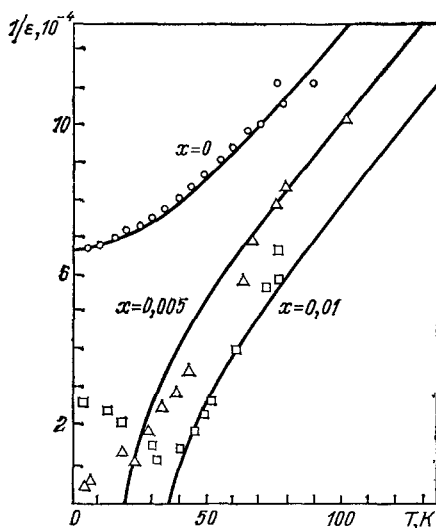


Рис. 19. Температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$.

Сплошные кривые рассчитаны в ⁶⁰

5. АНОМАЛИИ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ ИНДУЦИРОВАННЫМ НЕЦЕНТРАЛЬНЫМИ ИОНАМИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ (ТЕОРИЯ)

Обсудим теперь основные особенности физических свойств кристаллов, в которых нецентральные ионы индуцируют сегнетоэлектрический фазовый переход.

а) Область применимости приближения самосогласованного поля

Вопрос о применимости приближения среднего поля был рассмотрен в ²⁷ путем вычисления критерия Гинзбурга — Леванюка как отношения первой флуктуационной поправки теплоемкости ΔC к скачку теплоемкости C_0 , даваемому приближением среднего поля. Условие малости флуктуаций имеет вид

$$\frac{\Delta C}{C_0} = \frac{Gi}{\sqrt{\tau}} \ll 1, \quad \tau = 1 - \frac{T_c}{T} \frac{\varepsilon_0(T)}{\varepsilon_0(T_c)}, \quad (5.1)$$

где T_c — температура сегнетоэлектрического фазового перехода в приближении среднего поля,

$$kT_c = \frac{4\pi}{3} \frac{d^{*2}n}{\varepsilon_0}, \quad (5.2)$$

а число Гинзбурга — Леванюка Gi , например, для свободно ориентирующихся диполей равно ²⁷

$$Gi = \frac{1}{20\pi \sqrt{m} n r_c^3}, \quad (5.3)$$

где $m = (1 + \varepsilon_0 T \partial \varepsilon_0^{-1} / \partial T)$.

Малость числа Gi указывает на то, что при $\sqrt{|\tau|} \gg Gi$ приближенно справедливо описание в терминах самосогласованного поля ⁹³, хотя критерий Гинзбурга — Леванюка и не является универсальным количественным критерием, и, например, при аналогичном расчете флуктуационных поправок к восприимчивости численный коэффициент в формуле (5.3) может оказаться иным. Однако сопоставление с численными методами в пространственно упорядоченных системах со взаимодействием ближайших соседей показывает, что при $Gi \leq 1/6$ ($z = 1/Gi$ есть эффективное число взаимодействующих ближайших соседей) приближение среднего поля вносит ошибку в определение температуры фазового перехода, не превышающую 30%. Поэтому можно предполагать, что при $Gi \lesssim 1/6$, т. е., как следует из (5.3), при $n r_c^3 \gtrsim 10^{-1}$, приближение среднего поля примерно с той же точностью будет справедливо и в рассматриваемой нами системе. Этот вывод согласуется и с изложенными в гл. 3 результатами рассмотрения низкотемпературной области. Так, из рис. 7 видно, что приближение среднего поля, соответствующее при $T = 0$ условию $\bar{l} \approx 1$ (параллельная ориентация всех дипольных моментов), реализуется приблизительно при $n r_c^3 \gtrsim 10^{-1}$.

Подобная же оценка области применимости теории среднего поля получена в ⁹⁴ из анализа высокотемпературного поведения диэлектрической восприимчивости. Для этого был проведен расчет эффективной поляризуемости диполей χ методом вириального разложения аналогично (2.5). С точностью до второго вириального коэффициента

$$\chi = n\chi_0 \left(1 - \frac{B (d^{*2}/\varepsilon_0 k T r_c^3)}{T} + \frac{4\pi}{9} \frac{n d^{*2}}{\varepsilon_0 k T} \right). \quad (5.4)$$

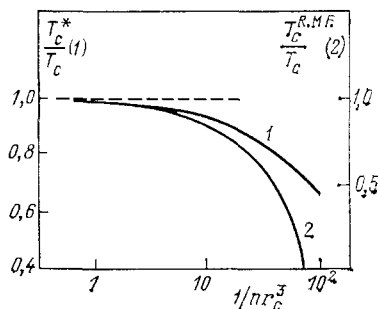
Функция $B(d^{*2} kTr_c^3 \epsilon_0)$ рассчитана численно⁹⁴ и имеет следующие асимптотические представления:

$$B\left(\frac{d^{*2}}{\epsilon_0 kTr_c^3}\right) = \frac{nd^{*2}}{k\epsilon_0} \times \begin{cases} -\frac{8\pi}{9}, & \frac{d^{*2}}{\epsilon_0 kTr_c^3} \ll 1, \\ 0,26, & \frac{d^{*2}}{\epsilon_0 kTr_c^3} \gg 1. \end{cases} \quad (5.5a)$$

Выражение (5.5б) соответствует пределу слабополяризуемых кристаллов с обычным законом дипольного взаимодействия (2.4). Противоположный же предел (5.5а) реализуется при больших значениях r_c и адекватен приближению среднего самосогласованного поля.

Обратим внимание, что поляризуемость (5.4) связана с откликом системы диполей на среднее макроскопическое поле, а не на локальное поле, как

Рис. 20. Зависимость T_c^* и температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в приближении случайного молекулярного поля — T_c^{RMF} от параметра nr_c^3 (T_c — температура фазового перехода в приближении среднего поля, определяемая выражением (5.2))



предполагалось при выводе (2.4). При таком определении (из-за которого в (5.4), в отличие от (2.4), появилось дополнительно последнее слагаемое) связь χ с $\Delta\epsilon$ имеет обычный вид $\Delta\epsilon = 4\pi\chi$, и нет необходимости обращаться к уравнению Клаузиуса — Моссоти.

Выражение (5.4) может быть использовано для оценки характеристической температуры T_c^* , ниже которой виртуальные ряды расходятся. Температура T_c^* определяется из условия равенства единицы суммы второго и третьего слагаемых в скобках (5.4), и ее значения приведены на рис. 20. Видно, что заметные отклонения T_c^* от теории среднего поля, когда $T_c^* = T_c$, начинаются только при $nr_c^3 \lesssim 10^{-1}$ *). Заметим также, что так как в области применимости теории среднего поля температура T_c^* равна температуре сегнетоэлектрического фазового перехода, то можно надеяться, что качественное соответствие между T_c^* и истинной температурой перехода сохранится и вне области применимости приближения среднего поля, по крайней мере при малом отклонении T_c^* от T_c . В этом случае приведенная на рис. 20 зависимость T_c^* от nr_c^3 должна качественно верно отражать влияние пространственных флуктуаций частиц на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода. На это указывает также и представленный на том же рисунке результат расчета температуры фазового перехода, выполненный в приближении случайного молекулярного поля.

При вычислении T_c^{RMF} учитывалось, что, поскольку вблизи температуры фазового перехода величина среднего дипольного момента исчезающе мала, для вычисления функции $f(E)$ справедлива та же аппроксимация, которая использована в²⁷ при оценке $n_{ст}$. Отличие только в записи теплового среднего значения дипольного момента, который должен учитывать конечность температуры.

) Условие $B(T_c^) = 0$ дает независимую оценку критической концентрации $n_{ст}r_c^3 \approx 10^{-2.94}$, согласующуюся с рассмотрением в низкотемпературной области.

б) Температура фазового перехода
и статическая восприимчивость

Далее будем предполагать, что условие (5.1) применимости теории среднего поля (и приближения хаотических фаз для флуктуаций) выполняется. При этом температура фазового перехода определяется выражением (5.2), однако необходимо учесть, что в сильно поляризуемых кристаллах ϵ_0 обычно является функцией температуры, и поэтому явная зависимость T_c от параметров может быть получена только при известной связи между ϵ_0 и T . Например, аппроксимируя $\epsilon_0(T)$ кюри-вейссовским законом $\epsilon_0(T) = C/(T - T_0)$, из (5.2) получаем

$$T_c = \frac{1}{2} \left(T_0 + \sqrt{T_0^2 + \frac{16\pi\gamma^2 d^2 C n}{27k}} \right). \quad (5.6)$$

Из (5.6) видно, что присутствие переориентирующихся дипольных примесей увеличивает температуру фазового перехода T_0 чистого кристалла. Этот факт в рамках иной модели впервые обсуждался в ⁹⁵ *), причем в ответе учитывались только члены, линейные по n . Из (5.6), однако, следует, что если в чистом веществе фазовый переход отсутствует, т. е. $T_0 \approx 0$, то T_c является не линейной функцией концентрации, а пропорциональна \sqrt{n} .

Формула (5.2) легко обобщается ^{55, 60} на случай, когда существенны эффекты туннелирования нецентральных ионов. В этом случае T_c определяется из уравнения

$$\frac{4\pi}{3} \frac{d^{*2}}{\epsilon_0} n \frac{1}{\Delta} \operatorname{th} \frac{\Delta}{kT_c} = 1. \quad (5.7)$$

Поскольку эффекты туннелирования препятствуют реализации сегнетоэлектрического фазового перехода, они являются дополнительной причиной появления критической концентрации. Для определения критической концентрации из-за туннелирования нужно в (5.7) положить $T_c = 0$. Это дает

$$n_{cr} = \left(\frac{3\Delta \cdot \epsilon_0}{4\pi d^{*2}} \right)_{T=0}. \quad (5.8)$$

При $\Delta/k > 1$ К величина критической концентрации из-за туннелирования обычно превышает ее значения, связанные с влиянием пространственных флуктуаций, которые обсуждались в гл. 3.

В приближении среднего поля статическая диэлектрическая проницаемость (при $\Delta \rightarrow 0$, $T \rightarrow T_c$) имеет вид

$$\epsilon^{-1}(T) = \epsilon_0^{-1}(T) - \frac{T_c}{T} \epsilon_0^{-1}(T_c), \quad (5.9)$$

который из-за зависимости ϵ_0 от температуры, вообще говоря, отличается от закона Кюри — Вейсса.

Несколько более сложный вид $\epsilon(T)$, учитывающий эффекты туннелирования, приведен в ⁶⁰.

*) Хотя рассмотрение ⁹⁵ относилось к случаю недипольных примесей вблизи сегнетоэлектрических структурных фазовых переходов, в области применимости приближения среднего поля (т. е. при достаточно больших значениях nr_c^3) дипольная природа примесей не существенна, так как, согласно (5.2), температура фазового перехода вообще не зависит от анизотропных «дипольных» слагаемых в гамильтониане взаимодействия примесей (3.4), а определяется лишь ориентейн-перниковской частью взаимодействия $\sim \exp(-r/r_c)$, являющейся универсальной для любых примесей в мягких решетках.

в) Эффекты ангармонизма решетки.
Спонтанная поляризация

В гамильтониане (3.2) не учтены нелинейные по поляризации члены

$$\mathcal{H}_{\text{anh}} = \int d\mathbf{r} \left(\frac{b_1}{4} \sum_{\alpha} P_{\alpha}^4 + \frac{b_2}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} P_{\alpha}^2 P_{\beta}^2 \right), \quad (5.10)$$

которые в мягких высоко поляризуемых решетках из-за малости ω_0 могут быть существенными. В ⁹⁶ в квазигармоническом приближении показано, что при $T \gg T_c$ ангармонизм можно приближенно учесть путем перенормировки диэлектрической проницаемости решетки ϵ_0 на величину ϵ_l , удовлетворяющую вблизи T_c уравнению

$$\left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_l} \right)^{3/2} - \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_l} \right)^{1/2} = \Lambda, \quad \Lambda \propto \frac{bnd^2\epsilon_0^3}{r_c^3}, \quad b = b_1 + \frac{2}{3} b_2. \quad (5.11)$$

В случае медленно переориентирующихся диполей ($\nu \ll \omega_0$) величина ϵ_l имеет наглядный физический смысл — это перенормированная диполями диэлектрическая проницаемость решетки на частотах $\omega \gg \nu$. Таким образом, при $\nu \ll \omega_0$ уравнение (5.11) отражает воздействие на решетку квазистатических дипольных полей, которые из-за эффектов ангармонизма повышают частоту мягкой моды кристалла с примесями $\Omega \propto 1/\sqrt{\epsilon_l}$ по сравнению с частотой мягкой моды чистого кристалла $\omega_0 \propto 1/\sqrt{\epsilon_0}$. Это приводит, в частности, к ослаблению концентрационной зависимости температуры фазового перехода. Так, при $\Lambda \gg 1$ $T_c \propto n^{1/3}$, в отличие от корневой зависимости (5.6) ⁹⁶.

Значительно более сильное влияние эффекты ангармонизма решетки оказывают при $T \ll T_c$ (где ϵ_0^{-1} сильно уменьшается); они определяют, в частности, величину индуцированной примесями спонтанной поляризации, которая, например, при $d \parallel [100]$ удовлетворяет уравнению ⁹⁷

$$\frac{4\pi}{\epsilon_0} P_{\alpha} + b_1 P_{\alpha}^3 + b_2 P_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} P_{\beta}^2 = \frac{4\pi\gamma d n}{3} \frac{\text{sh}(4\pi\gamma d P_{\alpha}/3kT)}{\sum_{\alpha'} \text{ch}(4\pi\gamma d P_{\alpha'}/3kT)}. \quad (5.12)$$

Решение уравнения (5.12) показывает, что при $T \ll T_c$, в отличие от ситуации при обычных фазовых переходах, направление доменов практически не зависит от соотношения между коэффициентами b_1 и b_2 и совпадает с направлениями возможных ориентаций диполей. Ситуация, однако, может быть иной в температурном интервале $T \lesssim T_c$, где справедливо разложение правой части уравнения (5.12) в ряд по P . Поэтому при понижении температуры возможно изменение направления спонтанной поляризации.

Характерной особенностью обладает и зависимость поляризации насыщения от концентрации диполей. Из (5.12) видно, что при малых концентрациях эта зависимость близка к линейной, а затем отклоняется от линейной к зависимости $\sqrt[3]{n}$.

г) Род фазового перехода

Учет у нецентрального иона только электрического дипольного момента приводит к выводу о реализации сегнетоэлектрического фазового перехода второго рода. В ⁹⁸ было показано, что род перехода может измениться, если нецентральный ион достаточно сильно взаимодействует с упругими деформациями, т. е. обладает и значительным упругим моментом. В этом случае возможно одновременное взаимодействие нецентрального иона с поляризацией и с деформацией решетки, которое приводит к появлению в свободной энергии кристалла дополнительного температурно зависящего

электрострикционного слагаемого с константой электрострикции

$$\Delta q \propto \frac{gnd^2}{(kT)^2}; \quad (5.13)$$

g — константа взаимодействия нецентрального иона с упругими деформациями. Так как электрострикционные взаимодействия всегда уменьшают ангармонические константы b_1 и b_2 , а Δq увеличивается при понижении температуры, возможна ситуация, когда при $T = T_1 > T_c$ коэффициент b_1 обратится в нуль и станет меньше нуля при $T < T_1$. В этом случае фазовый переход будет проявлять черты перехода первого рода с температурно зависящими константами ангармонизма.

д) Динамическая восприимчивость

Если движение диполя определяется тепловыми переориентациями между различными положениями равновесия, то можно считать, что их одночастичная функция распределения ρ_i удовлетворяет кинетическому уравнению

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\nu(\rho_i - \rho_i^{eq}), \quad (5.14)$$

описывающему релаксацию диполей к квазиравновесному больцмановскому распределению

$$\rho_i^{eq} = \exp\left(-\frac{4\pi\gamma d_i \mathbf{P}(r_i)}{3kT}\right) \left[\text{Sp} \exp\left(-\frac{4\pi\gamma d_i \mathbf{P}(r_i)}{3kT}\right) \right]^{-1} \quad (5.15)$$

при каждом мгновенном значении $\mathbf{P}(r, t)$. Такая аппроксимация, аналогичная вводимой в динамической модели Изинга⁹⁹, справедлива вблизи температуры фазового перехода, когда флуктуации $\mathbf{P}(r, t)$ критически замедляются.

Частотно зависящая диэлектрическая проницаемость, определенная в⁹⁷ с учетом (3.2), (5.10), (5.17), имеет вид

$$\epsilon_{\alpha\alpha}(\omega) = \frac{\epsilon_0 \omega_0^2}{\Omega_\alpha^2 - \omega^2 - [\nu \delta_\alpha^2 / (i\omega + \nu)]}; \quad (5.16)$$

Ω_α — частота мягкой моды в кристалле с примесями (в низкотемпературной фазе Ω_α расщепляется и принимает два значения), $\delta_\alpha^2 \propto \langle d_\alpha^2 \rangle - \langle d_\alpha \rangle^2$, где угловые скобки означают взятие теплового среднего.

Выражение (5.16) соответствует восприимчивости демпфированного осциллятора с памятью, который часто используется как феноменологическая модель мягкой моды при интерпретации экспериментальных данных^{75, 100}. В нашем случае память возникает в результате того, что при высоких частотах диполи не успевают переориентироваться в быстро изменяющемся локальном поле. При $\omega_0 \gg \nu$ спектр флуктуаций $I(\omega) \propto \omega^{-1} \epsilon''(\omega)$ содержит пик на нулевой частоте, ширина которого Γ приближенно равна

$$\Gamma = \nu\tau. \quad (5.17)$$

Появление такого центрального пика в системах с переориентирующимися примесями впервые обсуждалось в⁹⁵.

Отметим также, что, поскольку при $\omega_0 \gg \nu$ поляризация кристалла адиабатически следует за значениями дипольного момента, рассматриваемый фазовый переход является переходом типа порядок — беспорядок.

е) Локальные флуктуации. Проявление в ЭПР и ЯМР

Для анализа флуктуационных эффектов необходимо знать корреляционную функцию флуктуаций поляризации $\langle \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \mathbf{P} \rangle_{q\omega}$. Согласно (3.3)

$$\langle \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \mathbf{P} \rangle_{q\omega} \propto \hat{K}_q \hat{S}_{q\omega} \hat{K}_{-q}, \quad (5.17')$$

где \hat{K}_q — фурье-компоненты матрицы $\hat{K}(\mathbf{r})$ (3.4), а $\hat{S}_{q\omega}$ — динамический структурный фактор, описывающий корреляции между ориентациями

различных диполей:

$$\hat{S}_{q\omega} = n \langle d_i^*(t) d_i^* \rangle_{\omega} + n^2 \langle d_i^*(t) d_j^* \rangle_{q\omega}. \quad (5.18)$$

В ⁹⁶ расчет $S_{q\omega}$ проведен в приближении хаотических фаз по аналогии с рассмотрением динамической модели Изинга.

Обсудим вначале спектр статических флуктуаций. Согласно ⁹⁶ при $T \gg T_c$

$$\langle P_{\alpha}(r) P_{\beta} \rangle_q = \frac{e_0}{4\pi} \frac{kT_c}{V} \frac{\delta_{\alpha\beta} - (q_{\alpha} q_{\beta} / q^2)}{\tau + r_c^2 q^2} \frac{1}{1 + r_c^2 q^2}. \quad (5.19)$$

Характерной особенностью (5.19) по сравнению с ситуацией при обычных фазовых переходах является наличие дополнительного множителя $(1 + r_c^2 q^2)^{-1}$. Появление этого множителя приводит к быстрому затуханию коррелятора (5.19) уже при волновых векторах $q \gg r_c^{-1}$, т. е. фурье-компоненты флуктуаций с $q \gg r_c^{-1}$ оказываются эффективно обрезанными, и поэтому спектр флуктуаций сильно сглажен, так как в мягких решетках $r_c > a$.

Такое сглаживание не влияет на поведение предельно длинноволновых критических фурье-компонент флуктуаций, однако изменяет величину среднеквадратичной локальной флуктуации $\langle P_{\alpha} P_{\beta} \rangle$, так как при этом увеличивается относительный вклад в $\langle P_{\alpha} P_{\beta} \rangle$ критических фурье-компонент.

Поскольку среднеквадратичное значение локальных флуктуаций может быть непосредственно измерено по уширению линий электронного парамагнитного резонанса, остановимся несколько подробнее на особенностях уширения вблизи T_c .

Вблизи T_c из-за критического замедления флуктуаций уширение является квазистатическим, однако, в отличие от рассмотрения в гл. 4, п. б), где вклад уширения различных диполей предполагался независимым, вблизи T_c необходимо учитывать эффекты дипольных корреляций, обусловленные взаимодействием (3.5). В этом случае использованный в ⁷⁴ метод статистической теории формы линии неприменим, однако ситуация упрощается благодаря тому, что вблизи T_c форму линии в области применимости использованного при выводе (5.19) приближения хаотических фаз можно приближенно считать гауссовой.

Поэтому ширина линии δ определяется вторым моментом M_2 ($\delta \approx \approx 2,36 \sqrt{M_2}$), который, согласно (4.2), пропорционален среднеквадратичной локальной флуктуации:

$$M_2 \propto \langle P^2 \rangle, \quad (5.20)$$

или, с учетом (5.19),

$$M_2(T) \propto M_2(T_c) \frac{1}{1 + \sqrt{\tau}}. \quad (5.21)$$

Появление такой температурной зависимости ширины линии вблизи T_c как раз и отражает возрастание вклада длинноволновых фурье-компонент флуктуаций, носящих критический характер.

При $T > T_c$ могут стать существенными временные флуктуации поляризации, приводящие к зависимости $\Delta\omega$ в формуле (4.2) от времени. В предельном случае быстрых флуктуаций происходит динамическое сужение статического контура, приводящее к лоренцевой форме линии с шириной

$$\lambda = \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \Delta\omega(t) \Delta\omega \rangle \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle P(t) P \rangle. \quad (5.22)$$

Согласно ⁹⁶

$$\lambda \propto M_2 \frac{1}{v \sqrt{\tau}}. \quad (5.23)$$

Из (5.23) видно, что режим динамического сужения реализуется действительно не слишком близко к T_c , так как должно выполняться условие $\lambda \ll \sqrt{M_2}$.

Из (5.23) видно также, что измерение ширины линии ЭПР в области динамического сужения позволяет определить частоту ν и тем самым, с учетом (5.17), ширину центрального пика Γ ¹⁰¹.

В⁹⁶ проведен также расчет скорости ядерной спин-решеточной релаксации нецентральных ионов, обусловленной модуляцией переориентации ионов внутрикристаллических полей. Скорость релаксации W пропорциональна корреляционной функции квадрата локальной флуктуации $\langle P^2(t) P^2 \rangle_{\omega_z}$ (ω_z — резонансная частота) и обладает вблизи T_c слабой логарифмической критической особенностью

$$W \propto -\frac{1}{48\pi^3 n^2 r_c^6 \nu} \ln \tau. \quad (5.24)$$

ж) Сравнение с экспериментом

Сопоставим, наконец, следствия теории с обсуждавшимися в гл. 4 экспериментальными данными в $K_{1-x}Li_xTaO_3$ и $Pb_{1-x}Ge_xTe$. Прежде всего заметим, что так как в эксперименте значения концентрации нецентральных ионов были достаточно велики — $x > 1\%$, а $r_c \approx (2-3)a$, то выполняется необходимое для возможности применения приближения среднего поля условие $nr_c^3 \gtrsim 10^{-1}$.

Остановимся вначале на $KTaO_3 : Li$. Формула (5.6) хорошо описывает наблюдаемую в эксперименте концентрационную зависимость температуры фазового перехода (см. рис. 14), близкую к зависимости $T_c \propto \sqrt{x}$; в рамках уравнения (5.12) находит качественное объяснение концентрационная и температурная (см. рис. 13) зависимости остаточной поляризации, если ее отождествить со спонтанной поляризацией в монокристаллическом образце; теория объясняет также эффект расщепления частоты мягкой моды ниже T_c и ее конечное значение при $T = T_c$, указывающее на переход типа порядок — беспорядок.

Учет взаимодействия нецентральных ионов с упругими деформациями позволил понять причину того, что фазовый переход проявляет черты перехода первого рода с температурно зависящими константами ангармонизма, и вскрыл природу необычного поведения нелинейного диэлектрического отклика.

В свете изложенного становится понятным и отсутствие аномалий скорости спин-решеточной релаксации ядер Li , так как из формулы (5.24) следует⁹⁶, что нельзя ожидать заметного проявления критических аномалий скорости релаксации в экспериментально достигнутом в⁴⁴ интервале температур вблизи T_c . Это в свое время не было понято авторами эксперимента.

Пока что не совсем ясна природа дополнительной низкочастотной дисперсии диэлектрической проницаемости и природа мелких хаотически ориентированных доменов. Возможно, эти два явления обязаны наличию пар близко расположенных диполей Li^+ ²⁷. Такие близко расположенные диполи создают для переориентации друг друга дополнительный потенциальный барьер и поэтому обладают аномально длинными временами релаксации, приводящими к низкочастотной дисперсии диэлектрической проницаемости в высокотемпературной фазе. При понижении температуры, когда времена релаксации еще более удлиняются, близко расположенные пары выступают как статические дефекты, которые, согласно¹⁰², и должны фиксировать случайные направления доменов.

В⁶⁰ теория индуцированного нецентральными ионами сегнетоэлектрического фазового перехода была применена для объяснения некоторых свойств $Pb_{1-x}Ge_xTe$. Было показано, что можно достигнуть хорошего согла-

сия с экспериментом при описании концентрационной зависимости температуры фазового перехода, температурной зависимости диэлектрической проницаемости, температурной зависимости угла тетраэдрического искажения решетки (см. рис. 17—19).

Таким образом, теория индуцированного нецентральными ионами сегнетоэлектрического фазового перехода в целом хорошо описывает наблюдаемые физические свойства $\text{KTaO}_3 : \text{Li}$ и $\text{PbTe} : \text{Ge}$.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы постарались показать, что кристаллы с нецентральными ионами являются весьма перспективными объектами для изучения кооперативных явлений в неупорядоченных системах дипольных частиц. Главной особенностью таких систем является вполне определенный вид потенциала взаимодействия, что позволило теории достигнуть определенного качественного успеха.

Некоторые выводы, касающиеся поведения систем с нецентральными ионами, по-видимому, будут полезны при изучении явлений в магнитных спиновых стеклах и в структурных стеклах¹⁰³, где ситуация сильно осложняется наличием взаимодействий различного типа. В спиновых стеклах до сих пор, в частности, не удается сделать однозначные выводы о роли магнитных диполь-дипольных взаимодействий¹⁰⁴.

Особый интерес представляют исследования сильно поляризуемых кристаллов с нецентральными ионами, в которых при низких температурах должен существовать концентрационный фазовый переход дипольное стекло — сегнетоэлектрик. Ясно, что вблизи критической концентрации система будет обладать аномальными свойствами, отличными от свойств «классического» дипольного стекла и от свойств упорядоченного сегнетоэлектрика.

Однако к настоящему времени и в теории, и в эксперименте сделаны лишь первые шаги и достаточно подробный анализ был выполнен только в области применимости приближения среднего поля.

Кроме того, до сих пор не найдены объекты, в которых концентрационный фазовый переход можно было бы осуществить экспериментально путем непрерывного увеличения концентрации диполей. В $\text{KTaO}_3 : \text{Li}$ этому препятствует необходимость использования низких температур (меньших 30 К), где из-за большой высоты барьера тепловое движение полностью заморожено даже для изолированных друг от друга ионов Li. В $\text{PbTe} : \text{Ge}$ препятствующим фактором является большая частота туннелирования, из-за которой при уменьшении концентрации Ge диполь-дипольное взаимодействие вообще не проявляется.

Поэтому представляется весьма желательным экспериментальные исследования с целенаправленным поиском новых нецентральных ионов в сильно поляризуемых кристаллах.

В заключение авторы выражают признательность В. Л. Гинзбургу за стимулирующий интерес к теме настоящего обзора, а также А. П. Леванюку за полезные замечания.

Институт проблем материаловедения
АН УССР

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kan zig W., Hart H. R., Roberts S. — Phys. Rev. Lett., 1964, v. 13, p. 543.
2. Peressini P. P., Herrison I. P., Pohl R. O. — Phys. Rev., 1969, v. 180, p. 926.
3. Fiory U. T. — Ibidem, 1970, v. 4, p. 614.
4. Zernic W. — Ibidem, Ser. A, 1965, v. 139, p. 1010.
5. Zernic W. — Ibidem, 1967, v. 158, p. 562.
6. Klein M. W. — Ibidem., 1966, v. 131, p. 489.

7. Lawless W. N.—Phys. kondens. Mater., 1966, Bd. 5, S. 100.
8. Lawless W. N.—Phys. Rev. Lett., 1966, v. 17, p. 1048.
9. Вугмейстер Б. Е., Глинчук М. Д.—ЖЭТФ, 1980, т. 70, с. 947.
10. Lombardo G., Pohl R. O.—Phys. Rev. Lett., 1965, v. 15, p. 291.
11. Narayana murti V., Pohl R. O.—Rev. Mod. Phys., 1970, v. 42, p. 201.
12. Дейген М. Ф., Глинчук М. Д.—УФН, 1974, т. 114, с. 296.
13. Barker A. S., Sievers A. J.—Rev. Mod. Phys., 1975, v. 47, p. 51.
14. Bridges F.—Crit. Rev. Sol. State Sci., 1975, v. 5, p. 1.
15. Ропвиллем У. Х., Сабурова Р. В. Параэлектрический резонанс.— М.: Наука, 1982.
16. Potter R. C., Anderson A. C.—Phys. Rev. Ser. B, 1981, v. 24, p. 677.
17. Potter R. C., Anderson A. C.—Ibidem, p. 4826.
18. Kapphan S., Lüti F.—Sol. State Comm., 1968, v. 6, p. 907.
19. Bayer N. E., Sack H. S.—J. Phys. and Chem. Sol., 1968, v. 29, p. 677.
20. Lüti F.—J. Phys. Ser. C, 1967, v. 28, p. 120.
21. Mahan G. D.—Phys. Rev., 1967, v. 153, p. 983.
22. Mahan G. D., Mazo R. M.—Ibidem, 1968, v. 175, p. 1191.
23. Ma S.—Ibidem. Ser. B, 1980, v. 22, p. 4484.
24. Bray A. J., Moore M. A.—J. Phys. Ser. C, 1981, v. 14, p. 2629.
25. Edwards S. W., Anderson P. W.—Ibidem. Ser. F. 1975, v. 5, p. 965.
26. Fischer K. H.—Phys. Stat. Sol. b, 1983, v. 116, p. 358.
27. Вугмейстер Б. Е.—ФТТ, 1984, т. 26, с. 2448.
28. Klein M. W., Held C., Zuroff E.—Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 13, p. 3576.
29. Aharony A.—Sol. State Comm., 1978, v. 28, p. 667.
30. Fischer B., Klein M. W.—Phys. Rev. Lett., 1976, v. 37, p. 756.
31. De Yoreo J. J., Pohl R. O., La Sjaunias J. C., Löhenysen H. V.—Sol. State Comm., 1984, v. 49, p. 7.
32. Thouless D. J., Anderson P. W., Palmer P. A.—Phil. Mag., 1977, v. 35, p. 593.
33. Nakanishi K.—Phys. Rev. Ser. B, 1981, v. 23, p. 3514.
34. Kirkpatrick S., Varma C. M.—Sol. State Comm., 1978, v. 25, p. 821.
35. Binder K.—Zs. Phys. Ser. B, 1982, Bd. 48, S. 319.
36. Yacoby Y., Just S.—Sol. State Comm., 1974, v. 15, p. 715.
37. Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток.— М.: ИЛ, 1958.
38. Глинчук М. Д., Дейген М. Ф., Гейфман И. Н., Круликовский Б. К.—ЖЭТФ, 1978, т. 74, с. 164.
Glinchuk M. D., Deigen M. F., Rozhko V. S.—Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1978, v. 94, p. 63.
39. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников.— М.: Наука, 1979.
40. Prater R. L., Chase L. L., Boatner L. A.—Phys. Rev. Ser. B, 1981, v. 23, p. 5904.
41. Yacoby Y., Holzapfel W. B., Bäuerle D.—Sol. State Comm., 1977, v. 23, p. 947.
42. Höchli U. T., Weibel H. E., Boatner L. A.—Phys. Rev. Lett., 1978, v. 41, p. 1440.
43. Höchli U. T., Weibel H. E., Boatner L. A.—J. Phys. Ser. C. 1979, v. 12, p. L563.
44. Borsa F., Höchli U. T., van der Klink J. J., Rytz D.—Phys. Rev. Lett., 1980, v. 45, p. 1884.
45. Van der Klink J. J., Rytz D., Borsa F., Höchli U. T.—Phys. Rev. Ser. B, 1983, v. 27, p. 89.
46. Van der Klink J. J., Khanna S. N.—Ibidem, 1984, v. 29, p. 2415.
47. Höchli U. T., Weibel H. F., Rehwald W.—J. Phys. Ser. C, 1982, v. 15, p. 6129.
48. Смоленский Г. А., Сотников А. В., Сырников П. П., Юшин Н. К.—Письма ЖЭТФ, 1983, т. 37, с. 30.
49. Вугмейстер Б. Е., Глинчук М. Д., Печеный А. П.—ФТТ, 1984, т. 26, с. 3389.
50. Höchli U. T., Baerisvil D.—J. Phys. Ser. C, 1984, v. 17, p. 311.
51. Höck K. H., Schäfer R., Thomas H.—Zs. Phys. Ser. B, 1979, Bd. 36, S. 151.
52. Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы.— М.: Мир, 1984.
53. Van der Klink J. J., Rytz D.—Phys. Rev. Ser. B, 1983, v. 27, p. 4471.
54. Höchli U. T., Rigamonti A.—J. Phys. Ser. C, 1983, v. 16, p. 6321.
55. Вугмейстер Б. Е., Глинчук М. Д.—ФТТ, 1979, т. 21, с. 1263.
56. Prater R. L., Chase L. L., Boatner L. A.—Phys. Rev. Ser. B, 1981, v. 23, p. 221.
57. Rytz D., Chatelain A., Höchli U. T.—Ibidem, 1983, v. 27, p. 6830.
58. Rytz D., Fortana M. D., Sevoïn J. L., Gervais F.—Ibidem, v. 28, p. 3573.

59. Логачев Ю. А., Мойжес Б. Я. — ФТТ, 1975, т. 17, с. 2209.
60. Katahama S., Murase K. — Sol. State Comm., 1980, v. 36, p. 707.
61. Yaraneri H., Grassie A., Yusheng He., Loram J. W. — J. Phys. Ser. C, 1981, v. 14, p. 441.
62. Yaraneri H., Grassie A., Loram J. W. — In: Proc. of 4th Intern. Conference on Narrow-gap Semiconductors. Linz, 1981/Ed. F. Gornik, H. Heinrich, L. Palmetshofer. — Berlin: Heidelberg; New York; Springer-Verlag, 1982.
63. Dienes G. L., Hatcher R. D., Smoluchowski R., Wilson W. D. — Phys. Rev. Lett., 1966, v. 16, p. 25.
64. Wilson W. D., Hatcher R. D., Dienes G. L., Smoluchowski R. — Phys. Rev., 1967, v. 161, p. 888.
65. Quigley J., Das T. R. — Ibidem, 1967, v. 164, p. 1185; 1969, v. 177, p. 1340; Bull. Am. Phys. Soc., 1972, v. 17, p. 143.
66. Глинчук М. Д., Дейген М. Ф., Кармазин А. А. — ФТТ, 1973, т. 15, с. 2048.
67. Берсукер И. Б. Строение и свойства координационных соединений. — Л.: Химия, 1971.
68. Höck K. H., Thomas H. — Zs. Phys. Ser. B, 1977, Bd. 27, S. 267.
69. Ribeiro G. M., Gonzaga L. V., Chaves A. S., Gazzinelli R., Blinc R., Cevs P., Prelovsek P., Silkin N. I. — Phys. Rev. Ser. B, 1982, v. 25, p. 311.
70. Dalal N. S., Blinc R., Prelovsek P., Reddoch A. H. — Sol. State Comm., 1982, v. 43, p. 887.
71. Кристофель Н. Н. — ФТТ, 1979, т. 21, с. 895.
72. Вугмейстер Б. Е., Глинчук М. Д., Печеный А. П., Круликовский Б. К. — ЖЭТФ, 1982, т. 82, с. 1347.
73. Глинчук М. Д., Грачев В. Г., Дейген М. Ф., Ройцин А. Б., Суслин Л. А. Электрические эффекты в радиоспектроскопии. — М.: Наука, 1981.
74. Вугмейстер Б. Е., Глинчук М. Д., Кармазин А. А., Кондакова Н. В. — ФТТ, 1981, т. 23, с. 1380.
75. Гинзбург В. Л., Леванюк А. П., Собянин А. А. — УФН, 1980, т. 130, с. 615.
76. Folk R., Schwabl F. — Sol. Stat. Comm., 1974, v. 15, p. 947.
77. Reiter G. F., Berlinger W., Müller K. A., Heller P. — Phys. Rev. Ser. B, 1980, v. 21, p. 1.
78. Вугмейстер Б. Е. — ФТТ, 1981, т. 23, с. 2214.
79. Davis T. G. — Phys. Rev. Ser. B, 1972, v. 5, p. 2530.
80. Abel W. R. — Ibidem, 1971, v. 4, p. 2696.
81. Поплавко Ю. М., Бовтун В. П., Гейфман И. Н. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1983, т. 47, с. 648.
82. Гейфман И. Н., Сытников А. А., Коломыйцев В. П., Круликовский Б. К. — ЖЭТФ, 1981, т. 80, с. 2317.
83. Höchli U. T. — Phys. Rev. Lett., 1982, v. 48, p. 1494.
84. Courtens E. — J. Phys. Ser. C, 1981, v. 14, p. L37.
85. Yacoby Y. et al. — Zs. Phys. Ser. B, 1981, Bd. 41, S. 269.
86. Cornaz P., Höchli U. T., Weibel H. F. — Helv. Phys. Acta, 1981, v. 54, p. 226.
87. Yacoby Y., Agranat A., Ohana I. — Sol. State Comm., 1983, v. 45, p. 757.
88. Chase L. L., Lee E., Prater R. L. — Phys. Rev. Ser. B, 1982, p. 2759.
89. Hohnke D. K., Holloway H., Kaiser S. — J. Phys. and Chem. Sol., 1972, v. 33, p. 2053.
90. Такаока С., Мурасе К. — Phys. Rev. Ser. B, 1979, v. 20, p. 2823.
91. Murase K. — Ferroelectrics, 1981, v. 35, p. 67.
92. Suski T., Такаока С., Мурасе К. — Sol. State Comm., 1983, v. 45, p. 259.
93. Паташпский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. — М.: Наука, 1982.
94. Вугмейстер Б. Е., Стефанович В. А. — ФТТ, 1985, т. 27, с. 2034.
95. Halperin B. I., Varma C. M. — Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 17, p. 4030.
96. Вугмейстер Б. Е. — ФТТ, 1984, т. 26, с. 1056; 1985, т. 27, вып. 4, с. 1190.
97. Vugmeister B. E., Glinchuk M. D. — Sol. State Comm., 1983, v. 48, p. 503.
98. Вугмейстер Б. Е. — ФТТ, 1984, т. 26, с. 1881.
99. Suzuki M., Kubo R. — J. Phys. Soc. Japan, 1968, v. 24, p. 51.
100. Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. — М.: Мир, 1975.
101. Вугмейстер Б. Е. — Письма ЖЭТФ, 1982, т. 36, с. 26; Ferroelectrics, 1983, v. 48, p. 3.
102. Imry Y., Ma S. — Phys. Rev. Lett., 1975, v. 35, p. 1399.
103. Courtens E. — Helv. Phys. Acta, 1983, v. 56, p. 705.
104. Kötzler J., Eiselt G. — Phys. Rev. Ser. B, 1982, v. 25, p. 3207.