

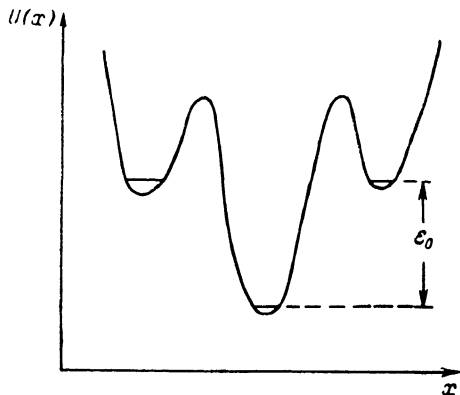
УДК 537.226.4; 538.956

ДЕФЕКТЫ С МНОГОЯМНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ В ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ В КРИСТАЛЛАХ СО СТРУКТУРНЫМИ ФАЗОВЫМИ ПЕРЕХОДАМИ

В. С. Визнин

Исследована система дефектов с существенно ангармоническим потенциалом в кристалле со структурным фазовым переходом (СФП). А именно рассматриваемые дефекты обладают многоямным потенциалом в возбужденных колебательных состояниях. Показано, что в этом случае могут иметь место два характерных эффекта: скачкообразное увеличение параметра порядка в образце (фазовый переход 1-го рода) за счет скачкообразного увеличения населенностей возбужденных состояний дефектов и локальная конфигурационная неустойчивость (ЛКН) 1-го рода, когда возбужденные дефектные состояния, соответствующие искаженным конфигурациям, становятся основными. Оба эффекта являются кооперативными, концентрационно-зависящими и индуцируются при приближении к точке структурного фазового перехода. Обсуждаются проявления этих эффектов на эксперименте.

В настоящей работе рассмотрена система дефектов, обладающих многоямным потенциалом с абсолютным минимумом, по симметрии соответствующим узлу решетки, и относительными минимумами, обладающими не равными нулю низкосимметричными искажениями (рис. 1). Отметим, что рассматриваемый тип дефектов с многоямным потенциалом, обладающим дипольными состояниями в относительных минимумах, был идентифицирован с помощью прямого метода ЭПР для ряда электронных дефектов в диэлектрических кристаллах [1-3]. Кроме того, подобные дефекты часто реа-



сма-
рассматриваемый тип дефектов с многоямным потенциалом, обладающим дипольными состояниями в относительных минимумах, был идентифицирован с помощью прямого метода ЭПР для ряда электронных дефектов в диэлектрических кристаллах [1-3]. Кроме того, подобные дефекты часто реа-

Рис. 1. Потенциал дефекта с многоямным потенциалом в возбужденном состоянии (ϵ_0 — энергия возбуждения).

лизуются в кристаллах, проявляющих суперионные свойства [4].

Мы будем рассматривать ситуацию, когда возбужденные ориентационные состояния в относительных минимумах линейно взаимодействуют с мягкой фононной модой. Таким образом, рассматриваемая система дефектов с возбужденными состояниями типа «порядок—беспорядок» за счет косвенного взаимодействия (КВ) через мягкую решетку [5-8] может проявлять кооперативное поведение, которое усиливается в области СФП.

В качестве примера исследованы сегнетоэлектрический кристалл с мягкой поперечной оптической модой и дефекты с полярными искажениями в относительных минимумах. Главный результат работы состоит в том, что в рассматриваемой системе в условиях сегнетоупорядочения по электродипольным возбужденным состояниям дефектов возможны две характерные температурные точки.

Во-первых, это точка, в которой поляризация кристалла, возрастая при понижении температуры, испытывает скачок (изоморфный фазовый переход 1-го рода), связанный с перезаселением абсолютного и относительного минимумов. Энергетический зазор между ними уменьшается по мере приближения к точке конденсации мягкой моды за счет возрастающего внутреннего поля от возбужденных состояний прочих подобных дефектов, что приводит к быстрому росту населенности относительного минимума. Это в свою очередь приводит к дополнительному росту поля и последующему уменьшению энергетического зазора. Подобное самосоглазованное поведение приводит к возможности скачкообразного увеличения концентрации возбужденных дипольных состояний и поляризации P кристалла.

Во-вторых, при более низкой температуре имеет место точка, где в среднем совпадают глубины абсолютного и относительного минимумов потенциала дефекта. В этой ситуации возникает ЛКН 1-го рода и резко возрастает скорость туннельных переходов между совпадающими по энергии состояниями. Эта точка соответствует появлению особенностей в динамических свойствах системы (в динамической диэлектрической восприимчивости как релаксационного характера, так и резонансного, связанного с параэлектрическим резонансом туннельных состояний и новыми квазилокальными модами, которые связаны с искаженными конфигурациями, в релаксационном и резонансном поглощении ультразвука, в спи-решеточной релаксации). Кроме того, эта точка фиксируется и методом ЭПР для парамагнитных дефектов как точка, в которой населенности и тем самым интенсивности спектров ЭПР в искаженной и неискаженной конфигурациях совпадают.

Как и первая характерная температурная точка, точка ЛКН 1-го рода связана с возрастанием внутреннего поля сегнетоупорядоченных дипольных моментов в возбужденных ориентационных состояниях по мере приближения к точке конденсации мягкой оптической фононной моды. Таким образом, здесь ЛКН индуцируется при приближении к СФП, причем исследуемый механизм ЛКН является кооперативным и концентрационно-зависящим.

Отметим, что в [9, 10] изучался индуцированный СФП эффект резкого возрастания концентрации нецентральных ионов, которые рассматривались как дефекты по Френкелю. Подобный эффект является кооперативным и также обязан КВ, однако в [9, 10] не рассматривалась возможность ЛКН, когда в основном состоянии центра качественно изменяется вид его потенциала (осуществляется переход от одноячного к многоячному потенциалу). Кроме того, в [9, 10] при рассмотрении режима протекания в условиях отсутствия ферроупорядочения дипольных моментов нецентральных ионов ($nr_c^3 < 0.1$ [11], n — концентрация дефектов, r_c — радиус корреляции) не учитывались важные анизотропные слагаемые в КВ, приводящие к существенному возрастанию флуктуаций внутреннего поля и значительному уменьшению роли среднего внутреннего поля, которое ответственно за реализацию кооперативного рождения нецентральных ионов в кластерах. В противоположность этому в настоящей работе исследуется ситуация ферроупорядочения дипольных моментов в возбужденных состояниях, соответствующая выполнению $nr_c^3 > 0.1$.

Мы будем рассматривать область температур вблизи T_c , где реализуется упорядочение в возбужденных ориентационных дипольных состояниях, $T_c < T < T'_c$ (T'_c — температура сегнетоэлектрического упорядочения в возбужденных состояниях). Для простоты будем рассматривать также случай потенциалов дефектов с двумя относительными минимумами, которые становятся неэквивалентными во внутреннем поле E параметра порядка.

В дальнейшем мы будем учитывать лишь возбужденные состояния с дипольными моментами \mathbf{d} вдоль внутреннего поля E , так как вкладом противоположных ориентаций можно пренебречь при актуальных для обсуждения особенностей в поведении дефектов соотношениях. А именно

$\varepsilon_0 + dE \gg kT$, в то время как $(\varepsilon_0 - dE) \gg kT$ либо $(\varepsilon_0 - dE) < kT$. В области температур, где проявляются интересующие нас эффекты существенного изменения населенностей и энергий состояний в различных минимумах, состояниями с ориентациями дипольных моментов антипараллельно внутреннему полю можно пренебречь.

Необходимым условием ферроупорядочения диполей дефектов является малость пространственных флуктуаций внутреннего поля по сравнению с его средним значением, что достигается в нашем случае при $n(T) \times [r_c(T)]^3 > 0.1$. Тогда свободная энергия системы ферроупорядоченных дипольных моментов в возбужденных состояниях центров в сегнетоэлектрическом кристалле в ситуации, актуальной для изоморфного фазового перехода 1-го рода ($\varepsilon_0 - d\gamma P \gg kT$), представляется в виде

$$\delta F = \frac{1}{2} a_0 (T - T_c) P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + (\varepsilon_0 - d\gamma P) \left(\frac{n_0 + \Delta n_0}{2} \right) - n_0 kT \left[1 + \ln \left(\frac{n_0 - \Delta n_0}{n_0 + \Delta n_0} \right) \right] \left(\frac{n_0 + \Delta n_0}{n_0 - \Delta n_0} \right), \quad (1)$$

в то время как для ситуации, актуальной для ЛКН 1-го рода ($\varepsilon_0 - d\gamma P < kT$) свободная энергия может быть записана в виде

$$\delta F = \frac{1}{2} a_0 (T - T_c) P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + (\varepsilon_0 - d\gamma P) \left(\frac{n_0 + \Delta n_0}{2} \right) + \frac{kT}{2} \frac{(\Delta n_0)^2}{n_0}. \quad (2)$$

Здесь P — параметр порядка (поляризация); γ — фактор локального поля ($E = \gamma P$); n_0 — полная концентрация рассматриваемых дефектов; Δn_0 — разность концентраций центров в относительном минимуме (дипольное состояние) и недипольном абсолютном минимуме; ε_0 — энергия относительных минимумов, соответствующих дипольным состояниям.

Минимизируя (1) по Δn_0 и по P , находим, что равновесное значение поляризации в случае $\varepsilon_0 - d\gamma P \gg kT$ удовлетворяет трансцендентному уравнению

$$\ln \left[\frac{a_0 (T - T_c) P}{d\gamma n_0} \right] = \frac{d\gamma P - \varepsilon_0}{kT}. \quad (3)$$

Из (3) видно, что возможна реализация такой температурной точки, где $dP/dT \rightarrow \infty$, т. е. $dT/dP = 0$. Действительно, последнее уравнение, как следует из (3), соответствует

$$\ln \left[\frac{a_0 (T - T_c) P}{d\gamma n_0} \right] = \frac{d\gamma P - \varepsilon_0}{d\gamma P}. \quad (4)$$

Сравнивая (3) и (4), находим, что в точке $T_{\text{ФП}}$ изоморфного фазового перехода 1-го рода ($dP/dT \rightarrow \infty$) выполняется

$$kT_{\text{ФП}} = d\gamma P. \quad (5)$$

Подставляя (5) в (3), получаем уравнение для $T_{\text{ФП}}$ в виде

$$\ln \frac{a_0 (T_{\text{ФП}} - T_c) kT_{\text{ФП}}}{(\gamma d)^2 n_0} = 1 - \frac{\varepsilon_0}{kT_{\text{ФП}}}, \quad (6)$$

которое при необходимом здесь неравенстве $\varepsilon_0 > kT$ может выполняться даже для не слишком малых $(T_{\text{ФП}} - T_c)$ при достаточных концентрациях дефектов и величинах их дипольных моментов.

Минимизируя (2) по Δn_0 и по P , находим равновесное значение поляризации P в случае $(\varepsilon_0 - d\gamma P) < kT$ в виде

$$P = \frac{\gamma d n_0 (1 - \varepsilon_0 / 2kT)}{2a_0 (T - T_c) - n_0 (\gamma d)^2 / 2kT}. \quad (7)$$

Уравнение для температуры ЛКН 1-го рода $T_{\text{ЛКН}}$ может быть получено из (7), если в качестве P использовать значение, соответствующее

условию ЛКН 1-го рода (совпадению энергий абсолютного и относительного минимумов)

$$\varepsilon_0 = d\gamma P. \quad (8)$$

В результате

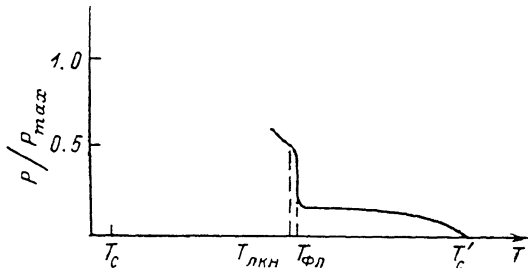
$$T_{\text{ЛКН}} = T_c + \frac{n_0 (\gamma d)^2}{2\alpha_0 \varepsilon_0}. \quad (9)$$

Величина $T_{\text{ЛКН}} < T_{\text{ФП}}$. Действительно, в области ЛКН 1-го рода поведение системы при слабом влиянии ангармонизма решетки, как следует из (2), соответствует поведению двух билинейным образом взаимодействующих мод, и не может приводить к $dP/dT \rightarrow \infty$. Однако при более высоких температурах за счет существенно негармонической зависимости δF (Δn_0) становится возможной реализация изоморфного фазового перехода 1-го рода (рис. 2).

Отметим, что точка ЛКН 1-го рода может непосредственно наблюдаться по скачку поляризации при достаточно быстром изменении температуры

Рис. 2. Температурная зависимость поляризации кристалла с дефектами.

T_c' — температура сегнетоэлектрического фазового перехода в кристалле с дефектами, $T_{\text{ФП}}$ — температура изоморфного фазового перехода 1-го рода, $T_{\text{ЛКН}}$ — температура локальной конфигурационной неустойчивости 1-го рода, T_c — температура сегнетоэлектрического фазового перехода в отсутствие дефектов.



(с более высокой скоростью, чем скорость фононно-индуцированных туннельных переходов при несовпадающих энергиях в абсолютном и относительном минимумах $\tau_{\text{ФИТ}}^1$ и скорость надбарьерных переходов τ^{-1}). В этом случае прыжковые туннельные переходы между состояниями абсолютного и относительного минимумов и тем самым обсуждаемое изменение поляризации возникают только при совпадении энергий абсолютного и относительного минимумов вследствие быстрого когерентного туннелирования без участия неупругого рассеяния фононов, т. е. при $T = T_{\text{ЛКН}}$. Кроме того, представляется возможным получать скачок поляризации в результате ЛКН 1-го рода, индуцированной относительно быстро изменяющимся внешним электрическим полем (со скоростью, большей $\tau_{\text{ФИТ}}^1$, τ^{-1}), которое приводит к совпадению энергий в абсолютном и относительном минимумах и возможности быстрых туннельных переходов. Отметим, что при гелиевых температурах, как правило, $\tau \gg 10^2$ с [12], в то же время в ряде случаев $\tau_{\text{ФИТ}} \sim 10^2$ с [13].

В качестве примера экспериментальной ситуации обсудим случай вакансий ионов Te^{2-} в сегнетоэлектрическом $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$. Вакансии Te^{2-} являются электронными триплетами, где за счет квадратичного псевдоэффекта Яна—Теллера на расщепленных спин-орбитальным взаимодействием состояниях возможно появление многоямного потенциала с относительными минимумами, обладающими дипольными моментами, т. е. являются дефектами рассматриваемого типа. Таким образом, здесь вблизи T_c возможно появление точки $T_{\text{ФП}}$, где $dP/dT \rightarrow \infty$ ($dn/dT \rightarrow \infty$). Возникновение в узкой области температур вблизи T_c существенно повышенной концентрации дипольных дефектов, а именно связанных с обсуждаемыми вакансиями ионов Te^{2-} , может служить возможной причиной гигантского всплеска парамагнетизма в области сегнетоэлектрического фазового перехода в $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ [14]. Рождающиеся дипольные дефекты являются эффективными рассеивающими центрами, что приводит к подавлению диамагнетизма Ландау вблизи T_c .

Л и т е р а т у р а

- [1] *Бадалян А. Г., Баранов П. Г., Вихнин В. С. и др.* ЖЭТФ, 1985, т. 88, № 4, с. 1359—1368.
- [2] *Бадалян А. Г., Баранов П. Г., Вихнин В. С., Храпцов В. А.* Письма в ЖЭТФ, 1986, т. 43, № 2, с. 87—89.
- [3] *Бадалян А. Г., Баранов П. Г., Вихнин В. С. и др.* ФТТ, 1987, т. 29, № 2, с. 545—549.
- [4] *Бондарь А. В., Вихнин В. С., Рябченко С. М.* ФТТ, 1986, т. 28, № 6, с. 1846—1855.
- [5] *Halperin В. J., Varma С. М.* Phys. Rev. B, 1976, vol. 14, N 9, p. 4030—4044.
- [6] *Вихнин В. С., Борковская Ю. Б.* ФТТ, 1978, т. 20, № 12, с. 3603—3607.
- [7] *Вихнин В. С.* В сб.: Кооперативные явления. Материалы Междунар. симпозиума «Синергетика и кооперативные явления в твердых телах и макромолекулах». Таллин: Валгус, 1983, с. 29—33.
- [8] *Вихнин В. С.* ФТТ, 1984, т. 26, № 3, с. 906—909.
- [9] *Литвинов В. И.* ФТТ, 1984, т. 26, № 4, с. 1184—1186.
- [10] *Литвинов В. И.* ФТТ, 1985, т. 27, № 5, с. 1552—1554.
- [11] *Вугмейстер Б. Е., Глинчук М. Д.* ЖЭТФ, 1980, т. 79, № 3 (9), с. 947—953.
- [12] *Van der Klink J. J., Rytz D., H6chli U. T., Borsa F.* Phys. Rev. B, 1983, vol. 27, N 1, p. 89—101.
- [13] *Вихнин В. С., Сочава Л. С., Толпаров Ю. Н.* ФТТ, 1984, т. 26, № 9, с. 2661—2668.
- [14] *Вихнин В. С., Лашкарев Г. В.* Тез. докл. XII совещ. по теории полупроводников. Киев, 1985, ч. I, с. 151.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
25 марта 1987 г.
В окончательной редакции
11 декабря 1987 г.