

СИЛЬНО КОРРЕЛИРОВАННАЯ БИСТАБИЛЬНАЯ ПОДРЕШЕТКА И ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГИСТЕРЕЗИС УПРУГИХ И ТЕПЛОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КРИСТАЛЛОВ

А. П. Сайко, В. Е. Гусаков*

*Институт физики твердого тела и полупроводников
Национальной академии наук Беларуси
220072, Минск, Беларусь*

Поступила в редакцию 30 ноября 1998 г.

Показано, что в кристаллических решетках с базисом кооперативное поведение определенного типа атомов, совершающих оптические длинноволновые колебания в двухминимумном потенциале силового поля остова, может привести к образованию бистабильной подрешетки. В результате взаимодействия метастабильных состояний такой подрешетки с колебательными состояниями матричной решетки упругие и тепловые свойства кристалла приобретают аномальную — гистерезисную — температурную зависимость. Развиваемые представления позволяют дать хорошо согласующуюся с экспериментом качественную трактовку гистерезисного температурного поведения скорости и коэффициента поглощения ультразвуковой волны, теплоемкости и теплопроводности в сверхпроводящих иттриевых и висмутовых купратах.

PACS: 63.20Ry; 74.25Fy; 74.25Ld

1. ВВЕДЕНИЕ

В прецизионных экспериментах по изучению распространения ультразвука в некоторых высокотемпературных сверхпроводниках [1–15] и сегнетоэлектриках (см., например, [16, 17]) был обнаружен температурный гистерезис скорости ультразвуковой волны (а в [4, 8, 17] — температурный гистерезис и коэффициента поглощения последней), охватывающий интервал температур от десятка до сотни кельвинов. Кроме того, в сверхпроводниках в этом же диапазоне температур наблюдалось гистерезисное поведение теплоемкости [18–20] и теплопроводности [21–25]. Обращает на себя внимание наличие большого интервала температурного гистерезиса и одновременно отсутствие заметной релаксации измеряемых параметров в области гистерезиса (некоторые образцы выдерживались при фиксированной температуре несколько часов). Хотя до сих пор нет единого мнения относительно природы наблюдаемых аномалий, очевидно, что они так или иначе должны быть связаны с метастабильными состояниями кристаллической решетки. Отсутствие релаксационных процессов может свидетельствовать, например, о том, что метастабильные состояния сформированы в условиях сильной корреляции решеточных степеней свободы, так как в противном случае локальные флуктуации энергии привели бы к быстрому разрушению метастабильных состояний.

* E-mail: ifttdpanb@iftt.basnet.minsk.by

Ниже мы покажем, что аномальное — гистерезисное — поведение упругих и тепловых характеристик таких соединений может быть связано с наличием в них ангармонически нестабильной сильно коррелированной подрешетки, совершающей оптические длинноволновые колебания в силовом поле матричной решетки.

2. МОДЕЛЬ СИЛЬНО КОРРЕЛИРОВАННОЙ БИСТАБИЛЬНОЙ ПОДРЕШЕТКИ

2.1. Независимые и сильно коррелированные частицы в двухминимумном потенциале кристалла. Бистабильная подрешетка

В кристаллической решетке с многоатомным базисом рассмотрим подрешетку, образованную из ионов одного сорта. Пусть каждый ион совершает колебания в двухъямном асимметричном потенциале (рис. 1), ориентированном, например, вдоль одной из кристаллографических осей. В отсутствие упорядочивающего дальнего действия ионы можно считать практически независимыми друг от друга. В этом случае помимо внутриямных колебаний при $\Theta \ll U$ (где $\Theta = k_B T$ — температура, выраженная в энергетических единицах, U — высота потенциального барьера) ионы, благодаря тепловым флуктуациям, способны совершать и более медленные движения — перескоки через потенциальный барьер из одного устойчивого положения в другое с вероятностью $\propto \exp(-U/\Theta)$. При достаточно высоких температурах ($\Theta \geq U/2$) реализуются пролетные траектории, т. е. колебания ионов происходят над барьером [26, 27].

В реальных условиях между смещениями ионов в кристалле всегда существует корреляция. Коррелированность относительных смещений ионов подрешетки может быть настолько сильной, что станет возможным кооперативный эффект, когда смещение одного иона будет вызывать аналогичные смещения соседних, т. е. сформируется когерентный ансамбль, ведущий себя как единое целое. Такая ситуация особенно вероятна в сильно поляризованных системах. В этом случае изменение какого-нибудь внешнего параметра, например температуры, приведет к согласованному сдвигу атомов рассматриваемой подрешетки. Кооперативное поведение ионов коррелированной подрешетки

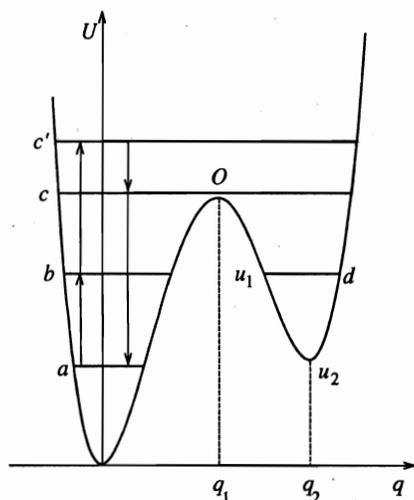


Рис. 1. Схематическое представление потенциала и динамики переходов для сильно коррелированной бистабильной подрешетки

делает ее неподатливой по отношению к флуктуациям, так как «бомбардируемая» квантами резервуара (в частности, фононами матричной решетки) она воспринимает возмущения как единое целое. Такая неподатливость или жесткость подрешетки, препятствующая независимому поведению отдельных ионов, простирается на длинах порядка длины когерентности и означает, что переход отдельно взятого иона от внутриямной к надбарьерной динамике не может произойти до тех пор, пока к таковой не перейдет весь когерентный объем, так как вероятность флуктуационного преодоления барьера одновременно всем коррелированным ансамблем, состоящим из n частиц, пропорциональна $\exp(-nU/\Theta)$ (здесь U имеет смысл потенциала всей подрешетки, отнесенного к одной частице); поэтому уже для $n \sim 10$ активационные переходы через барьер коррелированного ансамбля, а следовательно, и каждой из составляющих его частиц, будут маловероятны даже при температурах $\Theta \sim U/2$.

Таким образом, при нагревании сильно коррелированная подрешетка будет эволюционировать от колебаний в глобальном минимуме к надбарьерным колебаниям с почти исключенной более медленной составляющей движения — перескоками из глобального минимума в локальный и обратно. Конечно, в сильно коррелированной подрешетке двухъямный потенциал ионов за счет перенормировок будет отличаться от «затравочного», присущего независимым частицам, поэтому более правильным будет говорить о двухъямном потенциале для всей когерентной подрешетки, отнесенном к одной частице, причем ее флуктуационные переходы через барьер, как видим, можно не учитывать.

2.2. Модельный гамильтониан и вывод основных соотношений

Для детального рассмотрения динамики такой подрешетки, состоящей из N частиц, запишем ее гамильтониан H_I . Не усложняя описание второстепенными деталями, предположим, что длина когерентности простирается на всю подрешетку, т. е. она представляет собой единый когерентный ансамбль, тогда

$$H_I = NH_{anh}, \tag{1}$$

где H_{anh} — приведенный (отнесенный к одному иону) гамильтониан сильно коррелированной решетки. Представим его в виде ангармонического осциллятора в двухминимумном потенциале с асимметричными ямами, формируемом силовым полем матричной решетки:

$$H_{anh} = \frac{p^2}{2m} + \frac{\alpha}{2} q^2 - \frac{\beta}{3} q^3 + \frac{\gamma}{4} q^4, \tag{2}$$

где m — масса, а q и p — координата и канонически-сопряженный импульс иона вдоль выделенного направления, задаваемого, например, одной из кристаллографических осей.

Тепловое поведение подрешетки рассмотрим в приближении самосогласованных фононов [28]. Для этого введем ее среднестатистическое смещение $\langle q \rangle$, динамическое смещение $\delta q(t) = q(t) - \langle q \rangle$ и дисперсию $\sigma \equiv \langle (q - \langle q \rangle)^2 \rangle$; тогда, воспользовавшись соотношениями $\langle (\delta q)^{2n} \rangle = (2n - 1) \dots 3\sigma^n$, $\langle (\delta q)^{2n+1} \rangle = 0$ (n — целое), справедливыми в принятом приближении, найдем

$$\langle H_{anh} \rangle = \frac{\alpha}{2} \langle q \rangle^2 - \frac{\beta}{3} \langle q \rangle^3 + \frac{\gamma}{4} \langle q \rangle^4 + m\Omega^2 \sigma - \frac{3}{4} \gamma \sigma^2, \tag{3}$$

$$\Omega^2 \equiv [\alpha - 2\beta\langle q \rangle + 3\gamma(\sigma + \langle q \rangle^2)] / m. \quad (4)$$

Здесь Ω — эффективная частота, характеризующая подрешетку. Дисперсию σ можно найти с помощью флуктуационно-диссипационной теоремы:

$$\sigma = \frac{1}{2m\Omega} \operatorname{cth} \frac{\Omega}{2\Theta} \quad (5)$$

(постоянную Планка \hbar везде полагаем равной единице), а связь между σ и $\langle q \rangle$ устанавливается из условия стабильности подрешетки $\langle \partial H_{anh} / \partial (\delta q) \rangle = 0$:

$$(\beta - 3\gamma\langle q \rangle)\sigma = \alpha\langle q \rangle - \beta\langle q \rangle^2 + \gamma\langle q \rangle^3. \quad (6)$$

Свободная энергия F , знание которой необходимо для полного статистико-термодинамического описания системы, определяется с помощью вариационного принципа Боголюбова:

$$F \leq F_0 - \langle H_{anh} - H_0 \rangle_0 = \frac{\alpha}{2}\langle q \rangle^2 - \frac{\beta}{3}\langle q \rangle^3 + \frac{\gamma}{4}\langle q \rangle^4 + \Theta \ln \left[2 \operatorname{sh} \left(\frac{\Omega}{2\Theta} \right) \right] - \frac{3}{4}\gamma\sigma^2, \quad (7)$$

где F_0 — свободная энергия, соответствующая гамильтониану псевдогармонического приближения

$$H_0 = \frac{\alpha}{2}\langle q \rangle^2 - \frac{\beta}{3}\langle q \rangle^3 + \frac{\gamma}{4}\langle q \rangle^4 + \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2}\Omega^2(\delta q)^2. \quad (8)$$

Замкнутая система соотношений (3)–(8) позволяет верно, по крайней мере на качественном уровне, описать тепловое поведение рассматриваемой модели бистабильной подрешетки.

2.3. Особенности температурного поведения динамических и статистических характеристик бистабильной подрешетки

Результаты численных расчетов по формулам (4)–(7) представлены на рис. 2, 3.

На рис. 2а представлена зависимость среднего смещения $\langle q \rangle$ подрешетки от температуры. Решение 1, расположенное ниже асимптоты (штриховая линия) и имеющее вид гистерезисной кривой, описывает переход подрешетки из глобального минимума (см. рис. 1) на пролетные траектории (надбарьерные колебания) при отогреве системы от абсолютного нуля; в пределе высоких температур $\langle q \rangle$ приближается к своему асимптотическому значению $\langle q \rangle_{as} = \beta/3\gamma$. Над асимптотой лежит решение 2, которое связано с возможным пребыванием подрешетки во втором, локальном, минимуме при низких температурах. Однако вероятность заселения локального минимума крайне мала, так как тепловые флуктуации, стремящиеся перевести в него подрешетку из глобального минимума, подавлены благодаря сильной коррелированности движений атомов в подрешетке (см. разд. 2.1). Поэтому вклад этого решения (см. также рис. 2б, в), который был бы эффективным для случая независимых частиц, в дальнейшем учитываться (и изображаться на графиках, кроме рис. 3 и 5) не будет.

Гистерезисное поведение среднего смещения $\langle q \rangle$, дисперсии смещения σ и эффективной частоты Ω подрешетки (рис. 2) объясняется характером температурной зависимости свободной энергии F , приходящейся на одну частицу (рис. 3). Свободной энергии подрешетки в левом глобальном минимуме (кривая 1) соответствуют «низкотемпературные» ветви, а свободной энергии надбарьерных колебаний (кривая 2) — «высокотемпературные» ветви гистерезисных зависимостей на рис. 2; кривая 3 на рис. 3

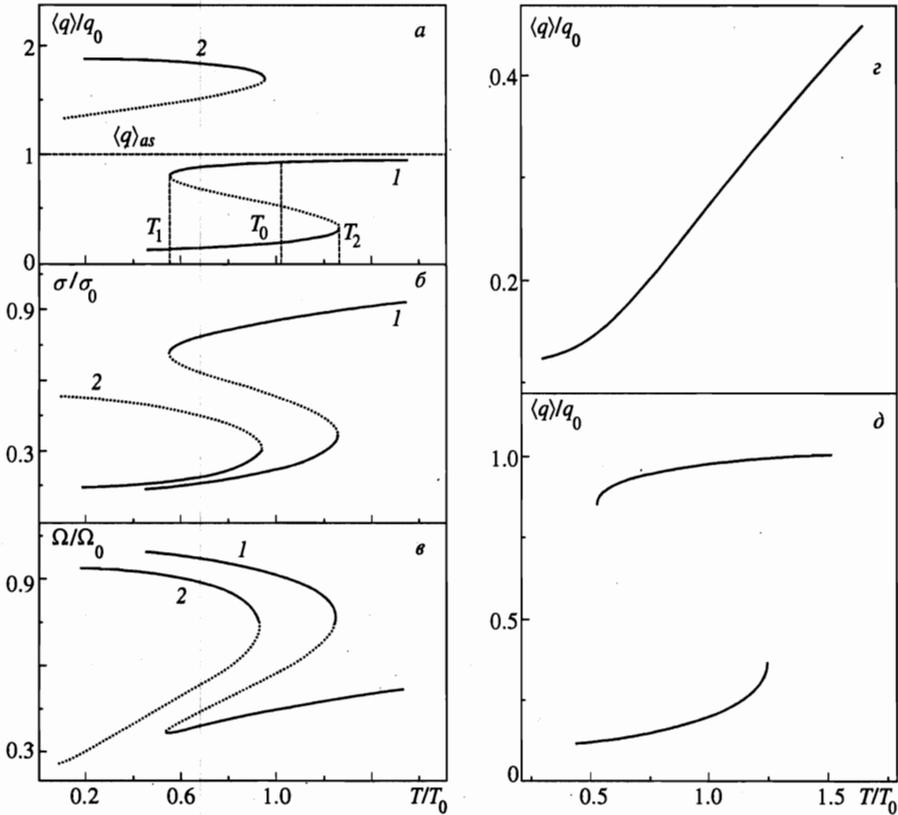


Рис. 2. Температурные зависимости среднестатистического смещения $\langle q \rangle$ (а), дисперсии σ (б), эффективной частоты Ω (в) бистабильной подрешетки. ε — Среднестатистическое смещение $\langle q \rangle$ для ангармонического осциллятора, рассчитанное методом молекулярной динамики с учетом флуктуаций кинетической энергии, δ — то же для случая, когда флуктуации кинетической энергии уменьшены в 100 раз; $q_0 = \langle q \rangle_{as}$, $\sigma_0 = \sigma(q_0)$, $\Omega_0 = \Omega(q_0, \sigma_0)$. Параметры бистабильного потенциала: $u_1 = 0.03$ эВ, $q_1 = 0.073$ Å, $q_2 = 0.14$ Å, $T_0 = 173$ К. Кривые 1, 2 описывают движение подрешетки соответственно в глобальном и локальном минимумах потенциала. Точечные кривые — неустойчивые решения

описывает неустойчивые состояния; кривая 4 соответствует решениям, относящимся к положению подрешетки в локальном минимуме.

В точке T_0 свободные энергии сравниваются, и при условии установления полного равновесия здесь должен был бы произойти переход подрешетки от внутриямыных колебаний к надбарьерным или наоборот, в зависимости от того, нагревается или охлаждается система. Однако, как видно на рис. 3 (а также рис. 2), возможна реализация «перегретых» (в интервале (T_0, T_2)) и «переохлажденных» (в интервале (T_0, T_1)) метастабильных состояний (см. обсуждение ниже). При нагревании подрешетка, достигнув границы метастабильной области в точке T_2 , скачкообразно меняет свою динамику — совершает переход первого рода от внутриямыных колебаний к надбарьерным с уменьшением примерно в два раза их частоты (см. рис. 2 и 3); при охлаждении, зайдя в область метастабильных состояний и приблизившись к ее границе в точке T_1 , подре-

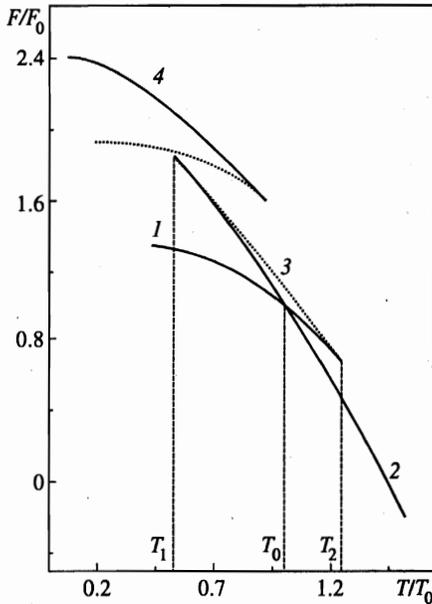


Рис. 3. Температурные зависимости свободной энергии бистабильной подрешетки: 1, 4 — для состояний в глобальном и локальном минимумах; 2 — для надбарьерных состояний; 3 — неустойчивое решение; $u_1 = 0.03$ эВ, $q_1 = 0.073$ Å, $q_2 = 0.14$ Å, $T_0 = 173$ К

шетка прекращает надбарьерное движение и «сваливается» обратно в более глубокий минимум потенциала, восстановив при этом частоту своих колебаний. Область гистерезиса $\Delta T = T_2 - T_1$ в первую очередь зависит от глубины локального минимума: при ее уменьшении величина ΔT сокращается и в критической точке T_c обращается в нуль; в этой точке первые и вторые производные от $\langle q \rangle$, σ и Ω по T равны бесконечности, что соответствует переходу второго рода.

Таким образом, при пересечении границ (точки T_1 и T_2) метастабильных областей, а также в точке T_0 равенства свободных энергий и в критической точке T_c происходит смена состояний коррелированной — упорядоченной — подрешетки, т. е. совершаются переходы типа порядок—порядок первого или второго родов.

Интересно, что результаты молекулярно-динамического моделирования данной задачи полностью согласуются с нашим рассмотрением ее в рамках приближения самоогласованных фононов. Молекулярно-динамический расчет показывает (рис. 2), что, когда эффективны флуктуационные перескоки через барьер (случай независимых частиц), уже при относительно невысоких температурах в соответствии с фактором Больцмана $\exp(-U/\Theta)$ возможно заселение второго, локального, минимума, и мы имеем монотонную зависимость (рис. 2г) смещения, а следовательно, и других параметров — дисперсии смещения и эффективной частоты колебаний системы — от температуры. При уменьшении вероятности флуктуационных переходов, вследствие реализации коррелированного состояния в подрешетке, температурная зависимость смещения и других параметров приобретает гистерезисный вид (рис. 2д).

2.4. Качественная трактовка гистерезисного поведения бистабильной подрешетки с сильной корреляцией частиц

Гистерезисное поведение сильно коррелированной подрешетки в асимметричном двухминимумном потенциале легко понять и из качественных физических соображений с позиций классической статистической физики.

Ввиду нарушенной симметрии подрешетка при низких температурах находится в левом, глобальном, минимуме. При нагревании траектории колебаний (поведение системы рассматривается с использованием классической статистической физики) ионов коррелированной подрешетки постепенно поднимаются к самой вершине O (рис. 1) потенциального барьера, благодаря тому что флуктуации в когерентном ансамбле, как обсуждалось выше, подавлены. Находясь на траектории b , подрешетка (а значит, и каждый ион) при дальнейшем увеличении температуры могла бы, на первый взгляд, или перейти на ближайшую пролетную траекторию c , уменьшив свою скорость движения (так как увеличивается расстояние между точками остановки), или же оказаться в правой яме. Однако оба варианта невозможны по следующим причинам. Оказавшись, например, на траектории c , лежащей непосредственно над барьером, и, следовательно, уменьшив свою кинетическую энергию, подрешетка приобрела бы более низкую температуру (так как в классическом пределе температура равна средней кинетической энергии), что нарушило бы условие изотермичности (подрешетка находится в контакте с термостатом); поэтому в действительности подрешетка окажется на траектории, лежащей более высоко, например на траектории c' , начиная с которой она будет подниматься все выше по мере повышения температуры. Подрешетка также не может перейти с траектории b в левой яме на траекторию d в правой яме, так как ей пришлось бы уменьшить свою среднюю кинетическую энергию, т. е. температуру. Рассмотрим теперь обратный путь системы при охлаждении. С понижением температуры термостата подрешетка постепенно опускается на все более низкие траектории вплоть до траектории c , на которой ее средняя кинетическая энергия K_c , т. е. температура T_c , будет значительно меньше, чем таковая ($K_{c'}$ или $T_{c'}$) при выходе из левой ямы на пролетные траектории. Дальнейшее понижение температуры заставит подрешетку «свалиться» на одну из низколежащих траекторий левой ямы (в силу нарушенной симметрии), скажем, на траекторию a , без изменения средней кинетической энергии, т. е. K_a будет равняться K_c , или $T_a = T_c$. Таким образом, размер области гистерезиса будет равен $K_{c'} - K_c = K_b - K_a$, или, что то же самое, $T_{c'} - T_c = T_b - T_a$.

3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БИСТАБИЛЬНОЙ ПОДРЕШЕТКИ С МАТРИЧНОЙ РЕШЕТКОЙ

3.1. Полный решеточный гамильтониан

Взаимодействие ангармонических колебаний бистабильной подрешетки с фоновыми возбуждениями матричной решетки может привести к экспериментально наблюдаемым эффектам. Так, например, рассеяние бегущих акустических мод матричной решетки на возмущениях, обусловленных колебательным движением бистабильной подрешетки в двухминимумном потенциале, повлечет за собой возникновение особенностей как в вещественной, так и в мнимой частях ренормированных частот этих мод, что должно проявиться в эксперименте, в частности, в виде соответствующего аномального поведения упругих и тепловых характеристик кристалла, таких как скорость (упругий модуль) и затухание ультразвука, коэффициент теплопроводности и др. Таким образом, для изучения этих вопросов необходимо более подробно рассмотреть взаимодействие колебательных степеней свободы матрицы и бистабильной подрешетки.

Полный решеточный гамильтониан H , нормированный на число атомов в биста-

бильной подрешетке, представим в виде

$$H = H_h + H_{anh} + H_{int}. \tag{9}$$

Первое слагаемое H_h в этом выражении моделирует фононный гамильтониан матрицы и выбирается в виде гамильтониана совокупности гармонических осцилляторов с параметрами, нормированными на эмпирические значения решеточных констант кристалла:

$$H_h = \sum_k \left(\frac{p_k^2}{2\mu_k} + \frac{\mu_k \omega_k^2}{2} x_k^2 \right), \tag{10}$$

где x_k, p_k, μ_k и ω_k — соответственно смещение, импульс, масса и частота k -го осциллятора (моды). Слагаемое H_{anh} — гамильтониан, описывающий бистабильную подрешетку; он определен в (2). Последнее слагаемое в (9), H_{int} , учитывает связь решеточных осцилляторов с бистабильной подрешеткой; оно выбрано в виде суммы кубического и квартетного членов взаимодействия:

$$H_{int} = H_{int}^{(3)} + H_{int}^{(4)}, \tag{11}$$

$$H_{int}^{(3)} = q^2 \sum_k \lambda_k x_k, \quad H_{int}^{(4)} = q^2 \sum_{k,k'} \lambda_{kk'} x_k x_{k'}, \tag{12}$$

где λ_k и $\lambda_{kk'}$ — коэффициенты связи.

3.2. Вывод уравнения Дайсона для фононной функции Грина

Для нахождения ренормированных частот матричной решетки и соответствующих коэффициентов затухания воспользуемся методом уравнений движения для двухвременных запаздывающих функций Грина [29]:

$$\begin{aligned} \langle\langle x_k(t); x_{k'}(t') \rangle\rangle &= -i\theta(t-t') \langle [x_k(t), x_{k'}(t')] \rangle = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \exp[-i\omega(t-t')] \langle\langle x_k | x_{k'} \rangle\rangle_{\omega}, \end{aligned} \tag{13}$$

где $\langle\langle \dots \rangle\rangle$ означает операцию квантостатистического усреднения, $[\dots, \dots]$ — коммутатор, $\theta(\tau)$ — ступенчатая функция Хевисайда. Дифференцируя функцию Грина (13) по t , а затем по t' , как это описано в [28], приходим к тройке связанных уравнений для фурье-образов гриновских функций:

$$\begin{aligned} \sum_{k''} [\mu_k(\omega^2 - \omega_k^2) \delta_{kk''} - 2(\sigma + \langle q \rangle^2) \lambda_{kk''}] \langle\langle x_{k''} | x_{k'} \rangle\rangle_{\omega} = \\ = \delta_{kk'} + \sum_{k''} 2\lambda_{kk''} \cdot i\tau \langle\langle Q x_{k''} | x_{k'} \rangle\rangle_{\omega} + \lambda_k \langle\langle Q | x_{k'} \rangle\rangle_{\omega}, \end{aligned} \tag{14}$$

$$\begin{aligned} \sum_{k_1} [\mu_{k'}(\omega^2 - \omega_{k'}^2) \delta_{k'k_1} - 2(\sigma + \langle q \rangle^2) \lambda_{k'k_1}] \langle\langle Q | x_{k_1} \rangle\rangle_{\omega} = \\ = \sum_{k_1} 2\lambda_{k'k_1} \langle\langle Q | Q x_{k_1} \rangle\rangle_{\omega}^{i\tau} + \lambda_{k'} \langle\langle Q | Q \rangle\rangle_{\omega}, \end{aligned} \tag{15}$$

$$\begin{aligned} \sum_{k_1} [\mu_{k'}(\omega^2 - \omega_{k'}^2)\delta_{kk_1} - 2(\sigma + \langle q \rangle^2)\lambda_{k'k_1}] \cdot {}^{ir}\langle\langle Qx_{k''} | x_{k_1} \rangle\rangle_\omega = \\ = \sum_{k_1} 2\lambda_{k'k_1} \cdot {}^{ir}\langle\langle Qx_{k''} | Qx_{k_1} \rangle\rangle_\omega + \lambda_{k'} \cdot {}^{ir}\langle\langle Qx_{k''} | Q \rangle\rangle_\omega, \end{aligned} \quad (16)$$

$$Q \equiv 2\langle q \rangle \delta q + (\delta q)^2. \quad (17)$$

Индекс *ir* указывает на то, что соответствующая функция Грина неприводима, т. е. ее нельзя свести к функциям более низкого порядка с помощью процедуры расщепления произведения одновременных операторов [28].

Определим функцию Грина низшего приближения:

$$\sum_{k''} [\mu_{k'}(\omega^2 - \omega_k^2)\delta_{kk''} - 2\lambda_{kk''}(\sigma + \langle q \rangle^2)] \langle\langle x_{k''} | x_{k'} \rangle\rangle_\omega^{(0)} = \delta_{kk'}. \quad (18)$$

Тогда уравнения (14)–(16) перепишутся в виде

$$\begin{aligned} \langle\langle x_k | x_{k'} \rangle\rangle_\omega = \langle\langle x_k | x_{k'} \rangle\rangle_\omega^{(0)} + \sum_{k'', k_1} 2\lambda_{k''k_1} \langle\langle x_k | x_{k''} \rangle\rangle_\omega^{(0)} \cdot {}^{ir}\langle\langle Qx_{k_1} | x_{k'} \rangle\rangle_\omega + \\ + \sum_{k''} \lambda_{k''} \langle\langle x_k | x_{k''} \rangle\rangle_\omega^{(0)} \cdot \langle\langle Q | x_{k'} \rangle\rangle_\omega, \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \langle\langle Q | x_{k'} \rangle\rangle_\omega = \sum_{k''} \lambda_{k''} \langle\langle Q | Q \rangle\rangle_\omega \cdot \langle\langle x_{k''} | x_{k'} \rangle\rangle_\omega^{(0)} + \\ + \sum_{k'', k_1} 2\lambda_{k_1 k''} \langle\langle Q | Qx_{k_1} \rangle\rangle_\omega^{ir} \cdot \langle\langle x_{k''} | x_{k'} \rangle\rangle_\omega^{(0)}, \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} {}^{ir}\langle\langle Qx_{k_1} | x_{k'} \rangle\rangle_\omega = \sum_{k''} \lambda_{k''} \cdot {}^{ir}\langle\langle Qx_{k_1} | Q \rangle\rangle_\omega \cdot \langle\langle x_{k''} | x_{k'} \rangle\rangle_\omega^{(0)} + \\ + \sum_{k'', k_0} 2\lambda_{k_0 k''} \cdot {}^{ir}\langle\langle Qx_{k_1} | Qx_{k_0} \rangle\rangle_\omega^{ir} \cdot \langle\langle x_{k''} | x_{k'} \rangle\rangle_\omega^{(0)}, \end{aligned} \quad (21)$$

откуда имеем

$$\begin{aligned} \langle\langle x_k | x_k \rangle\rangle_\omega = \langle\langle x_k | x_k \rangle\rangle_\omega^{(0)} + \sum_{k', k''} \lambda_{k'k''} \langle\langle x_k | x_{k'} \rangle\rangle_\omega^{(0)} \cdot \langle\langle Q | Q \rangle\rangle_\omega \cdot \langle\langle x_{k''} | x_k \rangle\rangle_\omega^{(0)} + \\ + \sum_{k', k'', k_0, k_1} 4\lambda_{k'k''} \lambda_{k_0, k_1} \langle\langle x_k | x_{k'} \rangle\rangle_\omega^{(0)} \cdot {}^{ir}\langle\langle Qx_{k''} | Qx_{k_0} \rangle\rangle_\omega^{ir} \cdot \langle\langle x_{k_1} | x_k \rangle\rangle_\omega^{(0)} + \\ + \sum_{k', k'', k_1} 2\lambda_{k'k''} \lambda_{k_1} \langle\langle x_k | x_{k'} \rangle\rangle_\omega^{(0)} \cdot {}^{ir}\langle\langle Qx_{k''} | Q \rangle\rangle_\omega \cdot \langle\langle x_{k_1} | x_k \rangle\rangle_\omega^{(0)} + \\ + \sum_{k', k'', k_1} 2\lambda_{k_1 k''} \lambda_{k'} \langle\langle x_k | x_{k'} \rangle\rangle_\omega^{(0)} \cdot \langle\langle Q | Qx_{k_1} \rangle\rangle_\omega^{ir} \cdot \langle\langle x_{k''} | x_k \rangle\rangle_\omega^{(0)}. \end{aligned} \quad (22)$$

Два последних — «интерференционных» — члена в (22), содержащие функции Грина ${}^{ir}\langle\langle Qx_k | Q \rangle\rangle$ и $\langle\langle Q | Qx_k \rangle\rangle^{ir}$, имеют порядок малости по взаимодействию H_{int} более высокий, чем второй, поэтому могут быть отброшены. Пренебрежем также вкладом недиагональных компонент функций Грина низшего приближения, приняв $\langle\langle x_k | x_{k'} \rangle\rangle_\omega^{(0)} = \delta_{kk'} \langle\langle x_k | x_k \rangle\rangle_\omega^{(0)}$, и перепишем уравнение (22) в виде уравнения Дайсона:

$$\langle\langle x_k | x_k \rangle\rangle_\omega^{-1} = (\langle\langle x_k | x_k \rangle\rangle_\omega^{(0)})^{-1} - M_k(\omega), \quad (23)$$

где собственно-энергетическая часть имеет вид

$$M_k(\omega) = \lambda_k^2 \langle\langle Q|Q \rangle\rangle_\omega + \sum_{k', k''} 4\lambda_{kk'} \lambda_{k''k} \cdot {}^{ir} \langle\langle Qx_{k'} | Qx_{k''} \rangle\rangle_\omega, \quad (24)$$

где (напомним, что оператор Q определяется формулой (17))

$$\langle\langle Q|Q \rangle\rangle_\omega = 4\langle q \rangle^2 \langle\langle \delta q | \delta q \rangle\rangle_\omega + \langle\langle (\delta q)^2 | (\delta q)^2 \rangle\rangle_\omega + 2\langle q \rangle (\langle\langle \delta q | (\delta q)^2 \rangle\rangle_\omega + \langle\langle (\delta q)^2 | \delta q \rangle\rangle_\omega), \quad (25)$$

$${}^{ir} \langle\langle Qx_k | Qx_{k'} \rangle\rangle_\omega = 4\langle q \rangle^2 \langle\langle \delta q x_k | \delta q x_{k'} \rangle\rangle_\omega + {}^{ir} \langle\langle (\delta q)^2 x_k | (\delta q)^2 x_{k'} \rangle\rangle_\omega + 2\langle q \rangle (\langle\langle \delta q x_k | (\delta q)^2 x_{k'} \rangle\rangle_\omega + {}^{ir} \langle\langle (\delta q)^2 x_k | \delta q x_{k'} \rangle\rangle_\omega). \quad (26)$$

3.3. Приближенное вычисление собственно-энергетической части

Функции Грина более высокого порядка, которые входят в $M_k(\omega)$ (см. (25), (26)), удобно выразить через корреляционные функции с помощью спектральной теоремы [29]; например, для одной из них имеем

$${}^{ir} \langle\langle (\delta q)^2 x_k | (\delta q)^2 x_{k'} \rangle\rangle_\omega = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\omega - \omega'} \left[\exp\left(\frac{\omega'}{\Theta}\right) + 1 \right] \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega't) \times \\ \times ({}^{ir} [(\delta q(t))^2 x_k(t)] [(\delta q(t'))^2 x_{k'}(t')]^{ir}). \quad (27)$$

Корреляционную функцию в (27) можно расцепить, образовав парные двухвременные средние (одновременные средние, согласно определению операции ir , равны нулю):

$$\langle ({}^{ir} [(\delta q(t))^2 x_k(t)] [(\delta q(t'))^2 x_{k'}(t')]^{ir}) \rangle \approx 2\delta_{kk'} \langle (\delta q(t)\delta q(t'))^2 \cdot \langle x_k(t)x_{k'}(t') \rangle \rangle, \quad (28)$$

где множитель 2 отражает возможность двух вариантов спаривания операторов δq , взятых в моменты времени t и t' . По аналогии с диаграммной техникой можно считать, что аппроксимация (28) отвечает пренебрежению вершинными поправками в процессах взаимодействия фононов матрицы с колебаниями бистабильной подрешетки. Одночастичные корреляторы в (28) с помощью спектральной теоремы представим через соответствующие гриновские функции; получим

$${}^{ir} \langle\langle (\delta q)^2 x_k | (\delta q)^2 x_{k'} \rangle\rangle_\omega \approx 2\delta_{kk'} \int \int \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3}{\omega - (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3)} \times \\ \times \frac{[\exp(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3)/\Theta] - 1}{[\exp(\omega_1/\Theta) - 1] [\exp(\omega_2/\Theta) - 1] [\exp(\omega_3/\Theta) - 1]} \left[-\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle\langle \delta q | \delta q \rangle\rangle_{\omega_1 + i\epsilon} \right] \times \\ \times \left[-\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle\langle \delta q | \delta q \rangle\rangle_{\omega_2 + i\epsilon} \right] \left[-\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle\langle x_k | x_{k'} \rangle\rangle_{\omega_3 + i\epsilon} \right]. \quad (29)$$

Аналогичным образом следует поступить и с оставшимися функциями Грина в выражении для $M_k(\omega)$, причем некоторые из них, а именно заключенные в круглые скобки

в выражениях (25), (26), обратятся в нуль в силу аппроксимаций типа (28). Далее, при вычислении (29), можно пренебречь собственно-энергетическими частями одночастичных гриновских функций, записав их в низшем приближении:

$$\langle\langle \delta q | \delta q \rangle\rangle_{\omega} \rightarrow \langle\langle \delta q | \delta q \rangle\rangle_{\omega}^{(0)} = [m(\omega^2 - \Omega^2)]^{-1}, \quad (30)$$

где $\langle\langle \delta q | \delta q \rangle\rangle_{\omega}^{(0)}$ — функция Грина, соответствующая гамильтониану H_0 (8),

$$\langle\langle x_k | x_k \rangle\rangle_{\omega} \rightarrow \langle\langle x_k | x_k \rangle\rangle_{\omega}^{(0)} = [\mu_k(\omega^2 - \omega_k^2) - 2\lambda_{kk}(\sigma + \langle q \rangle^2)]^{-1}, \quad (31)$$

что позволяет в явном виде рассчитать точную функцию Грина $\langle\langle x_k | x_k \rangle\rangle_{\omega}$ на основе соотношения (23).

3.4. Определение сдвига и затухания частот решеточных мод

Ренормированные частоты решеточных мод ε_k и их затухания Γ_k определяются из уравнения

$$(\langle\langle x_k | x_k \rangle\rangle_{\omega}^{(0)})^{-1} - \text{Re } M_k(\tilde{\omega}_k + i\varepsilon) + i \text{Im } M_k(\tilde{\omega}_k + i\varepsilon) = 0, \quad (32)$$

где $\tilde{\omega}_k$ — полюс функции Грина $\langle\langle x_k | x_k \rangle\rangle_{\omega}^{(0)}$:

$$\tilde{\omega}_k \approx \omega_k + \frac{\lambda_{kk}}{\mu_k \omega_k} (\sigma + \langle q \rangle^2). \quad (33)$$

Из (32) имеем

$$\varepsilon_k \approx \tilde{\omega}_k + \frac{1}{2\mu_k \tilde{\omega}_k} \text{Re } M_k(\tilde{\omega}_k + i\varepsilon), \quad (34)$$

$$\Gamma_k \approx -\frac{1}{2\mu_k \tilde{\omega}_k} \text{Im } M_k(\tilde{\omega}_k + i\varepsilon). \quad (35)$$

Для дальнейшего рассмотрения нам достаточно определить вклады в ренормированные частоты ε_k и их константы затухания Γ_k кубического $H_{int}^{(3)}$ и квартетного $H_{int}^{(4)}$ взаимодействий в первых неисчезающих порядках: первом по $H_{int}^{(4)}$ и втором по $H_{int}^{(3)}$ для ε_k и втором по $H_{int}^{(4)}$ для Γ_k .

Поступая с первым членом в выражении для собственно-энергетической части (24) так же, как это проделано в соотношении (29), с заменой точных одночастичных функций Грина их низшими приближениями (30), (31) получаем вклад в $M_k(\omega)$ кубического взаимодействия во втором порядке:

$$M_k^{(3)}(\tilde{\omega}_k) = 4\lambda_k^2 \left[\frac{\langle q \rangle^2}{m(\tilde{\omega}_k^2 - \Omega^2)} + \frac{\sigma}{m(\tilde{\omega}_k^2 - 4\Omega^2)} \right], \quad (36)$$

$$\varepsilon_k \equiv \omega_k + \Delta_k = \tilde{\omega}_k + \frac{1}{2\mu_k \tilde{\omega}_k} M_k^{(3)}(\tilde{\omega}_k). \quad (37)$$

Аналогичным образом находим выражение для второго члена в (24), обусловленного квартетным взаимодействием:

$$M_k^{(4)}(\tilde{\omega}_k) = \frac{2}{m\Omega\mu_k\omega_k\tilde{\omega}_k} \sum_{k'} \lambda_{kk'}^2 \omega_{k'} \left\{ 4\langle q \rangle^2 \left[\frac{(\Omega - \tilde{\omega}_{k'}) [n(\tilde{\omega}_{k'}) - n(\Omega)]}{\tilde{\omega}_k^2 - (\Omega - \tilde{\omega}_{k'})^2} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{(\Omega + \tilde{\omega}_{k'}) [1 + n(\tilde{\omega}_{k'}) + n(\Omega)]}{\tilde{\omega}_k^2 - (\Omega + \tilde{\omega}_{k'})^2} \right] + \frac{(2\Omega - \tilde{\omega}_{k'}) [n(\Omega) + 1]^2 n(\tilde{\omega}_{k'}) - n^2(\Omega) [n(\tilde{\omega}_{k'}) + 1]}{m\Omega \tilde{\omega}_k^2 - (2\Omega - \tilde{\omega}_{k'})^2} + \right. \\ \left. + \frac{(2\Omega + \tilde{\omega}_{k'}) [n(\Omega) + 1]^2 [n(\tilde{\omega}_{k'}) + 1] - n^2(\Omega) n(\tilde{\omega}_{k'})}{m\Omega \tilde{\omega}_k^2 - (2\Omega + \tilde{\omega}_{k'})^2} + \frac{2\tilde{\omega}_{k'} n(\Omega) [n(\Omega) + 1]}{m\Omega \tilde{\omega}_k^2 - \tilde{\omega}_{k'}^2} \right\}, \quad (38)$$

где $n(x) = [\exp(x/\Theta) - 1]^{-1}$.

Коэффициенты затухания Γ_k , которые выражаются через $\text{Im } M_k^{(4)}(\tilde{\omega}_k + i\varepsilon)$, обусловлены процессами рождения (уничтожения) одного или двух колебательных квантов бистабильной подрешетки при одновременном поглощении (испускании) двух квантов матричной решетки, а также процессами упругого рассеяния квантов матричной решетки без изменения колебательного состояния бистабильной подрешетки. На основании (35), (38) имеем

$$\Gamma_k = \frac{\pi}{2\mu_k\tilde{\omega}_k m\Omega} \sum_{k'} \frac{\lambda_{kk'}^2}{\mu_{k'}\tilde{\omega}_{k'}} \left\{ 4\langle q \rangle^2 [n(\tilde{\omega}_{k'}) - n(\Omega)] [\delta(\tilde{\omega}_{k'} + \tilde{\omega}_k - \Omega) - \right. \\ \left. - \delta(\tilde{\omega}_{k'} - \tilde{\omega}_k - \Omega)] + [1 + n(\tilde{\omega}_{k'}) + n(\Omega)] [\delta(\tilde{\omega}_{k'} - \tilde{\omega}_k + \Omega) - \delta(\tilde{\omega}_{k'} + \tilde{\omega}_k + \Omega)] + \right. \\ \left. + \frac{1}{m\Omega} [(n(\Omega) + 1)^2 n(\tilde{\omega}_{k'}) - n^2(\Omega) (n(\tilde{\omega}_{k'}) + 1)] [\delta(\tilde{\omega}_{k'} + \tilde{\omega}_k - 2\Omega) - \delta(\tilde{\omega}_{k'} - \tilde{\omega}_k - 2\Omega)] + \right. \\ \left. + \frac{2}{m\Omega} n(\Omega) (n(\Omega) + 1) [\delta(\tilde{\omega}_{k'} - \tilde{\omega}_k) - \delta(\tilde{\omega}_{k'} + \tilde{\omega}_k)] \right\}. \quad (39)$$

Для оценок достаточно рассмотреть одномерную модель решетки в дебаевском приближении. Подставляя выражение для коэффициентов связи в виде

$$\lambda_{kk'} = \frac{\lambda}{M} \sum_{j=1}^M \exp[i(k' + k)r_j] \sqrt{\mu_k \mu_{k'}} \omega_k \omega_{k'} \quad (40)$$

(r_j — радиус-вектор j -го атома матричной решетки, λ — константа, имеющая размерность см^{-2}) в выражение (39), находим, что при $k < k_D/2$ и $\omega_D \approx \Omega$ (k_D и ω_D — дебаевские волновой вектор и частота) исчезающий вклад в затухание дают только упругие процессы:

$$\Gamma_k \approx 4\pi\lambda^2 \left(\frac{\hbar}{2m\Omega} \right)^2 n(\Omega) [n(\Omega) + 1] \omega_k \frac{k}{k_D} \frac{1}{\delta^3}, \quad (41)$$

где $\delta = \tilde{\omega}_k/\omega_k$. Из выражения (41) следует, что на колебания ультразвукового диапазона частот квартетное взаимодействие $H_{int}^{(4)}$ практически не оказывает никакого демпфирующего влияния. Действительно, при разумных значениях параметров ($\lambda = 8 \text{ \AA}^{-2}$, $\Omega = 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $T = 273 \text{ К}$, $\delta = 1$) имеем оценку

$$\frac{\Gamma_k}{\omega_k} \sim 10^{-2} \frac{k}{k_D}, \quad (42)$$

т. е. затухание акустических колебаний становится ощутимым только в области предельных частот ($k \sim k_D$).

3.5. Температурный гистерезис сдвига и затухания частот решеточных мод как результат взаимодействия с бистабильной подрешеткой

Особенности температурного поведения сдвига частоты $\Delta_k(T)$ определяются его зависимостью от характеристик $\langle q \rangle$, σ и Ω , обладающих температурным гистерезисом, а также конкуренцией отрицательного (при $\Omega > \tilde{\omega}_k$) кубического и положительно (для $\lambda_{kk} > 0$) квартетного вкладов. Действительно, например, при охлаждении образца стабильные состояния коррелированной подрешетки становятся метастабильными, и при температуре T_1 она скачкообразно переходит на другую стабильную ветвь (рис. 2, 3), из-за чего соответствующие скачкообразные изменения претерпевают и частотные сдвиги Δ_k акустических мод матрицы (см. формулы (33), (36), (37)), взаимодействующих с подрешеткой (рис. 4). При отогреве подрешетка находится на новой ветви вплоть до некоторой температуры T_2 , после чего она опять скачком возвращается на первоначальную — высокотемпературную — стабильную ветвь, вызывая скачкообразное изменение Δ_k (рис. 4). На рис. 4 представлены зависимости $\Delta_k(T)$, вычисленные по формулам (33), (36), (37) для различных соотношений между величинами конкурирующих взаимодействий третьего (λ_k) и четвертого (λ_{kk}) порядков.

Температурное поведение затухания акустической моды Γ_k для $k \sim k_D$ представлено на рис. 5 (напомним, что здесь мы не учитываем собственную нелинейность матричной решетки, вносящую негистерезисный вклад в затухание, а также иные механизмы затухания). Затухание, наибольшее (высокотемпературная ветвь кривой 1) для рассеяния решеточных мод на возмущениях, вызванных надбарьерными колебаниями бистабильной подрешетки, скачкообразно падает (низкотемпературная ветвь кривой 1), когда последняя резко уменьшает амплитуду своих колебаний, захватываясь в глобальный минимум при охлаждении. Стабильная ветвь кривой 2 — вклад в рассеяние локального минимума бистабильного потенциала. В действительности этот вклад будет меньше, так как он должен быть еще умножен на величину, пропорциональную $\exp(-\Delta F/kT)$,

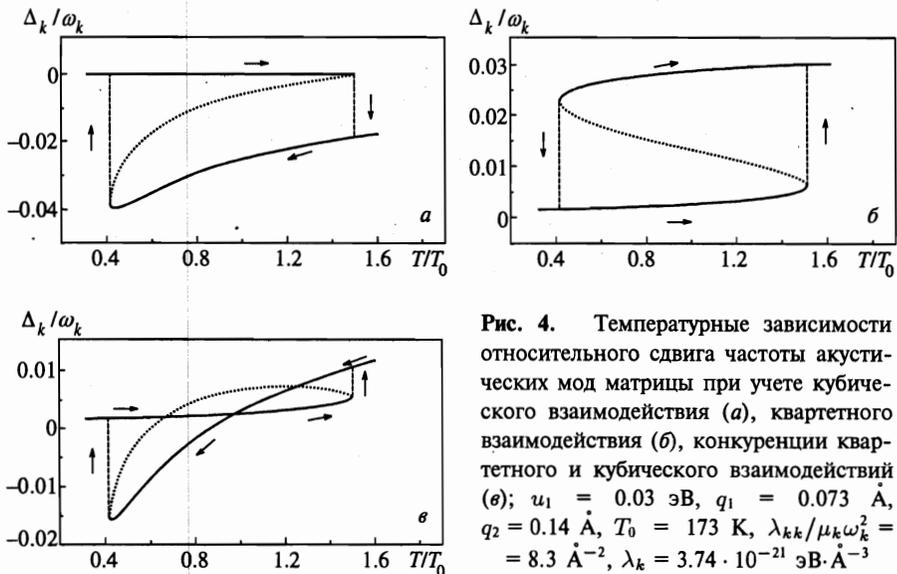


Рис. 4. Температурные зависимости относительного сдвига частоты акустических мод матрицы при учете кубического взаимодействия (а), квартетного взаимодействия (б), конкуренции квартетного и кубического взаимодействий (в); $u_1 = 0.03$ эВ, $q_1 = 0.073$ Å, $q_2 = 0.14$ Å, $T_0 = 173$ К, $\lambda_{kk}/\mu_k \omega_k^2 = 8.3$ Å⁻², $\lambda_k = 3.74 \cdot 10^{-21}$ эВ·Å⁻³

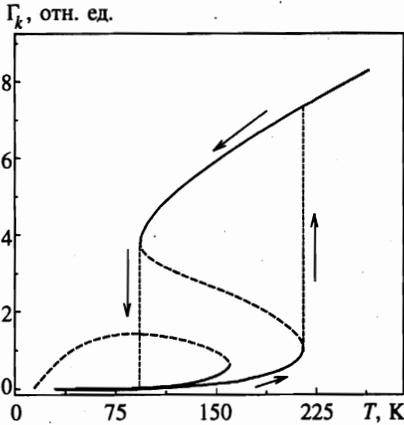


Рис. 5. Температурная зависимость затухания акустических мод матрицы в кристалле с бистабильной подрешеткой; $u_1 = 0.03 \text{ \AA}$, $q_1 = 0.073 \text{ \AA}$, $q_2 = 0.14 \text{ \AA}$, $T_0 = 173 \text{ K}$

где ΔF — разность свободных энергий подрешетки в локальном и глобальном минимумах; поэтому при нагревании системы от абсолютного нуля возрастание затухания идет практически по низкотемпературной ветви кривой 1 и затем скачкообразно увеличивается, переходя на высокотемпературную ветвь и замыкая гистерезисный цикл.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ СУЩЕСТВОВАНИЯ БИСТАБИЛЬНОЙ ПОДРЕШЕТКИ В СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ОКСИДНЫХ КУПРАТАХ

В настоящее время существует большое количество публикаций, указывающих на существенную роль апикального атома кислорода в формировании сверхпроводящих свойств $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ или соединений со структурой, содержащей апикальные атомы. В соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ вдоль кристаллографической оси с каждым апикальным атомом O(4) взаимодействует с двумя ближайшими соседями — атомами Cu(1), Cu(2) ($l_{\text{Cu}(1)} = 1.80\text{--}1.86 \text{ \AA}$; $l_{\text{Cu}(2)} = 2.30\text{--}2.45 \text{ \AA}$ [30, 31]), координация которых по кислороду не одинакова. Характер связи апикального атома существенно изменяется от ковалентного для сверхпроводящего соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ до ионного для несверхпроводящего соединения [32]. Участвуя в переносе дырок из базисных плоскостей в плоскости CuO_2 , апикальный атом проявляет ряд особенностей в температурной зависимости колебательных состояний. Так, рентгеновские исследования [33–35], эксперименты по ионному каналированию [36, 37], рамановская спектроскопия [38–40], нейтронное рассеяние [41] показали, что полная энергия апикального атома O(4) как функция положения вдоль кристаллографического направления с имеет два минимума. Обратим внимание на то, что в монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ обнаружены пиро- и пьезоэлектричество, свидетельствующие о существовании макроскопической поляризованности, направленной вдоль оси с (см., например, [42]). Появление макроскопической поляризованности связывают с ангармоническим движением ионов O(4) [42, 43].

Нетривиальная динамика сильно коррелированных апикальных атомов O(4) в двухминимумном потенциале непосредственно должна проявляться и в характере взаимодействия их колебательных состояний с электронной подсистемой кристалла, что наряду с участием апикальных атомов в переносе заряда из базисной плоскости в плоскость CuO_2 может быть одной из причин формирования высокотемпературной сверхпрово-

димости [44–46]. Более того, как мы покажем ниже, учет взаимодействия бистабильной кислородной подрешетки с колебательными состояниями матричной решетки позволяет объяснить ряд экспериментально установленных явлений: гистерезисное поведение температурных зависимостей теплоемкости и теплопроводности, скорости и коэффициента поглощения ультразвуковой волны в иттриевых и висмутовых купратах.

5. ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГИСТЕРЕЗИС СКОРОСТИ И КОНСТАНТЫ ЗАТУХАНИЯ УЛЬТРАЗВУКА В ОКСИДНЫХ ВТСП-КУПРАТАХ. СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Вскоре после открытия высокотемпературной сверхпроводимости в ряде оксидных купратов, в том числе в соединениях $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$, с помощью методов ультразвуковой спектроскопии был обнаружен температурный гистерезис скорости ультразвука [1–14] (см. также обзор [15]). Это явление наблюдалось не только в поликристаллах, но и в монокристаллах, не только в сверхпроводящих, но и в несверхпроводящих образцах ВТСП-соединений. Температурный интервал гистерезиса менялся от соединения к соединению, зависел от кислородной нестехиометрии, а также от способа приготовления образцов. Как наиболее достоверные границы гистерезиса со стороны низких и высоких температур были зафиксированы значения 55 и 215 К соответственно, хотя верхняя граница зачастую отодвигалась в высокотемпературную область вплоть до 270 К. Интересно, что на монокристаллическом образце соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в работе [8] (см. также [4]) наблюдался еще и четко выраженный температурный гистерезис коэффициента поглощения ультразвуковой волны, причем области гистерезиса скорости и коэффициента поглощения ультразвука совпадали.

Были предложены различные механизмы для объяснения описанных явлений. Среди них переупорядочение кислорода [11, 13], движение двойниковых границ [47], наличие сегнетоэлектрического [10] или же мартенситоподобного [9] фазовых переходов и др. Однако сколько-нибудь удовлетворительной и непротиворечивой трактовки температурного гистерезиса скорости и коэффициента поглощения ультразвука в цитированных работах предложено не было.

На наш взгляд, качественное объяснение рассматриваемых явлений можно построить исходя из предположения о наличии в иттриевых и висмутовых купратах бистабильной кислородной подрешетки, модулирующей фононный спектр матричной решетки. Действительно, как было показано в рамках общей теории в разд. 3, в этом случае ренормированные частоты матрицы и их мнимые части приобретают гистерезисную зависимость от температуры и, следовательно, подобным образом должны изменяться упругие константы кристалла. Для сравнения теоретических зависимостей с экспериментом необходимо лишь знать эмпирические значения параметров матрицы и подрешетки, а также характер взаимодействия последних.

5.1. Гистерезис скорости ультразвука в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Зависящая от температуры ренормированная частота длинноволновых фононов ε_k непосредственно определяет скорость $v(T)$ ультразвуковой волны:

$$v(T) = \text{const} \cdot \varepsilon_k(T), \quad (43)$$

где k — волновой вектор моды, на частоте которой проводятся ультразвуковые измерения. Как показывает дальнейшее рассмотрение, для иттриевого купрата наиболее вероятна реализация главным образом квартетного взаимодействия $H_{int}^{(4)}$ в гамильтониане H_{int} (11). Для этого случая в первом порядке теории возмущений по $H_{int}^{(4)}$ имеем (см. (33), (34))

$$\varepsilon_k(T) \approx \omega_k [1 + \lambda(\sigma + \langle q^2 \rangle)], \quad (44)$$

где σ и $\langle q \rangle^2$ вычисляются самосогласованным образом с помощью уравнений (4)–(6) и учтено, что согласно (40) $\lambda_{kk} = \lambda \mu_k \omega_k^2$. На рис. 6а представлена рассчитанная теоретически по формулам (43), (44), (40) с учетом (4)–(6) температурная зависимость скорости ультразвука $v(T)$ на частоте $1.25 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$. При этом параметры модели применительно к соединению $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ устанавливались следующим образом: затравочная частота иона O(4) в глобальном минимуме $(\alpha/m)^{1/2} \approx 600 \text{ см}^{-1}$ определена из спектров комбинационного рассеяния света [38], координата положения второго — локального — минимума $q_2 \approx 0.14 \text{ \AA}$ определена по измеренной радиальной функции распределения [48], $q_1 \approx q_2/2$, высота потенциального барьера $u_1 \approx 0.03 \text{ эВ}$ взята такой, чтобы гистерезис попадал в область температур 100–200 К, константа связи $\lambda \approx 8.3 \text{ \AA}^{-2}$ выбрана так, чтобы согласовать теоретические и экспериментальные значения максимального отличия скоростей ультразвука на бистабильных ветвях гистерезисной кривой. Для сравнения с рассчитанной на рис. 6б, в приведены экспериментальные зависимости [2, 3] скорости продольной волны ультразвука в керамическом и монокристаллическом образцах соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Теоретическая зависимость достаточно хорошо передает экспериментально наблюдаемые особенности поведения скорости ультразвука: в области гистерезиса более высокие значения скорости реализуются при охлаждении, а более низкие — при отогреве. Таким образом, при разумных значениях параметров модели с экспериментом согласуются не только величина гистерезиса и температурный интервал, в который попадает гистерезисная петля, но и направление обхода этой петли при совершении цикла охлаждение—отогрев.

5.2. Гистерезис скорости ультразвука в соединении $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$

Экспериментально наблюдаемая картина температурного гистерезиса скорости ультразвуковой волны в висмутовых купратах, в частности в соединении $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ отличается от таковой для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: более высокие значения скорости ультразвука в области гистерезиса реализуются при нагревании, а более низкие при охлаждении [6, 7]. Такая особенность поведения упругих свойств в висмутовых купратах может быть объяснена, если предположить, что преобладает ангармонизм третьего порядка во взаимодействии матричной решетки с бистабильной кислородной подрешеткой, так что можно считать $\lambda_{kk} = 0$. В этом случае ренормированная частота согласно (34), (36) определяется формулой

$$\varepsilon_k(T) \approx \omega_k - \frac{\lambda_k^2}{2m\Omega^2 \mu_k \omega_k} (\sigma + 4\langle q \rangle^2), \quad (45)$$

где мы учли, что в эксперименте $\Omega \gg \omega_k$, а также $\tilde{\omega}_k = \omega_k$ для $\lambda_{kk} \approx 0$.

На рис. 6г представлена рассчитанная по формулам (43), (45) с учетом самосогласованной системы уравнений (4)–(6) температурная зависимость скорости ультразвуковой волны на частоте 7.5 МГц как при нагревании, так и при охлаждении. При проведении

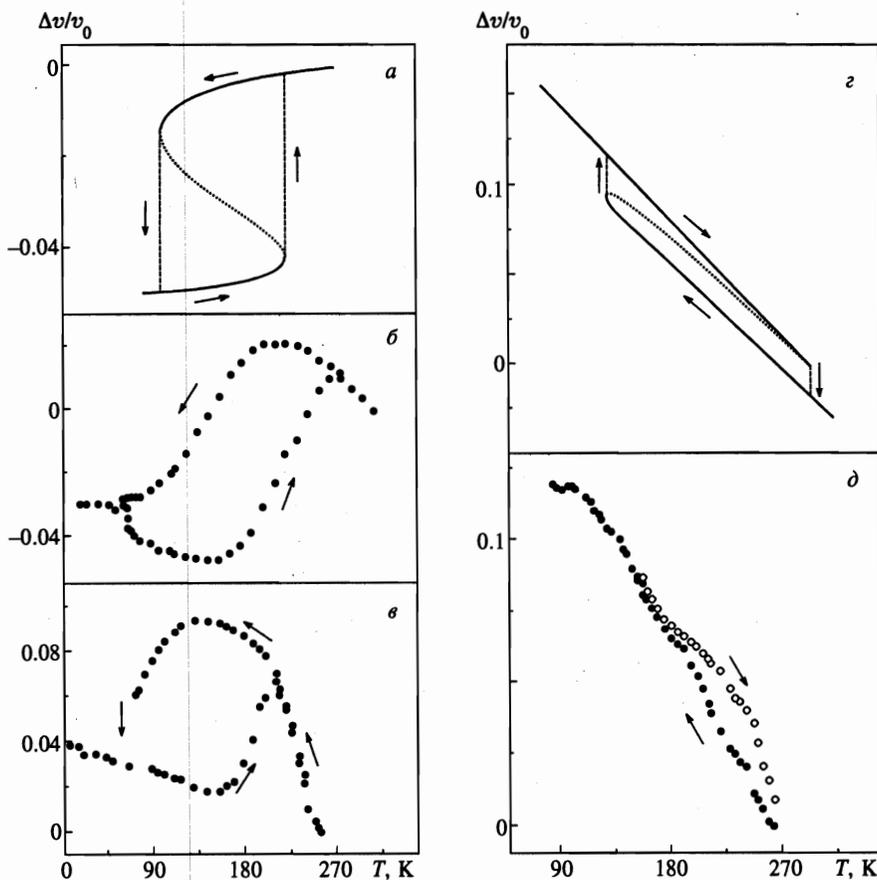


Рис. 6. Температурные зависимости относительного изменения скорости ультразвуковой волны: *a, z* — расчет для кристалла с бистабильной подрешеткой; точечная линия — неустойчивое решение *a* — $u_1 = 0.03$ эВ, $q_1 = 0.073 \text{ \AA}$, $q_2 = 0.14 \text{ \AA}$, $\lambda_{kk}/\mu_k \omega_k^2 = 8.3 \text{ \AA}^{-2}$; *z* — $\Delta v/v_0 = \varepsilon_k(T)/\varepsilon_k(300 \text{ K}) - 1 + (A - BT)$, $A = 0.19$, $B = 7.05 \cdot 10^{-4}$ — определяемые из эксперимента [6] коэффициенты линейной зависимости, аппроксимирующей вклад основной решетки; $u_1 = 0.04$ эВ, $q_1 = 0.073 \text{ \AA}$, $q_2 = 0.14 \text{ \AA}$, $\lambda_k = 3.74 \cdot 10^{-21}$ эВ $\cdot \text{ \AA}^{-3}$. Экспериментальные данные для соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ в направлении кристаллографической оси *c* на частоте 12 МГц [2] (*б*) и на частоте $1.25 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$ [3] (*в*); *д* — экспериментальные результаты для соединения $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ [6]

численных оценок параметры бистабильного потенциала были взяты такими же, как и для иттриевых соединений, но при этом корректировалась только высота потенциального барьера, которая, как и константа кубического взаимодействия λ_k , выбиралась из соображений наибольшего совпадения теоретически рассчитанных и экспериментально наблюдаемых температурного интервала и величины гистерезиса. Для сравнения на рис. 6д приведена соответствующая экспериментальная зависимость [6] для продольной волны в монокристалле $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$. Теоретическая кривая достаточно хорошо передает особенности этой зависимости: кривая охлаждения лежит под кривой нагревания, а совпадения величины и интервала гистерезиса, в котором наблюдается гис-

терезисная петля, реализуются при разумных значениях параметров бистабильной и матричной решеток.

Таким образом, можно заключить, что взаимодействие метастабильных состояний сильно коррелированной кислородной подрешетки — апикальных атомов O(4) — с матричной решеткой в ВТСП-соединениях $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ приводит к перенормировке упругих констант последней и в конечном счете — к экспериментально наблюдаемому температурному гистерезису скорости ультразвуковой волны в области температур 60–270 К. Инверсия ветвей гистерезиса при переходе от иттриевых к висмутовым купратам является следствием изменения вида взаимодействия бистабильной подрешетки атомов O(4) с матрицей.

5.3. Гистерезис коэффициента поглощения ультразвука в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Как уже упоминалось, в работе [8] был отчетливо зафиксирован температурный гистерезис коэффициента поглощения продольной ультразвуковой волны на частоте 5 МГц в монокристаллическом образце соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Небольшой гистерезис декремента затухания ультразвука наблюдался также и в керамическом образце этого же соединения на частоте $1.25 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ [4]. При нагревании поглощение ультразвука было большим, чем при охлаждении. Области гистерезиса для поглощения и для скорости волны совпадали, однако направления обхода гистерезисных петель были прямо противоположными. Объяснение этих фактов непосредственно следует из нашего предыдущего рассмотрения. Действительно, коэффициент поглощения α_k ультразвуковой волны с волновым вектором k определяется соотношением

$$\alpha_k = \frac{\gamma_k}{v(T)}, \quad (46)$$

где γ_k — затухание волны, в которое составной частью входит затухание гистерезисного вида Γ_k , обусловленное квартетным взаимодействием $H_{int}^{(4)}$ (см. формулы (39), (41), (42) и рис. 5), а также включаются вклады от других механизмов рассеяния: из-за собственной нелинейности матричной решетки, влияния дефектов, границ образца и т. д.; $v(T)$ — скорость ультразвуковой волны, которая дается формулами (43), (44). Но, как уже отмечалось выше, затухание Γ_k в ультразвуковом диапазоне частот крайне мало, т. е. эффективны как раз другие механизмы рассеяния. Поэтому anomальное температурное поведение коэффициента поглощения может быть связано только с гистерезисной зависимостью скорости ультразвуковой волны $v(T)$. На рис. 7а представлены результаты теоретического расчета коэффициента поглощения α_k по формулам (46), (43), (44) (затухание γ_k предполагается не зависящим от температуры), а на рис. 7б — экспериментальные данные. Видно, что имеется не только качественное согласие между экспериментом и теоретическими оценками (совпадают протяженность и направление обхода гистерезисной петли), но и соответствие в относительном различии поглощения на кривых нагревания и охлаждения.

Следует указать, что подобного типа температурный гистерезис коэффициента поглощения и скорости ультразвуковой волны наблюдался в кристаллах LiKSO_4 [17].

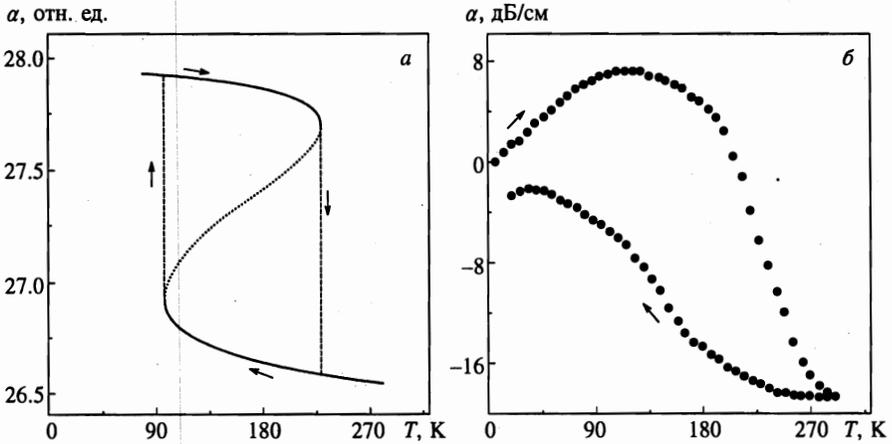


Рис. 7. Температурная зависимость коэффициента поглощения ультразвуковой волны: *a* — расчет $\alpha \propto 1/\nu$ для кристалла с бистабильной подрешеткой, $u_1 = 0.03$ эВ, $q_1 = 0.073$ Å, $q_2 = 0.14$ Å; *б* — экспериментально измеренный коэффициент поглощения для продольной C_{33} -моды на частоте 5 МГц в кристалле $YBa_2Cu_3O_7$ [8]

6. ГИСТЕРЕЗИСНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ ОКСИДНЫХ ВТСП-КУПРАТОВ В НОРМАЛЬНОМ СОСТОЯНИИ

6.1. Гистерезисное поведение удельных теплоемкостей

Прецизионными измерениями было установлено [18, 19] наличие температурного гистерезиса удельной теплоемкости при постоянном давлении $C_p(T)$ для ВТСП-купратов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($\delta = 0-1$) в интервале температур 190–230 К. На кривой нагревания наблюдался узкий пик при 220 К, а кривая охлаждения содержала довольно широкий (~ 10 К) максимум при 205 К (см. рис. 8б). Похожие результаты были получены и в работе [20]. По мнению авторов работ [18–20], такие аномалии могут быть обусловлены решеточной нестабильностью; в частности, узкий пик на кривой нагревания они связывают с разупорядочением атомов кислорода в цепочках Cu(1)–O(1), предполагая, что взаимодействие этих степеней свободы с решеточными модами приводит к структурному фазовому переходу. На наш взгляд, данные экспериментальные факты можно объяснить в рамках представлений о наличии в соединениях типа Y–Ba–Cu–O сильно коррелированной бистабильной кислородной подрешетки. Интервал гистерезиса, как показывают эксперименты, может изменяться на десятки градусов в зависимости от содержания кислорода (способа приготовления образца, как правило, керамическо-го). К вопросу об интервале гистерезиса для измеренной в эксперименте теплоемкости C_p [18, 19] мы вернемся несколько позже, а пока определим вклады, вносимые бистабильной подрешеткой в общее значение решеточных теплоемкостей при постоянных давлении C_p^{an} и объеме (среднем смещении $\langle q \rangle$) $C_{\langle q \rangle}^{an}$. Пользуясь формулами (3) и (7), находим выражения для теплоемкости при постоянном смещении и давления:

$$C_{\langle q \rangle}^{an} = k_B \left(\frac{\partial \langle H_{anh} \rangle}{\partial \Theta} \right)_{\langle q \rangle} = k_B \left(m\Omega^2 + \frac{3}{2}\gamma\sigma \right) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Theta} \right)_{\langle q \rangle}, \tag{47}$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial \langle q \rangle} \right)_{\Theta} = -\alpha \langle q \rangle + \beta \langle q \rangle^2 - \gamma \langle q \rangle^3 + \sigma(\beta - 3\gamma \langle q \rangle). \quad (48)$$

Эти выражения позволяют вычислить теплоемкость при постоянном давлении:

$$C_p^{an} = C_{(q)}^{an} - k_B \frac{\Theta (\partial p / \partial \Theta)_{(q)}^2}{(\partial p / \partial \langle q \rangle)_{\Theta}} = k_B \left(m\Omega^2 + \frac{3}{2} \gamma \sigma \right) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Theta} \right)_{(q)} - \\ - k_B \frac{\Theta [(\beta - 3\gamma \langle q \rangle) (\partial \sigma / \partial \Theta)_{(q)}]^2}{(\beta - 3\gamma \langle q \rangle) (\partial \sigma / \partial \langle q \rangle)_{\Theta} - m\Omega^2}, \quad (49)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Theta} \right)_{(q)} = \frac{2m\Omega^2}{\Theta} \varphi(\Omega, \sigma, \Theta);$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \langle q \rangle} \right)_{\Theta} = 2(\beta - 3\gamma \langle q \rangle) \varphi(\Omega, \sigma, \Theta), \quad (50)$$

$$\varphi(\Omega, \sigma, \Theta) = \frac{4m^2\Omega^2\sigma^2 + 4\Theta m\sigma - \hbar^2}{8\Theta^2 m^2\Omega^2 + 3\gamma(4m^2\Omega^2\sigma^2 + 4\Theta m\sigma - \hbar^2)}.$$

Зависимость теплоемкости при постоянном объеме (смещении) $C_{(q)}^{an}$, построенная по формуле (47) с учетом соотношений (50), обладает температурным гистерезисом (рис. 8е). Гистерезисная кривая трансформируется в зависимости от формы ангармонического потенциала U , в котором движутся атомы $O(4)$: она имеет однопетлевой вид, если метастабильный минимум лежит достаточно высоко над глобальным, и двухпетлевой, когда метастабильный минимум опускается так, что потенциал становится все более симметричным (см. подписи к рис. 8е).

На рис. 8а представлен график зависимости удельной теплоемкости при постоянном давлении C_p^{an} от температуры, построенный с использованием приведенных выше формул. При охлаждении, когда достигается точка T_1 справа, C_p^{an} обращается в бесконечность, а затем совершает скачкообразный переход к конечному значению A ; при нагревании, когда точка T_2 достигается слева, C_p^{an} опять обращается в бесконечность и после скачкообразного перехода принимает значение B . Величина области гистерезиса (T_1, T_2) зависит от величины и соотношения параметров α, β, γ кислородной подрешетки (в данном случае они выбирались такими же, как и в предыдущем разделе). В состоянии термодинамического равновесия система не может обладать «памятью», и гистерезис исчезает, т. е. функция $C_p^{an}(T)$ становится однозначной, но имеет сингулярную точку при температуре T_0 , в которой значения свободных энергий для кривых охлаждения и нагревания совпадают. Интервалы (T_0, T_1) при охлаждении и (T_0, T_2) при нагревании определяют область температур, при которых система (подрешетка) проходит через последовательность чередующихся неустойчивых — метастабильных — состояний.

В реальных соединениях, для которых применима обсуждаемая модель, невозможно достичь теоретических граничных точек «переохлаждения» (T_1) и «перегрева» (T_2). Чем дальше система будет предоставлена самой себе в области метастабильных состояний, тем более вероятно, что благодаря флуктуационным процессам она совершит

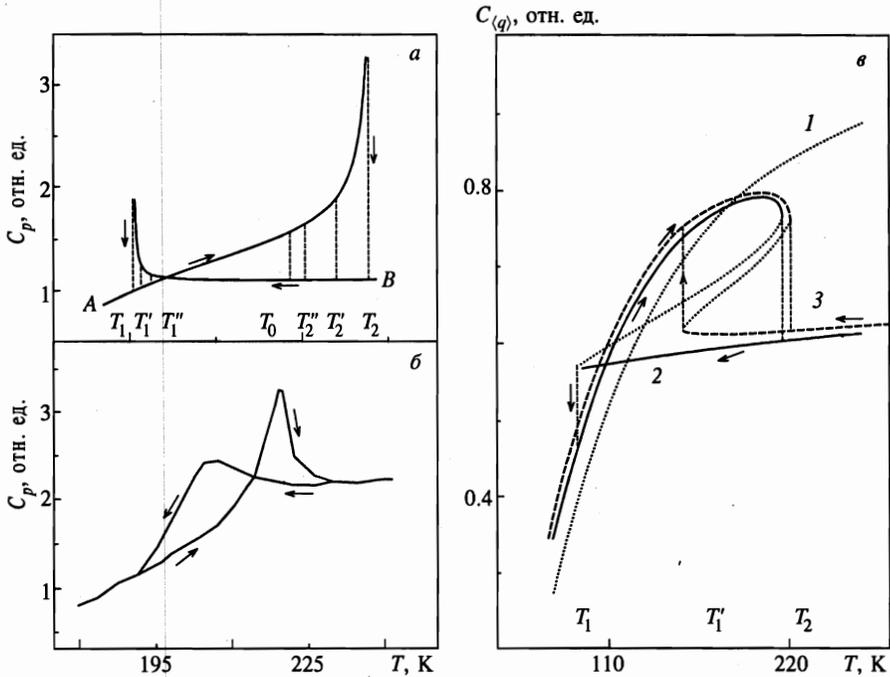


Рис. 8. Температурные зависимости теплоемкости при постоянном давлении (а, б) и объеме (в) для кристалла с бистабильной подрешеткой: для гармонического кристалла (кривая 1) и для кристалла с бистабильной подрешеткой (кривые 2, 3). Кривые 2, 3 рассчитаны для различных значений бистабильного потенциала. Точечные кривые — неустойчивые решения; $\omega_1 = 0.03$ эВ, $q_1 = 0.073 \text{ \AA}$, $q_2 = 0.14 \text{ \AA}$; б — экспериментальные результаты для соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [19]

переход на другую — стабильную — ветвь гистерезисной кривой, прежде чем достигнет граничных точек T_1 или T_2 , и, следовательно, тем уже будет область гистерезиса, $T_1 \rightarrow T_1' > T_1$, $T_2 \rightarrow T_2' < T_2$. Если время жизни данного метастабильного состояния кислородной подрешетки при некоторой температуре T_1'' (кривая охлаждения) или температуре T_2'' (кривая нагрева) превысит время, в течение которого система выдерживается в данном состоянии, т. е. если скорость сканирования температуры в эксперименте такова, что флуктуационные процессы не смогут инициировать переход подрешетки из метастабильного состояния в стабильное, то интервал (T_1'', T_2'') как раз и будет определять реальный интервал гистерезисного поведения удельной теплоемкости и других свойств ВТСП-соединений с бистабильной подрешеткой в условиях данного эксперимента. В этом и заключается причина того, что в эксперименте [18, 19] наблюдается более узкий (рис. 8б) по сравнению с теоретическим (рис. 8а) интервал гистерезиса для функции $C_p^{an}(T)$. К сожалению, мы не располагаем экспериментальными данными, где были бы приведены кривые $C(T)$ для значительно различающихся скоростей сканирования температуры, чтобы можно было проследить процесс сокращения гистерезисной петли при переходе от более высоких скоростей сканирования температуры к более низким, т. е. по мере того как изменение термодинамических параметров становится все более квазистатическим.

6.2. Температурный гистерезис коэффициента теплопроводности в ВТСП-купратах

В прецизионных измерениях [21–25] коэффициента теплопроводности ВТСП-соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (1:2:3) и $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (1:2:4; R = Dy, Gd, Eu) было установлено наличие температурного гистерезиса в диапазоне между 70 и 230 К. Максимальное относительное различие значений коэффициента теплопроводности на верхней и нижней ветвях гистерезисной кривой составляло более 5%. Примечательно, что вид гистерезисной кривой, однопетлевой для всех сверхпроводников 1:2:4, для соединений 1:2:3 зависит от величины индекса кислородной нестехиометрии. При $\delta = 0$ экспериментально наблюдается однопетлевая кривая, а для обедненных кислородом ($\delta = 1$), непроводящих, соединений гистерезисная кривая становится двухпетлевой с вполне определенным направлением обхода контура при охлаждении и последующем отогреве образца. Эффект гистерезисного поведения теплопроводности необычен и интересен не только сам по себе, но еще и потому, что причина его появления, возможно, связана с механизмом высокотемпературной сверхпроводимости.

В изучаемых ВТСП-соединениях 1:2:3 и 1:2:4 тепло переносится в основном длинноволновыми акустическими фононами [49] (см. в [50] попытку связать аномалии теплопроводности соединения 1:2:3 с оптическими возбуждениями подрешетки апикальных атомов кислорода $\text{O}(4)$). Ниже мы покажем, что гистерезис коэффициента теплопроводности можно непосредственно связать с рассеянием этих акустических мод на колебательных возбуждениях бистабильной кислородной подрешетки ионов $\text{O}(4)$.

6.2.1. Замечания о формуле для коэффициента теплопроводности

Формула Кубо для кинетического коэффициента теплопроводности K приближенно может быть выражена через квадрат одночастичной функции Грина G_k для акустических фононов, переносящих тепло:

$$K = \frac{k_B}{3\pi V \Theta} \sum_k \omega_k^2 v_k^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\exp(\omega/\Theta)}{[\exp(\omega/\Theta) - 1]^2} [\text{Im } G_k(\omega + i\varepsilon)]^2, \quad (51)$$

где $v_k = \nabla_k \omega_k$ — групповая скорость фононов, V — объем системы. Функцию Грина представим в виде $G_k(\omega) = [\omega - \omega_k - \Delta_k(\omega) + i\gamma_k(\omega)]^{-1}$. Сдвиг частоты $\Delta_k(\omega)$ k -ой акустической моды обусловлен ее взаимодействием с другими модами матрицы, дефектами, электронами и т. д., а также с бистабильной подрешеткой. То же можно сказать и о частоте рассеяния акустического фонона γ_k , связанной со временем его жизни $\tau_k(\omega) = [2\gamma_k(\omega)]^{-1}$. Функцию Грина приближенно представим в виде $G_k(\omega + i\varepsilon) \approx (\omega - \omega_k - \Delta_k + i\gamma_k)^{-1}$, заменив ω в выражениях для сдвига частоты и затухания на ω_k : $\Delta_k = \Delta_k(\omega_k)$, $\gamma_k = \gamma_k(\omega_k)$.

Тогда для $\gamma_k/\omega_k \ll 1$ выражение (51) переписывается в виде [51]

$$K = \frac{k_B}{3\Theta^2 V} \sum_k \omega_k^2 v_k^2 \frac{\exp(\varepsilon_k/\Theta)}{[\exp(\varepsilon_k/\Theta) - 1]^2} \frac{1}{2\gamma_k}, \quad (52)$$

где $\varepsilon_k = \omega_k + \Delta_k$. Эта формула отличается от стандартного выражения [52] тем, что в ней явным образом учтено влияние сдвига частоты Δ_k . В дальнейшем мы будем предполагать, что сдвиг частоты $\Delta_k = \Delta_k(T)$ обусловлен только взаимодействием акустических

фононов с колебаниями бистабильной кислородной подрешетки, включив ренормировки частоты за счет собственной нелинейности матричной решетки, взаимодействия с дефектами, носителями заряда и т. д. в само определение ω_k . Такое разделение вкладов естественно, так как они различаются качественно: вклад бистабильной подрешетки в ренормировку частот матричной решетки, как мы установили выше, имеет гистерезисный вид, т. е. его температурное поведение при охлаждении образца отличается от такового при отогреве.

Таким образом, обычно используемую для вычисления коэффициента теплопроводности ВТСП-соединений 1:2:3 и 1:2:4 формулу [53] следует модифицировать: в экспоненциальные показатели ввести сдвиг частоты $\Delta_k(T)$, обусловленный рассеянием переносящих тепло фононов на бистабильной кислородной подрешетке и, соответственно, в обратном времени жизни фононов τ_k^{-1} выделить этот дополнительный канал релаксации, приводящий к некоторому затуханию, которое выше мы обозначили как Γ_k . В результате будем иметь следующую формулу для численных расчетов:

$$K = \text{const} \cdot T^3 \int_0^{\omega_{\text{max}}/k_B T} dx x^4 \exp \left[x + \frac{\Delta(x, T)}{k_B T} \right] \left\{ \exp \left[x + \frac{\Delta(x, T)}{k_B T} \right] - 1 \right\}^{-2} \tau(x, T), \quad (53)$$

где

$$\tau^{-1} = \tau_b^{-1} + \tau_d^{-1} + \tau_e^{-1} + \tau_{mp}^{-1} + \tau_{ps}^{-1} = A + BT^4 x^4 + CTxg(x, T/T_c) + Ex^2 T^3 + D\Gamma(x, T). \quad (54)$$

Члены, входящие в выражение для времени релаксации, описывают рассеяние на границах, точечных дефектах, электронах, фононах матрицы и бистабильной подрешетке, а $g(x, T/T_c)$ есть отношение времен релаксации в нормальном и сверхпроводящем состояниях [53]; $\Delta(x, T)$ и $\Gamma(x, T)$ определяются формулами (37), (33), (36), (39), (41), причем $x \equiv \omega_k/k_B T$. При необходимости в сдвиге частоты можно учесть и вклад второго порядка по $H_{int}^{(4)}$, используя формулы (34), (38). Влияние $\Gamma(x, T)$ на фоне других механизмов едва ли будет сколь-нибудь заметным, но очевидно, что сдвиг частот акустических мод $\Delta(x, T)$, входя в экспоненциальные множители выражения (53), и будет в основном определять особенности зависимости $K(T)$.

6.2.2. Численные оценки коэффициента теплопроводности

Численный расчет $K(T)$ по формуле (53) с учетом выражений (37), (33), (36), (39), (41), (54), а также (4)–(6) показывает, что при доминировании кубического взаимодействия матрицы с бистабильной подрешеткой гистерезисное поведение коэффициента теплопроводности в интервале 70–230 К имеет однопетлевой вид (рис. 9а). Именно такой вид гистерезиса наблюдается экспериментально в стехиометрических ($\delta = 0$) образцах соединений 1:2:3, а также в соединениях 1:2:4 (см. вставку на рис. 9а). Интересно, что в случае преобладания квартетного взаимодействия, $\lambda_{kk} > 0$, температурная зависимость $K(T)$ в основном сохраняет свой вид, хотя изменяется направление обхода гистерезисного цикла, причем обход цикла соответствует экспериментально наблюдаемому, если $\lambda_{kk} < 0$. В результате конкуренции сравнимых по величине вкладов кубического и квартетного взаимодействий, что, по-видимому, имеет место для непроводящих ($7 - \delta = 6$) образцов соединений 1:2:3, гистерезисная часть кривой $K(T)$ становится двухпетлевой (рис. 9б), причем, как и в эксперименте, температурные области двухпетлевого и однопетлевого гистерезисов совпадают.

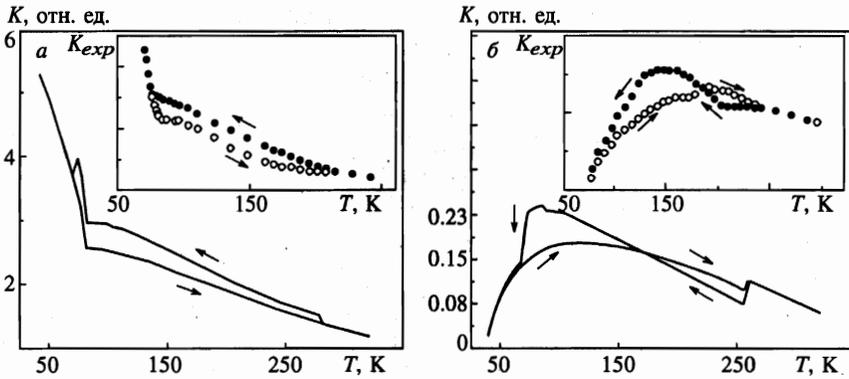


Рис. 9. Рассчитанные температурные зависимости теплопроводности в кристаллах с бистабильной подрешеткой: *a* — доминирует кубическое взаимодействие бистабильной подрешетки с матрицей; *b* — конкуренция кубического и квартетного взаимодействий; $u_1 = 0.03$ эВ, $q_1 = 0.073$ Å, $q_2 = 0.14$ Å, $T_0 = 173$ К, $\lambda_{kk}/\mu_k\omega_k^2 = 8.3$ Å⁻², $\lambda_k = 3.74 \cdot 10^{-21}$ эВ · Å⁻³. На вставках схематически представлены экспериментальные результаты [21–23] для соединений $\text{RbBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (*a*) и $\text{RbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (*b*)

Таким образом, взаимодействие метастабильных состояний подрешетки апикальных атомов O(4) с матрицей приводит к температурному гистерезису ренормированных частот акустических мод, переносящих тепло, что в конечном счете и является причиной гистерезиса коэффициента теплопроводности ВТСП-соединений 1:2:3 и 1:2:4; при этом область бистабильности теплопроводности совпадает с областью бистабильности кислородной подрешетки. Вид гистерезисной кривой, однопетлевой или двухпетлевой, а также направление обхода гистерезисных петель для $K(T)$ зависят от соотношения вкладов в перенормировку кубического и квартетного членов взаимодействия матрицы с бистабильной подрешеткой.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы рассмотрели ситуацию, когда в кристаллической решетке с многоатомным базисом атомы какого-либо одного сорта совершают оптические колебания в асимметричном двухминимумном потенциале, создаваемом силовым полем остова (матричной решетки). Если движение таких атомов сильно коррелировано, т. е. носит кооперативный характер, то это приводит к подавлению флуктуационных надбарьерных переходов отдельных атомов из одного энергетического минимума в другой, вследствие чего, а также в силу нарушенной симметрии потенциала, оказывается возможной реализация метастабильных состояний для рассматриваемого ансамбля атомов — бистабильной подрешетки. Критическая температура перехода такой подрешетки от колебаний внутри глобального минимума к надбарьерным колебаниям при нагревании не совпадает с температурой обратного перехода — от надбарьерных колебаний к внутриянным, когда реализуется обратный процесс при охлаждении. При этом температурный гистерезис характерен как для динамических, так и статистико-термодинамических параметров подрешетки, а величина интервала гистерезиса и его расположение на оси температур определяется, в первую очередь, разностью энергий глобального и локального миниму-

мов и высотой потенциального барьера. Благодаря нелинейному взаимодействию метастабильных состояний подрешетки с колебательными состояниями матричной решетки гистерезисную температурную зависимость приобретают перенормированные частоты решеточных мод и их затухания, что в конечном счете влечет за собой появление температурного гистерезиса упругих и тепловых свойств кристалла. Развиваемые представления позволяют дать хорошо согласующуюся с экспериментом качественную трактовку гистерезисного температурного поведения скорости и коэффициента поглощения ультразвуковой волны, теплоемкости и теплопроводности в сверхпроводящих иттриевых и висмутовых купратах.

Анализ показывает, что для висмутовых купратов реализуется кубическое взаимодействие степеней свободы бистабильной подрешетки и матричной решетки, а для иттриевых — квартетное; в соответствии с этим оказывается, что более высокие значения скорости ультразвуковой волны в висмутовых купратах в области гистерезиса наблюдаются при нагревании и более низкие — при охлаждении, а в иттриевых купратах — наоборот.

Проделанные оценки позволили установить, что гистерезис коэффициента поглощения ультразвука всецело определяется гистерезисной зависимостью скорости ультразвуковой волны, поэтому, зная характер поведения последней, можно заранее предсказать, когда коэффициент поглощения будет больше: при нагревании или при охлаждении.

Показано, что если бистабильность удельной теплоемкости кристалла связана с ангармоническим вкладом в общую теплоемкость бистабильной подрешетки и вид гистерезисной кривой, однопетлевой или двухпетлевой, зависит от расположения друг относительно друга глобального и локального минимумов потенциала, то причиной гистерезиса коэффициента теплопроводности является гистерезисная температурная перенормировка частот акустических мод, переносящих тепло, а вид бистабильной кривой теплопроводности, однопетлевой или двухпетлевой, и направление обхода петель зависят от соотношения вкладов в перенормировку кубического и квартетного членов взаимодействия матрицы с бистабильной подрешеткой.

Во всех рассмотренных эффектах область температурного гистерезиса совпадает с областью гистерезиса бистабильной подрешетки, так как упругие и тепловые свойства кристалла находятся в функциональной зависимости от основных параметров подрешетки: ее среднестатистического смещения и дисперсии смещения, эффективной частоты колебаний.

Работа поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (грант Ф96-342).

Литература

1. S. Ewert, S. Guo, P. Lemmens et al., *Solid State Commun.* **64**, 1153 (1987).
2. M.-F. Xu, A. Schenstrom, Y. Hong et al., *IEEE Trans. Magn.* **25**, 2414 (1989).
3. В. Д. Назык, П. П. Паль-Валь, И. Энгерг, Х.-И. Кауфманн, *ФНТ* **15**, 836 (1989).
4. Л. Н. Паль-Валь, В. И. Доценко, П. П. Паль-Валь и др., *Сверхпроводимость: физика, химия, техника* **3**, 1244 (1990).
5. Z. Zhao, S. Adenwalla, A. Moreau, and J. B. Ketterson, *J. Less-Common Metals* **149**, 451 (1989).

6. Y.-N. Wang, J. Wu, H.-M. Shen et al., Phys. Rev. B **41**, 8981 (1990).
7. X.-D. Xiang, M. Chung, J. W. Brill et al., Solid State Commun. **69**, 833 (1989).
8. T. J. Kim, J. Kowalewski, W. Assmus, and W. Grill, Z. Phys. B **78**, 207 (1990).
9. X. Chen, Y. Wang, and H. Shen, Phys. Stat. Sol. (a) **113**, K85 (1989).
10. V. Müller, C. Hucho, K. de Groot et al., Solid State Commun. **72**, 997 (1989).
11. Л. Г. Мамсурова, К. С. Пигальский, В. П. Саун и др., ЖЭТФ **98**, 978 (1990).
12. E. Biagi, E. Borch, R. Garre et al., Phys. Stat. Sol. (a) **138**, 249 (1993).
13. T. Fukami, R. Kondo, T. Kobayashi et al., Physica C **241**, 336 (1995).
14. П. П. Паль-Валь, Л. Н. Паль-Валь, В. Д. Нащик и др., ФНТ **22**, 1452 (1996).
15. С. В. Лубенец, В. Д. Нащик, Л. С. Фоменко, ФНТ **21**, 475 (1995).
16. L. Godfrey and J. Philip, Phys. Rev. B **54**, 15708 (1996).
17. B. F. Borisov, E. V. Charnaya, and M. Ya. Vinogradova, Phys. Stat. Sol. (b) **199**, 51 (1997).
18. R. A. Vargas, M. Chacon, J. C. Trochez, and I. Palacios, Phys. Lett. A **139**, 81 (1989).
19. R. A. Vargas, P. Prietto, M. Chacon, and J. C. Trochez, Phys. Lett. A **152**, 105 (1991).
20. S. Kumar, S. P. Pai, R. Pinto, and D. Kumar, Physica C **215**, 286 (1993).
21. A. Jezowski, J. Klamut, R. Horyn, and K. Rogacki, Supercond. Sci. Technol. **1**, 296 (1989).
22. A. Jezowski, Solid State Commun. **71**, 419 (1989).
23. A. Jezowski, J. Klamut, and B. Dabrowski, Phys. Rev. B **52**, R7030 (1995).
24. B. M. Terzijska, Cryogenics **32**, 60 (1992).
25. J. L. Cohn, J. Supercond. **8**, 457 (1995).
26. В. Х. Козловский, ЖЭТФ **30**, 766 (1956).
27. Ю. Н. Горностырев, М. И. Кацнельсон, А. В. Трефилов, Письма в ЖЭТФ **56**, 542 (1992).
28. Н. М. Плакида, *Статистическая физика и квантовая теория поля*, под ред. Н. Н. Боголюбова, Наука, Москва (1973).
29. Д. Н. Зубарев, *Неравновесная статистическая термодинамика*, Наука, Москва (1971).
30. J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulicas et al., Phys. Rev. B **41**, 1863 (1990).
31. R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat et al., Physica C **165**, 419 (1990).
32. В. Е. Гусаков, ФНТ **21**, 805 (1995). Я. С. Бобович, УФН **167**, 973 (1997).
33. D. Conradson, I. Raistrick, and A. R. Bishop, Science **248**, 1394 (1990).
34. De Leon J. Mustre, S. D. Conradson, I. Batistic, and A. R. Bishop, Phys. Rev. Lett. **65**, 1675 (1990).
35. E. A. Stern, M. Qian, Y. Yacoby et al., Physica C **209**, 331 (1993).
36. J. Rimmel, O. Meyer, J. Geerk et al., Phys. Rev. B **48**, 16168 (1993).
37. R. P. Sharma, L. E. Rehn, P. M. Baldo, and J. Z. Lin, Phys. Rev. Lett. **62**, 2869 (1989).
38. D. Mihailovic, K. F. McCarty, and D. S. Ginley, Phys. Rev. B **47**, 8910 (1993).
39. G. Ruani, C. Taliani, M. Muccini et al., Physica C **226**, 101 (1994).
40. L. V. Gasparov, V. D. Kulakovskii, V. B. Timofeev, and E. Sherman, J. Supercond. **8**, 27 (1995).
41. H. A. Mook, B. C. Chakoumakos, M. Mostoller et al., Phys. Rev. Lett. **69**, 2272 (1992).
42. D. Mihailovic, I. Poberaj, and A. Mertelj, Phys. Rev. B **48**, 16634 (1993).
43. T. Galbaatar, N. M. Plakida, and S. L. Drechsler, Preprint of the Joint Inst. for Nuclear Research E17-94-299, Dubna (1994).
44. R. Aoki, H. Murakami, and T. Kita, Physica C **235-240**, 1891 (1994).
45. А. П. Сайко, В. Е. Гусаков, В. С. Кузьмин, Письма в ЖЭТФ **56**, 425 (1992).
46. А. П. Сайко, В. Е. Гусаков, ЖЭТФ **108**, 757 (1995).
47. J. F. Smith and D. Wohlleben, Z. Phys. B **72**, 323 (1988).
48. J. Ranninger, Z. Phys. B **84**, 167 (1991).
49. В. М. Andersson and B. Sundqvist, Phys. Rev. B **48**, 3575 (1993).
50. А. П. Сайко, В. Е. Гусаков, В. С. Кузьмин, Письма в ЖЭТФ **57**, 108 (1993).
51. B. Deo and S. N. Behera, Phys. Rev. **141**, 738 (1966).
52. P. Carruthers, Rev. Mod. Phys. **33**, 92 (1961).
53. В. М. Andersson, B. Sundqvist, J. Niska, and B. Loberg, Phys. Rev. B **49**, 4189 (1994).