

Параметры потенциальной ямы нецентрального атома Ge в твердом растворе GeTe—SnTe

© А.И. Лебедев, И.А. Случинская

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

E-mail: swan@scon155.phys.msu.su

(Поступила в Редакцию 11 сентября 2006 г.)

Предложен подход, позволяющий определить форму трехмерного многоямного потенциала нецентрального атома из данных EXAFS. Параметры потенциальной ямы атома Ge в GeTe и $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($x \geq 0.4$) определялись в классическом и квантово-механическом приближениях. Глубина потенциальных ям изменялась в пределах 20–40 meV в зависимости от содержания Ge, что указывает на промежуточный характер фазового перехода (между переходами типа смещения и порядок–беспорядок) в этих кристаллах.

Проверка условий применимости классического приближения обнаружила принципиальную необходимость учета квантовых эффектов при определении параметров потенциальной ямы нецентрального атома Ge в $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$. Квантово-механический расчет показал, что энергия нижнего уровня в колебательном спектре атома Ge с точностью до нескольких meV совпадает с максимумом энергии в потенциальной яме. Высокая вероятность туннелирования или надбарьерного перехода нецентрального атома между минимумами потенциальной ямы исключает возможность замораживания переориентации диполей при низких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-16523).

PACS: 61.10.Ht, 61.72.-y, 77.84.Bw

1. Введение

Большой интерес к изучению нецентральных примесей связан с тем, что присутствие этих примесей в кристаллах может вызывать появление сегнетоэлектрических фазовых переходов (ФП) [1]. Чтобы объяснить свойства таких ФП на микроскопическом уровне, необходимо знать форму потенциальной ямы нецентральных примесей.

В микроскопической модели сегнетоэлектричества в одномерном случае гамильтониан задачи имеет хорошо известный вид [2]

$$\hat{H} = \sum_i \left(\frac{1}{2M} p_i^2 + \frac{A}{2} x_i^2 + \frac{B}{4} x_i^4 \right) + \frac{C}{2} \sum_{i,j} (x_i - x_j)^2 - E \sum_i x_i, \quad (1)$$

где M — масса атома, x_i и p_i — его координата и импульс, E — напряженность внешнего электрического поля, A , B и C — некоторые коэффициенты. Уравнение (1) может быть представлено в виде суммы независимых уравнений, описывающих движение одного атома в эффективном потенциале:

$$\hat{H} = \sum_i \left[\frac{1}{2M} p_i^2 + \left(\frac{A+2C}{2} x_i^2 + \frac{B}{4} x_i^4 \right) - x_i \left(C \sum_{j \neq i} x_j + E \right) \right]. \quad (2)$$

Потенциал (2) состоит из двух слагаемых: локального ангармонического потенциала $((A+2C)/2)x^2 + (B/4)x^4$ и слагаемого, описывающего взаимодействие рассматриваемого атома со всеми другими атомами и внешним полем. Если пренебречь квантовыми эффектами, необходимым условием появления ФП в кристалле в микроскопической модели является условие $A < 0$ [2]. В этом случае локальный потенциал имеет два эквивалентных минимума (в трехмерном случае — до восьми минимумов, число которых зависит от симметрии узла, занимаемого атомом). Уравнение (1) позволяет в рамках единого подхода описать как переходы типа смещения, так и переходы типа порядок–беспорядок.

В рамках микроскопической модели вопрос о том, будет ли ФП в простой кубической решетке ближе к переходам типа порядок–беспорядок или к переходам типа смещения, определяется соотношением между двумя характерными энергиями задачи [2]: глубиной ямы $U_w = A^2/4B$ и „энергией связи“ $U_b = 6|A|C/B$, которая равна энергии, необходимой для перемещения одного атома со дна ямы в максимум потенциальной ямы (при $x = 0$) при условии, что все остальные атомы остаются в упорядоченном состоянии. Безразмерный параметр $s = U_w/U_b$ определяет свойства и динамику фазового перехода: при $s \gg 1$ его относят к переходам типа порядок–беспорядок, а при $s \ll 1$ — к переходам типа смещения. Учитывая, что в микроскопической модели температура ФП равна $kT_c \approx (3/\ln 2)|A|C/B$ в пределе $s \gg 1$ и $kT_c \approx (8\pi/3)|A|C/B$ в пределе $s \ll 1$ [3], можно считать, что $U_b \approx kT_c$ и поэтому $s \approx U_w/kT_c$. Таким образом, чтобы определить тип ФП, необходимо знать глубину потенциальной ямы.

ФП в реальных сегнетоэлектриках редко могут быть однозначно отнесены к переходам типа смещения или порядок–беспорядок; чаще ФП в них носит промежуточный характер. Вопрос о близости переходов к одному из двух типов обычно решается на основании их свойств: по величине постоянной Кюри, при наблюдении мягкой моды, поведения теплоемкости вблизи T_c . Однако часто результаты этих измерений трудно интерпретировать: мягкая мода затухает, зависимость теплоемкости искажается из-за присутствия дефектов, диэлектрические измерения затруднены в образцах с высокой проводимостью. Решением проблемы могло бы быть прямое определение параметров микроскопического гамильтониана (1). Это имело бы принципиальное значение для понимания природы ФП в кристаллах и предсказания их свойств.

Примером системы, исследования которой дают противоречивую информацию о типе ФП, является система GeTe–SnTe. Компоненты этой системы образуют непрерывный ряд твердых растворов со структурой типа NaCl в высокотемпературной фазе. Температура ФП в сегнетоэлектрическую фазу с ромбоэдрической структурой в твердом растворе $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ увеличивается с ростом x от ~ 100 до 700 К [4]. Прецизионные рентгеновские исследования искажений решетки ниже T_c [5] показали, что род ФП в этих кристаллах изменяется при увеличении x : переход является переходом второго рода при $x < 0.28$ и первого рода при $x > 0.28$. Поведение теплоемкости [6] и упругих модулей [7] в окрестности точки Кюри свидетельствует о близости ФП к переходам типа смещения (в GeTe, кроме того, наблюдается мягкая мода [8]). В то же время исследования тонкой структуры в спектрах рентгеновского поглощения (EXAFS) [9] указывают, что атомы Ge смещены из узла решетки как ниже, так и выше T_c , что свидетельствует о существовании многоямого потенциала для этих атомов и ФП типа порядок–беспорядок. Эти противоречивые данные и простота кристаллической структуры кристалла (два атома в примитивной ячейке) побудили нас использовать технику EXAFS-спектроскопии для изучения формы потенциальной ямы атомов Ge в $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$. Предлагаемый нами подход может оказаться полезным и при исследовании более сложных сегнетоэлектриков.

2. Описание подхода

Метод EXAFS-спектроскопии является мощным методом исследования локальной структуры кристаллов. Он уже привлекался для того, чтобы ответить на вопрос о том, является ли потенциальная яма в ряде сегнетоэлектриков одно- или многоямой [10–15]. Решение этой задачи по сути сводится к изучению движения атома в сильно ангармоничном кристалле.

В настоящее время для определения параметров ангармонизма одноямычных потенциалов на основе данных EXAFS используется метод кумулянтных разложе-

ний [16]. Однако при практическом использовании этого подхода требуется, чтобы ангармонизм был не очень сильным, чтобы можно было ограничиться несколькими первыми членами разложения по k . Кроме того, метод неприменим для кристаллов, в которых потенциал имеет несколько минимумов, и не дает информации об анизотропии атомного движения. Поскольку потенциал нецентральных примесей имеет несколько энергетически эквивалентных минимумов, для решения поставленной задачи необходимо искать другой подход.

В настоящей работе предложен новый метод решения задачи определения параметров многоямого потенциала нецентральных примесей, который свободен от недостатков, присущих методу кумулянтных разложений. Основными особенностями этого подхода являются: 1) использование при вычислении теоретической функции EXAFS точного трехмерного интегрирования, которое позволяет работать с потенциалами с произвольной степенью ангармонизма; 2) выделение кластера, задающего взаимное положение атомов в первой координационной сфере поглощающего атома, которое позволяет рассматривать многоямычные потенциалы и определять параметры анизотропии атомного движения.

В теории EXAFS в приближении однократного рассеяния осциллирующая часть в спектре на K -краю поглощения (функция EXAFS) может быть записана следующим образом [17]:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{S_0^2}{k} \text{Im} \left\{ f(k, \pi) e^{2i\delta_1} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_j) e^{-2r_j/\lambda}}{r_j^2} e^{2ikr_j} d\mathbf{r}_j \right\}, \quad (3)$$

где суммирование идет по всем ближайшим соседям; S_0^2 — фактор, учитывающий многоэлектронные эффекты и неупругое рассеяние; f — комплексная функция обратного рассеяния; δ_1 — фаза вылета фотоэлектрона из поглощающего атома; λ — длина свободного пробега фотоэлектрона; k — его волновой вектор, связанный с энергией E поглощенного кванта и энергией фотоионизации уровня E_0 формулой $k = \sqrt{2m(E - E_0)}/\hbar$; $\rho(\mathbf{r})$ — вероятность нахождения рассеивающего атома в точке \mathbf{r} (за начало системы отсчета принято положение поглощающего атома), а $r = |\mathbf{r}|$ — расстояние между поглощающим и рассеивающим атомами. Функции S_0^2 , f , δ_1 , λ являются функциями, характеризующими поглощающий и рассеивающий атомы, а информация о локальной структуре и движении атомов содержится в функции распределения $\rho(\mathbf{r})$.

Возможность нахождения параметров потенциальной ямы из спектров EXAFS основана на том, что функция $\rho(\mathbf{r})$ определяется $V(\mathbf{r})$. Предлагаемый нами подход к обработке спектров EXAFS состоит в следующем. Сначала мы параметризуем трехмерный потенциал $V(\mathbf{r})$, учитывая симметрию кристалла, затем вычисляем нормализованную функцию распределения $\rho(\mathbf{r})$ и подставляем ее в уравнение (3), чтобы рассчитать теоретический спектр EXAFS и сравнить его с экс-

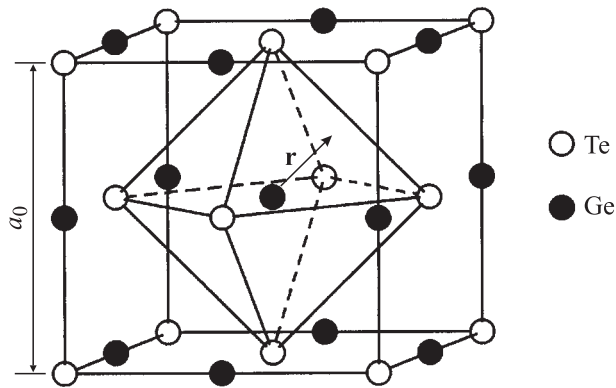


Рис. 1. Фрагмент ГЦК-решетки с атомом Ge, движущимся в октаэдре, образованном атомами теллура.

периментальным спектром. Далее, варьируя параметры потенциала и повторяя процедуру вычисления теоретического спектра, минимизируем среднеквадратичное расхождение между расчетным и экспериментальным спектрами EXAFS и таким образом определяем форму потенциальной ямы.

Выше температуры ФП наши кристаллы имеют структуру NaCl, показанную на рис. 1. В этой структуре каждый нецентральный атом Ge движется в октаэдре, сформированном шестью атомами Te. Поскольку в сегнетоэлектриках смещение сегнетоактивных атомов из узлов решетки в результате теплового движения всегда больше, чем для окружающих атомов, в качестве первого приближения можно пренебречь тепловым движением атомов теллура и рассматривать только движение атома Ge в жестком октаэдре. В наших экспериментах поглощающими атомами являются атомы Ge, а рассеивающими — атомы Te. Поскольку нас интересует атомное движение Ge, удобнее выделить кластер из семи атомов (Ge + 6Te) и перейти к новой системе отсчета, начало которой расположено в центре симметрии октаэдра. Учитывая, что $\rho(\mathbf{r})$ является парной функцией распределения, можно переписать уравнение (3) в новой системе отсчета и показать, что выражение для $\chi(k)$ остается тем же, за исключением того, что вектор \mathbf{r} теперь становится координатой атома Ge, а $\rho(\mathbf{r})$ — вероятностью нахождения атома Ge в точке \mathbf{r} . В новой системе отсчета атомы теллура располагаются на расстоянии $a_0/2$ от начала координат вдоль осей $\langle 100 \rangle$ (a_0 — параметр решетки). Это значит, что для атома Ge, находящегося в точке $\mathbf{r} = (x, y, z)$, вклад от шести атомов Te в функцию EXAFS (3) будет определяться шестью трехмерными интегралами, в которых расстояния r_j рассчитываются по формулам $r_{1,2}^2 = (a_0/2 \pm x)^2 + y^2 + z^2$, $r_{3,4}^2 = x^2 + (a_0/2 \pm y)^2 + z^2$, $r_{5,6}^2 = x^2 + y^2 + (a_0/2 \pm z)^2$.

Как уже отмечалось выше, потенциал $V(\mathbf{r})$ состоит из двух частей: локального ангармоничного потенциала $V_{\text{loc}}(\mathbf{r})$ и слагаемого $V_{\text{mf}} = (\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}_{\text{mf}})$, описывающего взаимодействие атома с другими атомами и внешним полем. Разложим потенциал $V_{\text{loc}}(\mathbf{r})$ в окрестности начала

координат по степеням компонент атомных смещений. Для узла, характеризуемого точечной группой симметрии O_h , разложение по степеням до четвертого порядка имеет вид

$$V_{\text{loc}}(\mathbf{r}) = \alpha + \beta r^2 + \gamma r^4 + \delta(x^2 y^2 + x^2 z^2 + y^2 z^2),$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \quad (4)$$

где α , β , γ и δ — некоторые коэффициенты. Поскольку функция распределения не зависит от выбора начала отсчета энергии, положим $\alpha = 0$. Тогда выражение (4) можно переписать следующим образом:

$$V_{\text{loc}}(\mathbf{r}) = a(-2R_{\text{min}}^2 r^2 + r^4) + d\left(x^2 y^2 + x^2 z^2 + y^2 z^2 - \frac{r^4}{3}\right), \quad (5)$$

где $a = \gamma + \delta/3 > 0$ — параметр, характеризующий изотропную часть ангармонизма четвертого порядка, $R_{\text{min}}^2 = -\beta/(2\gamma + 2\delta/3)$ — квадрат расстояния до минимума потенциала, $d = \delta$ — параметр, описывающий анизотропную часть ангармонизма четвертого порядка. Как уже отмечалось, в низкосимметричной фазе $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ атомы Ge смещены в направлении $\langle 111 \rangle$ (один из восьми эквивалентных минимумов), поэтому параметр $d < 0$. Параметры a , R_{min}^2 и d по сути являются параметрами локального ангармоничного потенциала в уравнении (2), обобщенном на трехмерный случай.

Поскольку обсуждаемые в настоящей работе экспериментальные данные получены для образцов, находящихся в сегнетоэлектрической фазе, при обработке данных необходимо учесть существование выделенного направления (слагаемое V_{mf}) и ромбоэдрическое искажение решетки. Оценим степень влияния этих факторов и значимость инвариантов более высоких степеней на получаемые результаты. Обработка данных с учетом известного из эксперимента ромбоэдрического искажения решетки практически не влияла на согласие экспериментальных и теоретических спектров и значения параметров локального потенциала. Учет в разложении (4) инвариантов шестого порядка показал, что их влияние на данные, полученные по крайней мере при низкой температуре, также несущественно. Что касается молекулярного поля \mathbf{E}_{mf} , то хотя его влияние на параметры потенциала может быть заметным, однако попытка использовать его в качестве еще одного подгоночного параметра при обработке данных не оказалась успешной (согласие экспериментальных и теоретических спектров слабо зависело от \mathbf{E}_{mf}). Поэтому в настоящей работе в качестве первого приближения мы решили пренебречь ромбоэдрическим искажением, инвариантами шестого порядка и влиянием молекулярного поля.

Если температура измерений превышает температуру Дебая, так что классическое приближение применимо, вероятность нахождения атома в произвольной точке кристалла определяется значением потенциальной энергии в этой точке: $\rho(\mathbf{r}) \sim \exp(-V(\mathbf{r})/kT)$. При более низкой температуре необходимо учесть квантовый характер

движения атома, и тогда соотношение между $\rho(\mathbf{r})$ и $V(\mathbf{r})$ становится более сложным (см. раздел 5). Обсуждение начнем с классического приближения (раздел 4). Далее в разделе 5 рассчитаем колебательный спектр для атома Ge, движущегося в найденном многоямном анизотропном потенциале. Сравнив функции распределения, рассчитанные в классическом и строгом квантовомеханическом подходах, покажем, что эти функции существенно различаются и, следовательно, корректное определение параметров потенциала требует квантовомеханического подхода. Данные, полученные в рамках квантовомеханического подхода, будут представлены в разделе 6.

3. Эксперимент

Измерения проводились на поликристаллических образцах твердого раствора $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ с $x = 0.4, 0.7$ и 1.0 . Образцы получались сплавлением бинарных соединений с последующим гомогенизирующим отжигом при 620°C в течение 48 h. Непосредственно перед измерениями образцы растирались в порошок, который просеивался через сито и наносился на поверхность ленты типа „скоч“. Оптимальная для записи спектров толщина поглощающего слоя получалась путем 8–16-кратного складывания ленты.

Спектры EXAFS на K -краю поглощения Ge (11.103 keV) были получены на станции 7.1 источника синхротронного излучения SRS (Великобритания) при энергии электронов 2 GeV и токе 240 mA . Излучение монохроматизировалось двухкристальным монохроматором Si (111). Спектры записывались в геометрии на пропускание; интенсивность падающего на образец (I_0) и прошедшего через него (I_t) излучения регистрировалась ионизационными камерами. Образцы помещались в азотный криостат с регулируемой температурой и исследовались в интервале температур $77\text{--}300\text{ K}$.

Выделение функции EXAFS из спектров поглощения $x\mu(E) = \ln(I_0/I_t)$ (здесь E — энергия фотонов) проводилось традиционным способом [17,18]. После вычитания фона, обусловленного поглощением излучения другими атомами, с помощью сплайнов выделялась монотонная часть атомного поглощения $x\mu_0(E)$ и рассчитывалась зависимость $\chi(k) = (x\mu - x\mu_0)/x\mu_0$ как функция волнового вектора фотоэлектрона $k = [2m(E - E_0)/\hbar^2]^{1/2}$. За начало отсчета энергии E_0 принималась энергия, отвечающая точке перегиба на краю поглощения. Величина скачка $x\mu$ на краю поглощения изменялась в пределах $0.19\text{--}0.5$.

Далее на экспериментальных кривых $\chi(k)$ с помощью прямого и обратного преобразований Фурье с использованием модифицированного окна Хэннинга [17] выделялась информация об интересующей нас первой координационной сфере. Типичный диапазон выделения в R -пространстве составлял $\Delta R = 1.65\text{--}3.55\text{ \AA}$, в

k -пространстве — $\Delta k = 2.8\text{--}12.7\text{ \AA}^{-1}$. Дальнейшая обработка данных состояла в варьировании параметров задачи (значений $a, d, R_{\min}^2, S_0^2, a_0$, а также сдвига энергии нуля dE_0 [17]) и нахождении тех параметров, при которых среднеквадратичное расхождение между расчетным спектром $k\chi(k)$ и спектром, выделенным указанным выше способом из экспериментальной кривой, было минимальным. Необходимые для расчета теоретических спектров функции $f(k, \pi)$, $\delta_1(k)$, $\lambda(k)$ вычислялись с помощью программы FEFF [19].

Как известно [17], число подгоночных параметров при анализе данных EXAFS не должно превышать так называемое число независимых параметров в данных $N_{\text{ind}} = (2/\pi)\Delta R\Delta k$. В нашем случае число варьируемых параметров было равно шести при $N_{\text{ind}} = 9\text{--}12$.

4. Классическое приближение

Типичные спектры EXAFS, выделенные описанным выше способом, и их наилучшая аппроксимация по методу, описанному в разделе 2, для образца $\text{Sn}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}\text{Te}$ при трех различных температурах представлены на рис. 2. Небольшое расхождение кривых возникает из-за того, что процедура выделения сигнала от первой координационной сферы не позволяет полностью подавить вклад от второй координационной сферы.

На рис. 3 показано сечение изоэнергетических поверхностей, рассчитанное на основании найденных параметров потенциала для образца с $x = 0.7$ при $T = 80\text{ K}$. Видно, что кривые равного потенциала сильно вытянуты в направлении $\langle 111 \rangle$ и наиболее быстро потенциальная энергия возрастает при смещении в направлении $\langle 100 \rangle$.

Температурные зависимости параметров a, R_{\min}^2 и $|d|$ для всех изученных образцов $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ представлены

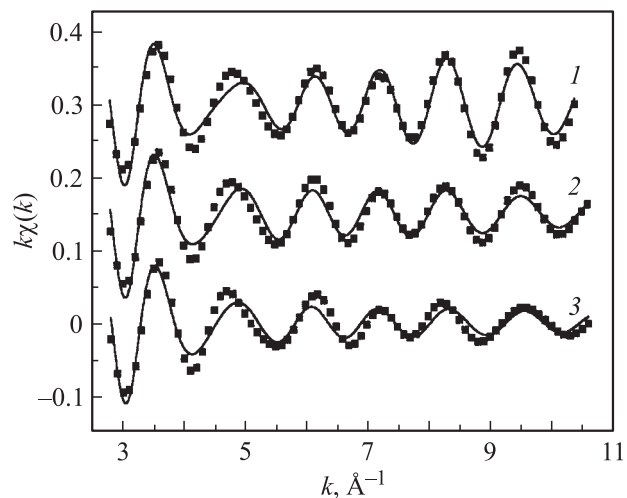


Рис. 2. Сравнение экспериментальных (точки) и расчетных (сплошные линии) спектров EXAFS для образца $\text{Sn}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}\text{Te}$ при $T = 80$ (1), 180 (2) и 275 K (3).

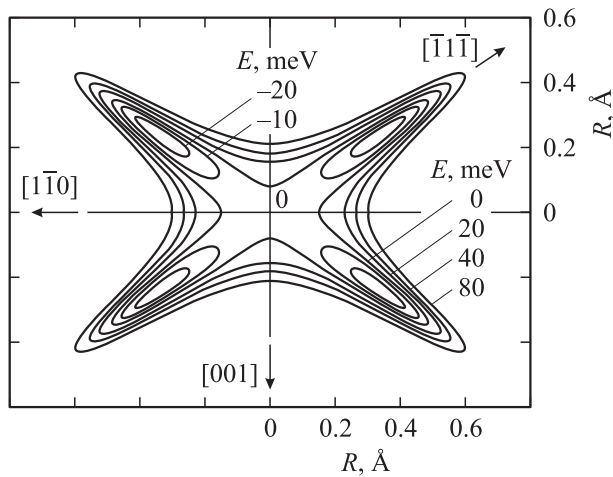


Рис. 3. Изоэнергетические поверхности, полученные сечением потенциальной ямы для образца Sn_{0.3}Ge_{0.7}Te при 80 К плоскостью, перпендикулярной оси $\langle 110 \rangle$.

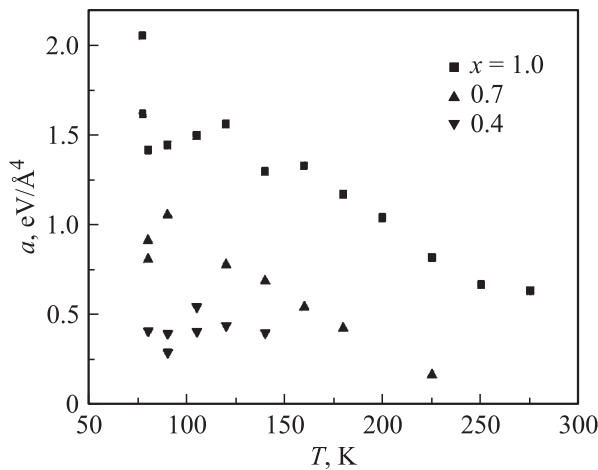


Рис. 4. Температурная зависимость параметра a для образцов Sn_{1-x}Ge_xTe с различными x .

на рис. 4–6.¹ Из сопоставления рис. 4 и 6 видно, что параметр $|d|$ примерно на два порядка больше параметра a . Это означает, что искомым потенциал характеризуется сильной анизотропией. Действительно, как следует из формулы (5), минимальное значение коэффициента при r^4 (равное a) достигается при смещении атома Ge в направлении $\langle 111 \rangle$, а максимальное (равное $a + |d|/3$) — при его смещении в направлении $\langle 100 \rangle$. Это не удивительно, поскольку соседние атомы Te располагаются в направлении $\langle 100 \rangle$ от узла Ge и смещение в этом направлении сопровождается сильным нелинейным отталкиванием. В то же время направление $\langle 111 \rangle$ является направлением на лунку в плотноупакованной атомной плоскости, и в этом на-

¹ Следует отметить, что нам не удалось надежно определить параметры для ряда спектров, записанных при высоких температурах. По-видимому, при обработке этих спектров необходимо учитывать вклад инвариантов шестого порядка.

правлении нецентральные атомы Ge смещаются намного легче (рис. 1).

Как следует из формулы (5), глубина потенциальных ям равна $U_w = aR_{\min}^4$. Оценки U_w дают ≈ 40 meV для образца с $x = 1$, ≈ 30 meV для образца с $x = 0.7$ и ≈ 20 meV для образца с $x = 0.4$. Таким образом, значение введенного выше безразмерного параметра $s = U_w/kT_c$ оказывается около 0.65 во всех исследованных образцах. Это означает, что в случае твердого раствора Sn_{1-x}Ge_xTe мы имеем дело с ФП, промежуточным между переходами типа смещения и порядок–беспорядок.

Заметим, что в более ранних экспериментальных работах обнаружение нецентрального смещения атома при температуре выше температуры Кюри связывалось с ФП типа порядок–беспорядок. Этот вывод, однако, не столь однозначен, поскольку, как уже упоминалось в разделе 1, в микроскопической модели тип фазового перехода определяется параметром s . Таким образом, чтобы доказать, что ФП относится к типу порядок–беспорядок, необ-

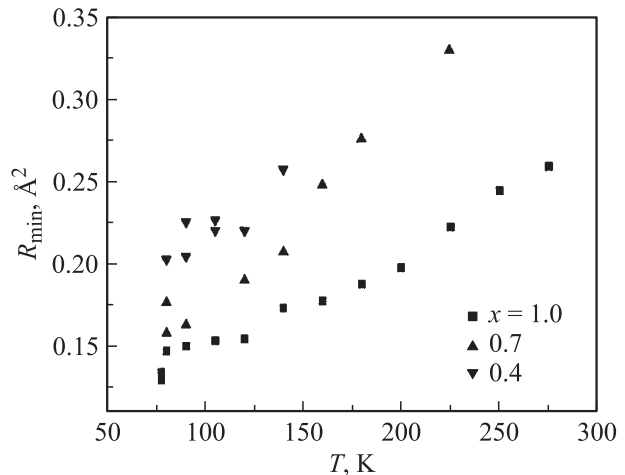


Рис. 5. Температурная зависимость параметра R_{\min}^2 для образцов Sn_{1-x}Ge_xTe с различными x .

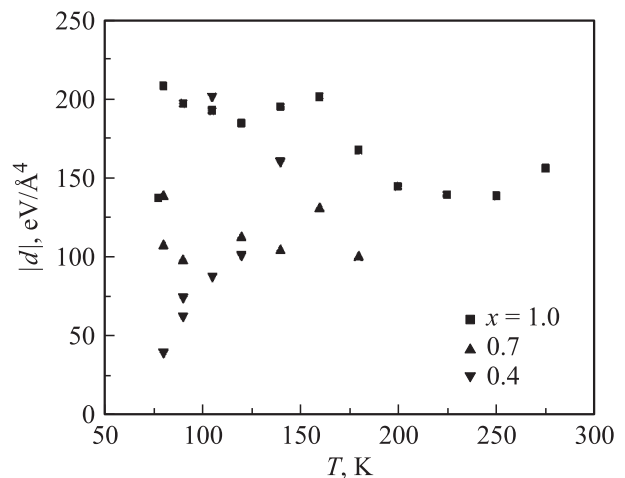


Рис. 6. Температурная зависимость параметра d для образцов Sn_{1-x}Ge_xTe с различными x .

ходимо провести полный анализ формы потенциальной ямы и убедиться, что глубина ямы удовлетворяет условию $U_w \gg kT_c$.

Неожиданным результатом, полученным в настоящей работе, оказалась сильная температурная зависимость параметров a и R_{\min}^2 .² Из рис. 4 и 5 следует, что в образцах с $x \geq 0.7$ значение a уменьшается, а R_{\min}^2 возрастает с увеличением температуры, причем глубина потенциальной ямы $U_w = aR_{\min}^4$ остается практически неизменной. Следует заметить, что эти достаточно сильные изменения параметров потенциала не приводят к заметному изменению среднего квадрата смещения частицы из узла решетки. Вычисление температурной зависимости величины

$$\langle r^2 \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) r^2 d\mathbf{r} \quad (6)$$

показало, что смещение „центра тяжести“ функции распределения при увеличении T от 80 до 300 К не превышает 0.04 Å (12%). Одной из причин такого изменения является тепловое расширение кристалла, хотя это может быть и не единственной причиной.

Как следует из рис. 4, экстраполяция зависимостей $a(T)$ для образцов с $x \geq 0.7$ в область высоких температур предсказывает отрицательные значения параметра a при температуре Кюри ($T_x \approx 700$ К для образца с $x = 1$ и ≈ 500 К для образца с $x = 0.7$). В [3] показано, что в пределе типа смещения ($s \ll 1$) между коэффициентом при четвертой степени параметра порядка A_{th} в термодинамическом потенциале и коэффициентом a в микроскопическом потенциале существует прямая связь, и поэтому отрицательные значения a могли бы указывать на ФП первого рода (условием которого является $A_{\text{th}} < 0$). Однако в нашем случае ($s \sim 1$) связь между коэффициентами A_{th} и a оказывается намного сложнее [20]. К сожалению, в настоящий момент мы не можем сделать вывод о знаке величины A_{th} на основании найденных параметров микроскопического потенциала, поскольку для оценки A_{th} необходимо знать значения коэффициентов шестого порядка в разложении $V_{\text{loc}}(\mathbf{r})$, которыми мы пренебрегли при анализе данных. Кроме того, учет молекулярного поля, которым мы также пренебрегли в настоящей работе, может повлиять на полученные результаты. Эти вопросы требуют дальнейшего исследования.

5. Проверка условий применимости классического приближения

Проведенная выше обработка данных основывалась на использовании классического приближения. Обосновать применимость классического приближения можно, ре-

² Из-за трехмерного характера решаемой проблемы задача нахождения ошибок в определении параметров, связанных со статистическими флуктуациями в экспериментальных данных, является отдельной сложной задачей. В настоящее время мы можем оценить уровень ошибок из разброса параметров для спектров, записанных в одинаковых условиях.

шив задачу строгим методом (с помощью квантовой механики) и проверив, что оба решения дают одинаковый результат.

Для вычисления функции распределения строгим методом необходимо было решить уравнение Шредингера для найденного в классическом приближении сильно анизотропного и ангармоничного потенциала $V(\mathbf{r})$ и найти набор волновых функций $\{\psi_i\}$ и собственных значений $\{E_i\}$. Уравнение Шредингера решалось численно вариационным методом в одном октанте на решетке размером $121 \times 121 \times 121$; симметрия решения учитывалась с помощью граничных условий. На рис. 7, а показан энергетический спектр атома Ge в потенциальной яме, найденной в классическом приближении. Видно, что энергия самого нижнего состояния лежит на 5.3 meV выше нуля (за начало отсчета энергии принято значение потенциала $V(0)$), т. е. примерно на 30 meV выше минимума потенциала. Это означает, что атом не локализован ни в одном минимуме, хотя потенциал является многоминимумным. Мы считаем, что сильное „выталкивание“ энергетических уровней является следствием сильной анизотропии рассматриваемой задачи: локализация атомного движения в „каналах“, вытянутых вдоль направления $\langle 111 \rangle$ (рис. 3), приводит к значительному возрастанию кинетической энергии атома. Таким образом, роль квантовых эффектов в задаче оказалась неожиданно большой.

На рис. 8 проведено сравнение двух функций распределения: функции, полученной из обработки спектра EXAFS для образца $\text{Sn}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}\text{Te}$ при 80 К в классическом приближении ($\rho(\mathbf{r}) \sim \exp[-V(\mathbf{r})/kT]$), и функции

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{Z} \sum_i e^{-E_i/kT} |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad Z = \sum_i e^{-E_i/kT}, \quad (7)$$

рассчитанной методами квантовой статистики по первым двадцати волновым функциям, отвечающим тому

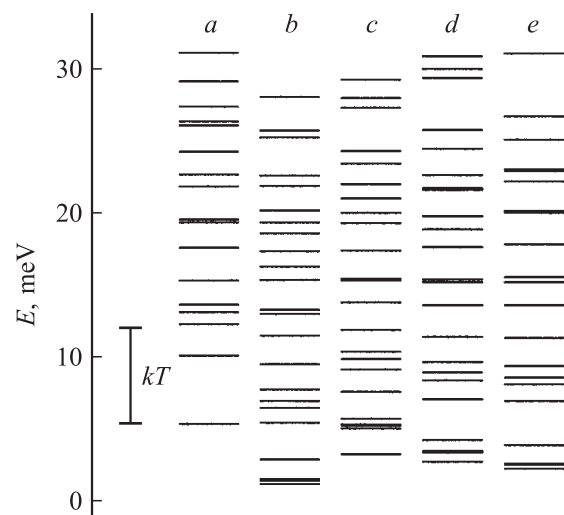


Рис. 7. Колебательный спектр атома Ge для образца $\text{Sn}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}\text{Te}$ при 80 К в потенциальных ямах, полученных в классическом и квантово-механическом приближениях.

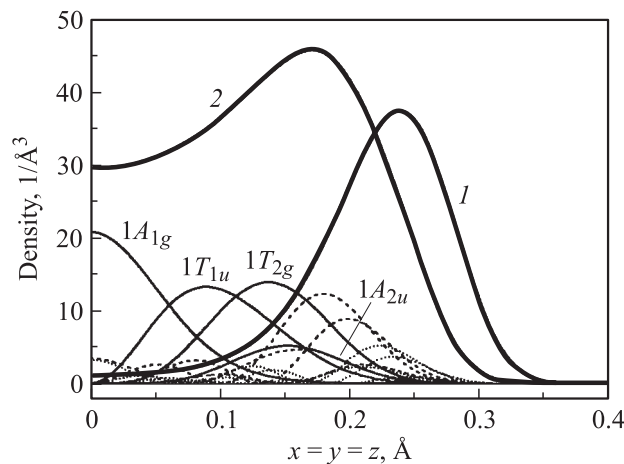


Рис. 8. Сравнение функции распределения в направлении $\langle 111 \rangle$, полученной при обработке спектра EXAFS для образцов $\text{Sn}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}\text{Te}$ при 80 К в классическом приближении (1), и квантово-механической функции распределения (2), построенной по двадцати волновым функциям для потенциала, найденного в классическом приближении. Тонкими сплошными, штриховыми и пунктирными линиями показан вклад первых двенадцати волновых функций в квантово-механическую функцию распределения.

же самому потенциалу $V(\mathbf{r})$. Как следует из рис. 8, эти функции распределения существенно различаются как по форме кривой, так и по положению максимума. Это свидетельствует о том, что при изучении многоямных потенциалов классическое приближение для обработки спектров EXAFS, полученных по крайней мере при низких температурах, неприменимо.

6. Квантово-механический подход

При строгом квантово-механическом подходе, который последовательно учитывает квантовые эффекты, задача обработки данных EXAFS становится намного сложнее. Для параметризованного потенциала (5) сначала нужно рассчитать волновые функции и собственные значения и подставить их в уравнение (7). После этого полученная функция распределения $\rho(\mathbf{r})$ может быть подставлена в уравнение (3) для расчета функции EXAFS $\chi(k)$. Варьируя параметры потенциала и каждый раз повторяя квантово-механические вычисления, с помощью одного из алгоритмов минимизации можно найти набор параметров, при которых среднеквадратичное расхождение между расчетным и экспериментальным спектрами EXAFS становится минимальным.

Поскольку предлагаемый подход требует большого объема вычислений, для того чтобы оценить значения параметров потенциала, нам приходится проводить расчет, используя минимальный набор волновых функций. Если спектры EXAFS получены при достаточно низкой температуре измерений, то в колебательном спектре

заселено лишь несколько самых низких по энергии уровней. Однако, поскольку сам колебательный спектр сложным образом зависит от параметров потенциала и изначально неизвестно, сколько волновых функций требуется учитывать, было решено подходить к решению задачи итерационным способом. Обработывались одни и те же спектры EXAFS образцов $\text{Sn}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}\text{Te}$ и GeTe, записанные при самой низкой температуре (80 К), до тех пор, пока энергия уровней, которыми мы пренебрегали, не становилась более чем на $\sim 2kT$ выше энергии основного состояния.

Параметры потенциала и глубина потенциальных ям, полученные при обработке спектров EXAFS $\text{Sn}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}\text{Te}$ и GeTe при 80 К в рамках классического приближения (КП) и квантово-механического подхода с различным числом учитываемых волновых функций

Число волновых функций	$a, \text{eV}/\text{Å}^4$	$R_{\min}^2, \text{Å}^2$	$d, \text{eV}/\text{Å}^4$	U_w, meV	Σ
$\text{Sn}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}\text{Te}$					
КП	0.8476	0.1717	-137.19	24.91	0.016752
1	0.6924	0.2321	-85.60	37.30	0.017427
4	0.5032	0.2553	-80.21	32.80	0.017309
8	0.7863	0.2266	-115.28	40.36	0.017153
12	0.9662	0.2166	-142.77	45.32	0.017078
GeTe					
КП	1.4864	0.1414	-172.91	29.73	0.014853
1	1.0996	0.1858	-95.21	37.95	0.015388
4	0.9212	0.1993	-109.07	36.61	0.015220
8	1.4183	0.1763	-133.83	44.08	0.015058
12	1.7146	0.1686	-154.39	48.74	0.015041

Сначала мы предположили, что для описания движения атома Ge достаточно учесть только самый нижний уровень $1A_{1g}$ (уровень, отвечающий нулевым колебаниям).³ Колебательный спектр для найденного в этом приближении потенциала представлен на рис. 7, *b*, а сами значения параметров потенциала — в таблице. Поскольку расщепление уровней энергии в низколежащей группе возбуждений составляет всего $\Delta E = 0.346 \text{ meV} \ll kT$ и, следовательно, эти состояния возбуждены примерно в равной степени, ясно, что сделанное приближение не является хорошим.

Далее мы рассмотрели задачу, в которой была учтена группа из четырех уровней с наименьшей энергией ($1A_{1g}$, $1T_{1u}$, $1T_{2g}$ и $1A_{2u}$) и принято во внимание трехкратное вырождение функций с симметрией T_{1u} и T_{2g} . Результаты этих расчетов представлены на рис. 7, *c* и в таблице. Поскольку первый неучтенный в этом приближении уровень ($2A_{1g}$) оказался на 2.466 meV

³ В обозначении волновых функций первая цифра отвечает главному квантовому числу (как и в атоме водорода, оно определяет число нулей в радиальной части волновой функции), а следующие за ней символы — угловую симметрию функции.

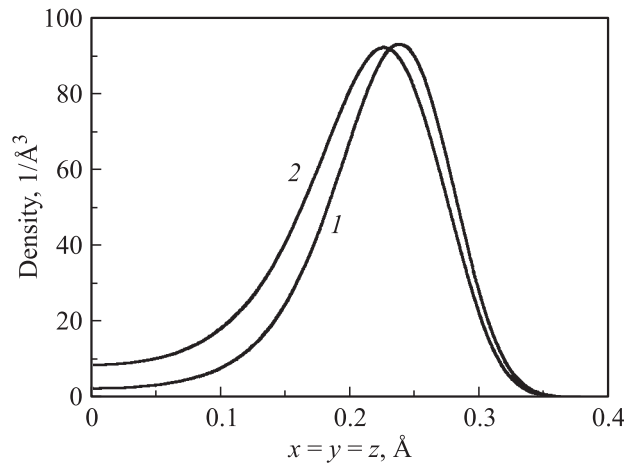


Рис. 9. Сравнение функций распределения в направлении $\langle 111 \rangle$, полученных при обработке спектра EXAFS для образца $\text{Sn}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}\text{Te}$ при 80 К в классическом (1) и квантово-механическом (2) приближении. Параметры потенциала взяты из последних двух строк таблицы.

выше основного уровня (что меньше kT), понятно, что необходимо учитывать большее число волновых функций.

Расчет, реализованный с учетом восьми волновых функций ($1A_{1g}$, $1T_{1u}$, $1T_{2g}$, $1A_{2u}$, $2A_{1g}$, $2T_{1u}$, $2T_{2g}$ и $2A_{2u}$), уже можно считать вполне приемлемым, поскольку ближайший неучтенный уровень ($3A_{1g}$) лежит на 6.989 meV выше основного уровня, что чуть больше kT (см. рис. 7, *d* и таблицу).

Наконец, расчет с учетом двенадцати волновых функций (добавлены состояния $3A_{1g}$, $3T_{1u}$, $3T_{2g}$ и $3A_{2u}$) дает наиболее надежные результаты: ближайший неучтенный уровень лежит на 13.356 meV выше основного уровня (см. рис. 7, *e* и таблицу).

Рассмотрим тенденции изменения параметров потенциала, которые наблюдаются при учете все большего числа волновых функций, и сравним их с параметрами, полученными в классическом приближении. Как следует из таблицы, с ростом числа волновых функций согласие расчетных и экспериментальных кривых, характеризующее среднеквадратичным отклонением Σ , улучшается. Учет квантового характера движения оказывает наиболее сильное влияние на положение минимума потенциала R_{\min} и глубину потенциальной ямы U_w (см. таблицу). Глубина ямы, рассчитанная с учетом двенадцати волновых функций, оказывается на 60–80% больше, чем глубина ямы, найденная в классическом приближении. Значения d в обоих подходах оказались близкими, а величина a в квантово-механическом подходе — чуть больше.

Квантово-механический расчет показал, что уровень основного состояния $1A_{1g}$ для всех решений имеет энергию, большую нуля, т.е. атом Ge не является локализованным ни в одном из минимумов. Тем не менее это не мешает формированию функции рас-

пределения, максимумы которой смещены из узла решетки (рис. 9). Темп переходов атомов из одного нецентрального положения в другое можно оценить из расщепления уровней в группе $1A_{1g}-1A_{2u}$, которое составляет $\Delta E = 0.387$ meV в $\text{Sn}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}\text{Te}$ и 0.142 meV в GeTe и соответствует „времени жизни“ частицы в одном минимуме $\tau = \hbar/\Delta E \approx (1.7-4.6) \cdot 10^{-12}$ s. При этом характерная частота переходов на порядок меньше характерной частоты мягкой моды.

7. Обсуждение

Как показано выше, форма потенциальной ямы, найденная в рамках классического и квантово-механического подходов, качественно одинакова, а параметры ямы различаются не очень сильно. Хотя квантово-механическая задача была решена только для одного значения температуры, можно ожидать, что характер зависимости параметров a и R_{\min}^2 от T в рамках квантово-механического подхода останется качественно таким же, как и в классическом. Основанием для этого служит то, что, во-первых, в пределе высоких температур параметры потенциала в обоих подходах должны совпадать, а во-вторых, различие параметров, полученных двумя способами при 80 К, меньше изменения этих параметров, наблюдаемого в классическом приближении в области температур 80–300 К.

Казалось бы, использование квантово-механического подхода при обработке данных просто уточняет значения параметров потенциала. Однако это не так — подход приводит к качественно новому результату, касающемуся характера движения частиц. Согласно классическим представлениям о движении нецентральных атомов, их переориентация происходит путем преодоления потенциальных барьеров, разделяющих различные ямы. Примером такого движения может служить движение нецентрального атома Li в KTaO_3 . Измерения времени релаксации атома Li методами ЯМР и диэлектрической релаксации показали, что переориентация диполя происходит термоактивационным путем с энергией активации 0.085 eV [21]. Полученные в настоящей работе результаты для нецентрального атома Ge в $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ показывают, что нижние уровни его колебательного спектра лежат в пределах нескольких meV около максимума потенциала при $r = 0$ и, следовательно, переходы атома из одного нецентрального положения в другое происходят либо туннельным образом, либо путем надбарьерного прохождения. Поэтому можно ожидать, что в пределе $T \rightarrow 0$ темп переориентации диполей останется высоким, и не будет наблюдаться никакого „замораживания“ динамики нецентральных атомов.

Различия в динамике нецентральных атомов Li в KTaO_3 и атомов Ge в $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ позволяют рассматривать их как примеры статической и динамической нецентральных примесей (по аналогии с ян-теллеровскими примесями). Малая роль квантовых эффек-

тов в случае атома Li, по-видимому, связана с тем, что величина нецентрального смещения этого атома составляет 1.26 Å (что втрое больше, чем для атома Ge в Sn_{1-x}Ge_xTe) и вероятность его туннельных переходов между ямами низка („время жизни“ частицы в минимуме составляет ~ 10⁴ s [22]). В этом отношении представляло бы интерес исследование промежуточного случая — нецентрального атома Ge в PbTe, для которого величина смещения равна 0.7 Å [10].

Динамический характер нецентрального атома Ge в Sn_{1-x}Ge_xTe позволяет объяснить кажущееся противоречие между данными EXAFS, свидетельствующими о существовании нецентральных атомов, и физическими свойствами, указывающими на близость ФП в Sn_{1-x}Ge_xTe к переходам типа смещения.

Проведенные нами квантово-механические расчеты были выполнены без учета молекулярного поля, т. е. они как бы описывают движение системы выше точки ФП. Случай с отличным от нуля молекулярным полем будет рассмотрен нами в отдельной статье. Тем не менее важным результатом настоящей работы является вывод о необходимости учета квантового характера движения при анализе свойств систем с нецентральными атомами.

8. Заключение

Предложен подход, позволяющий определить форму трехмерного многоямного потенциала нецентрального атома и параметры микроскопической модели сегнетоэлектричества на основе данных EXAFS. В классическом приближении найдены зависимости параметров многоямного потенциала атома Ge от температуры и состава для образцов твердого раствора Sn_{1-x}Ge_xTe с $x \geq 0.4$. Глубина потенциальных ям изменяется в пределах 20–40 meV в зависимости от содержания Ge в образце. Показано, что по своему типу ФП в этих кристаллах оказывается промежуточным между переходами типа смещения и типа порядок–беспорядок.

Проверка условий применимости классического приближения показала, что при определении параметров потенциальной ямы в сильно анизотропных системах, таких как нецентральный атом Ge в Sn_{1-x}Ge_xTe, принципиально необходим учет квантовых эффектов. Реализован алгоритм обработки данных, в котором расчет теоретического спектра EXAFS и функции распределения проводится с помощью строгих формул квантовой статистики на основании рассчитанных волновых функций. Неожиданным результатом квантово-механического подхода оказалось то, что энергия нижнего уровня в колебательном спектре атома Ge с точностью до нескольких meV совпадает с максимумом энергии в потенциальной яме. Высокая вероятность туннелирования или надбарьерного прохождения нецентрального атома между минимумами потенциальной ямы исключает возможность замораживания переориентации диполей при

низких температурах. Эта особенность позволяет объяснить кажущееся противоречие между физическими свойствами, указывающими на близость ФП в Sn_{1-x}Ge_xTe к переходам типа смещения, и данными EXAFS, указывающими на сильное смещение атомов Ge из узлов решетки выше температуры Кюри.

Список литературы

- [1] B.E. Vugmeister, M.D. Glinchuk. *Rev. Mod. Phys.* **62**, 993 (1990).
- [2] А. Брус, Р. Каули. Структурные фазовые переходы. Мир, М. (1984).
- [3] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1995).
- [4] J.N. Bierly, L. Muldawer, O. Beckman. *Acta Met.* **11**, 447 (1963).
- [5] R. Clarke. *Phys. Rev. B* **18**, 4920 (1978).
- [6] I. Hatta, W. Rehwald. *J. Phys. C* **10**, 2075 (1977).
- [7] W. Rehwald, G.K. Lang. *J. Phys. C* **8**, 3287 (1975).
- [8] E.F. Steigmeier, G. Harbeke. *Solid State Commun.* **8**, 1275 (1970).
- [9] B.A. Bunker, Q.T. Islam, W.-F. Pong. *Physica* **158**, 578 (1989).
- [10] Q.T. Islam, B.A. Bunker. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2701 (1987).
- [11] O. Hanske-Petitpierre, Y. Yacoby, J. Mustre de Leon, E.A. Stern, J.J. Rehr. *Phys. Rev. B* **44**, 6700 (1991).
- [12] N. Sicon, B. Ravel, Y. Yacoby, E.A. Stern, F. Dogan, J.J. Rehr. *Phys. Rev. B* **50**, 13 168 (1994).
- [13] N. Sicon, Y. Yacoby, E.A. Stern, F. Dogan. *J. de Phys. IV (Colloque C2)* **7**, 1047 (1997).
- [14] B. Ravel, E. Cockayne, M. Newville, K.M. Rabe. *Phys. Rev. B* **60**, 14 632 (1999).
- [15] V. Shuvaeva, Y. Azuma, K. Yagi, H. Terauchi, R. Vedralinski, V. Komarov, H. Kasatani. *Phys. Rev. B* **62**, 2969 (2000).
- [16] G. Bunker. *Nucl. Instr. Meth.* **207**, 437 (1983).
- [17] P.A. Lee, P.H. Citrin, P. Eisenberger, B.M. Kincaid. *Rev. Mod. Phys.* **53**, 769 (1981).
- [18] A.I. Lebedev, I.A. Slichinskaya, V.N. Demin, I.H. Munro. *Phys. Rev. B* **55**, 14 770 (1997).
- [19] J. Mustre de Leon, J.J. Rehr, S.I. Zabinsky, R.C. Albers. *Phys. Rev. B* **44**, 4146 (1991).
- [20] M.E. Lines. *Phys. Rev.* **177**, 797 (1969).
- [21] F. Borsa, U.T. Höchli, J.J. van der Klink, D. Rytz. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1884 (1980).
- [22] W. Kleemann, V. Schönknecht, D. Sommer, D. Rytz. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 762 (1991).