

В. КОРРОВИТС, М. ТРУММАЛ

УДК 536.48 : 537.228

## ДИПОЛЬНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ KCl:OH-

(Представил К. К. Ребане)

Движение параэлектрических примесей в кристаллах с малым параметром туннельного расщепления,  $\Delta \ll 0,1 \text{ см}^{-1}$ , а также характеристики таких параэлектрических кристаллов во многом определяются спонтанными локальными механическими напряжениями до  $100 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$  и электрическими полями до  $16 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$  [ $1-3$ ], что соответствует расщеплению наинизшего вращательного состояния  $Y \simeq 1 \text{ см}^{-1}$ . В системах с  $\Delta \simeq 1 \text{ см}^{-1}$ , например в  $\text{KCl:Li}^+$  [ $1$ ], эффекты локальных полей замаскированы.

В данной работе вычисляется дипольная поляризация систем с  $\mu \parallel \langle 100 \rangle$  при некоторых ориентациях внешнего электрического поля с учетом внутренних локальных полей. Из сравнения вычисленных зависимостей с экспериментальными данными из [ $4$ ] сделаны выводы о распределении локальных полей в кристалле и о значениях параметра туннельного расщепления и дипольного момента.

1. Система параэлектрических примесей рассматривается как идеальный дипольный газ с дипольным моментом  $\vec{\mu} \parallel \langle 100 \rangle$  в кубическом кристалле с симметрией  $O_h$ . Учитывается туннелирование между эквивалентными состояниями с поворотом  $\vec{\mu}$  только на  $90^\circ$ . Из энергетического спектра  $W_i(E)$ , полученного во внешнем электрическом поле  $\vec{E}$ , можно через статистическую сумму  $Z = \sum \exp(-W_i/kT)$  и свободную энергию  $F = -kT \ln Z$  вычислить дипольную поляризацию примесной системы:

$$P = -\partial F / \partial E = kT \partial \ln Z / \partial E. \quad (1)$$

Для ориентации  $\vec{E} \parallel [111]$  энергетический спектр  $W_{111}(E)$  получен в [ $5$ ]. Дипольную поляризацию можно записать в виде

$$P_{111} = N (\mu \delta / Z_{111}) \sum_{i=1}^4 a_i \exp \beta A_i, \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} Z_{111} &= \exp \beta A_1 + 2 \exp \beta A_2 + \exp \beta A_3 + 2 \exp \beta A_4, \\ a_1 &= 1/u, \quad a_2 = 2/v, \quad a_3 = -1/u, \quad a_4 = -2/v, \\ A_1 &= u + \Delta, \quad A_2 = v - \Delta/2, \quad A_3 = \Delta - u, \quad A_4 = -(v + \Delta/2), \end{aligned}$$

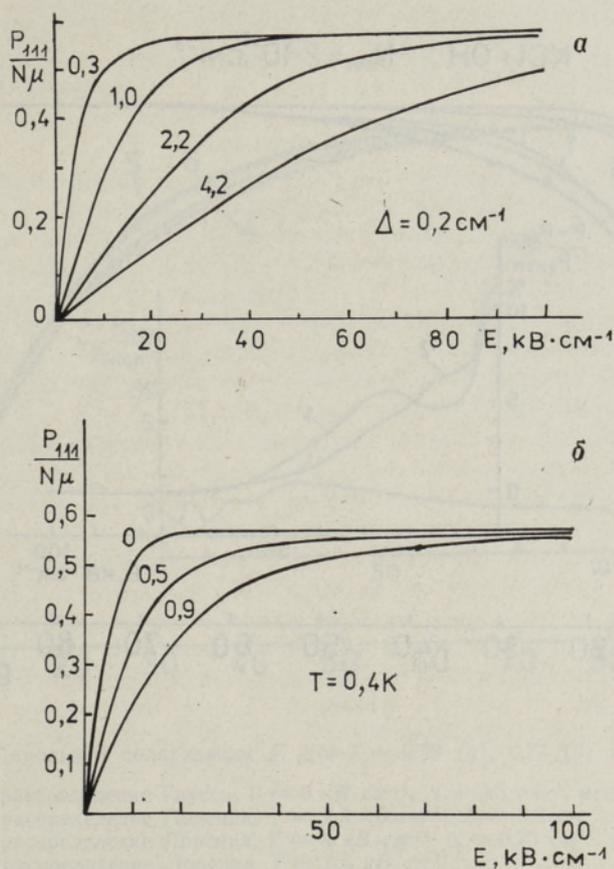


Рис. 1. Зависимость дипольной поляризации  $P_{111}$  от температуры  $T$ , К (а) и параметра туннельного расщепления  $\Delta$ ,  $cm^{-1}$  (б).

$$u = \sqrt{\Delta^2 + \delta^2/3}, \quad v = \sqrt{\Delta^2/4 + \delta^2/3}, \quad \delta = \mu E, \quad \beta = (kT)^{-1},$$

$\Delta$  — параметр туннельного расщепления,  $k$  — постоянная Больцмана,  $N$  — концентрация параэлектрических примесей.

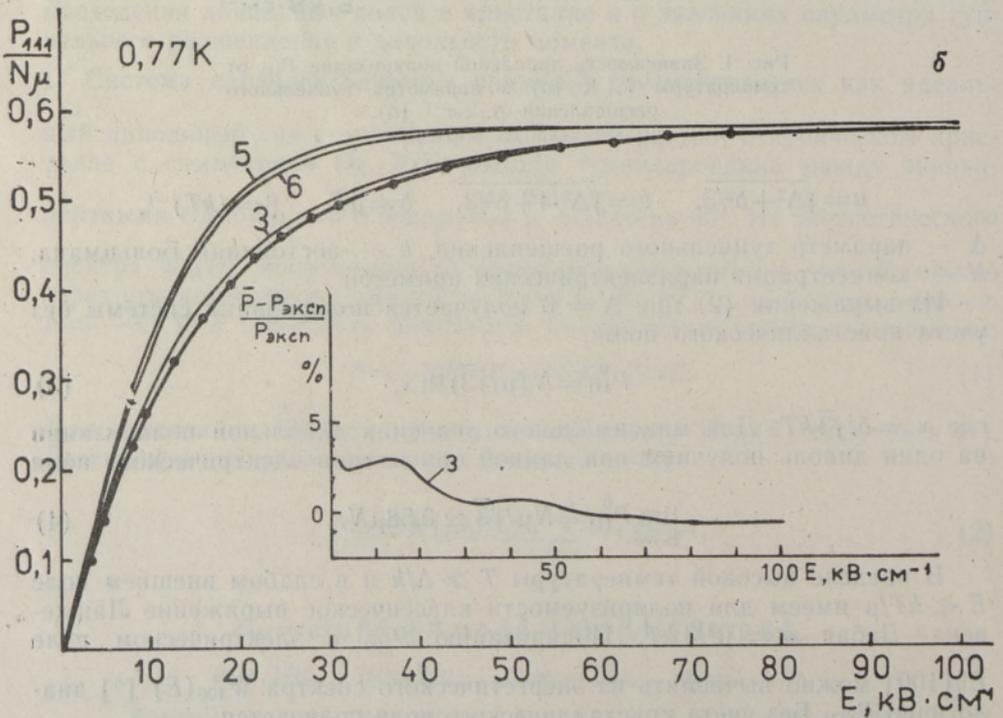
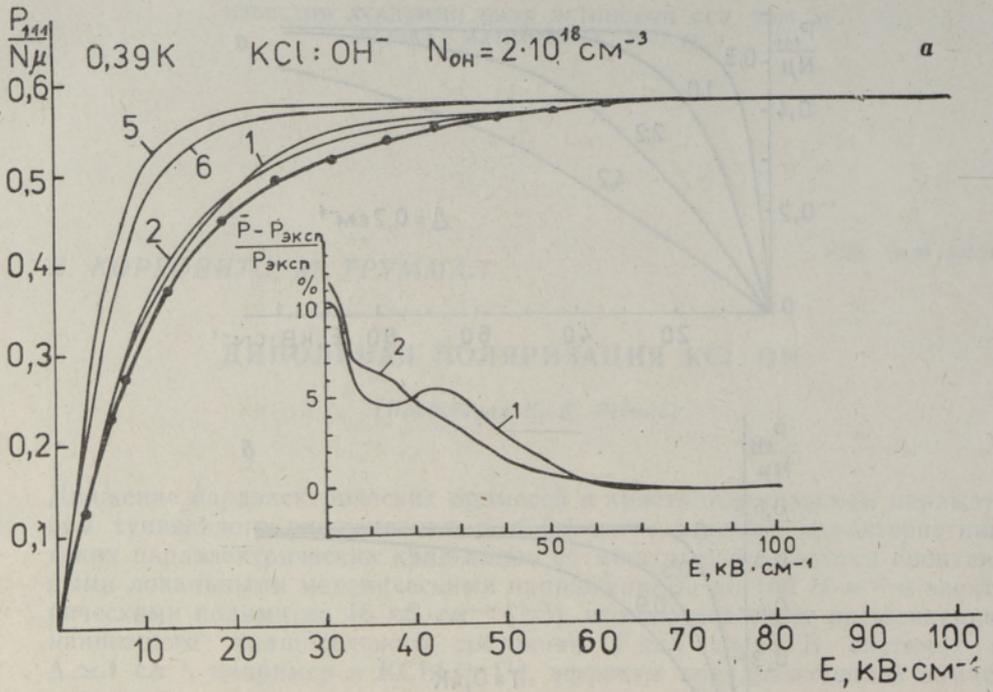
Из выражения (2) при  $\Delta = 0$  получается поляризация системы без учета кристаллического поля:

$$P_{111}^0 = N(\mu/\sqrt{3}) \operatorname{th} x, \quad (3)$$

где  $x = \delta/\sqrt{3}kT$ . Для максимального значения дипольной поляризации на один диполь получаем при данной ориентации электрического поля

$$\lim_{E \rightarrow \infty} P_{111}^0 = N\mu/\sqrt{3} \approx 0,58\mu N. \quad (4)$$

В пределе высокой температуры  $T \gg \Delta/k$  и в слабом внешнем поле  $E \ll kT/\mu$  имеем для поляризуемости классическое выражение Ланжевена—Дебая  $\alpha = \mu^2/3kT$ . Поляризацию  $P_{100}$  в электрическом поле  $\vec{E} \parallel [100]$  можно вычислить из энергетического спектра  $W_{100}(E)$  [6] аналогично  $P_{111}$ . Без учета кристаллического поля получается



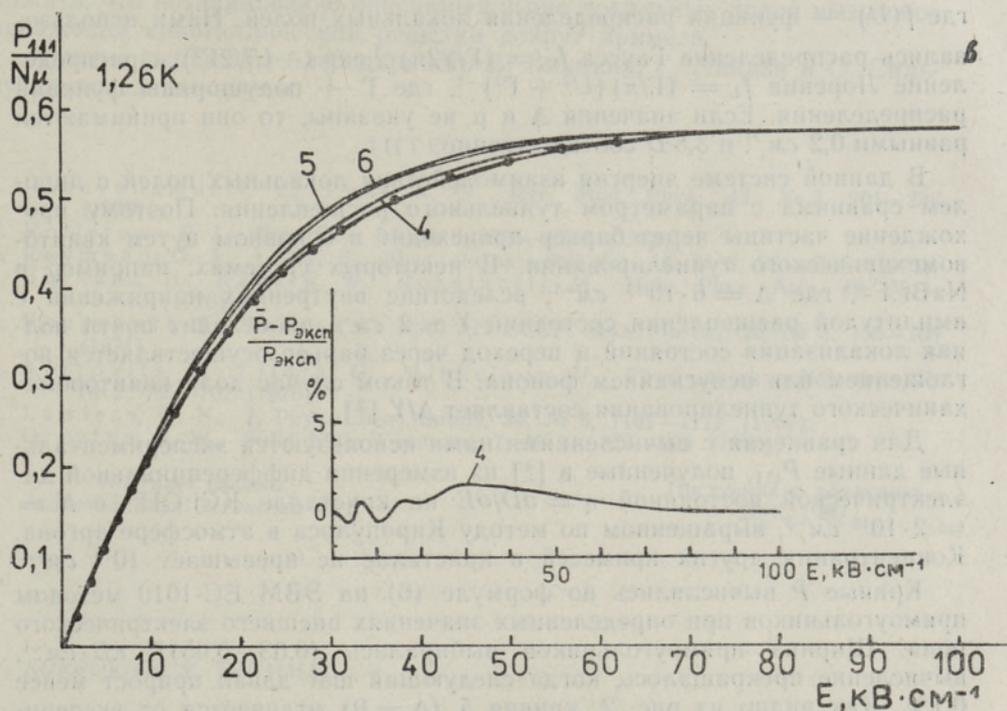


Рис. 2. Дипольная поляризация  $\bar{P}$  при  $T = 0,39$  (а),  $0,77$  (б) и  $1,26$  К (в):

- 1 — распределение Гаусса,  $\Gamma = 6 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ ,  $\Delta = 0,3 \text{ см}^{-1}$ ,  $\mu = 3D$ ;
- 2 — распределение Лоренца,  $\Gamma = 2,5 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ ,  $\Delta = 0,3 \text{ см}^{-1}$ ,  $\mu = 3D$ ;
- 3 — распределение Лоренца,  $\Gamma = 4 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ ,  $\Delta = 0,25 \text{ см}^{-1}$ ,  $\mu = 3,4D$ ;
- 4 — распределение Лоренца,  $\Gamma = 2,5 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ ;
- 5 — без функции распределения,  $\Delta = 0$ ;
- 6 — без функции распределения,  $\Delta = 0,2 \text{ см}^{-1}$ .

Экспериментальные данные (жирная линия с точками) из [4].

$$P_{100}^0 = N\mu \operatorname{sh} x / (2 + \operatorname{ch} x). \quad (5)$$

Выражение (5) было выведено ранее в [7]. Из рис. 1,а на примере KCl:OH<sup>-</sup> видно, что при повышении температуры поляризация уменьшается из-за термической разориентации дипольной системы. Влияние величины  $\Delta$  на поляризацию показано на рис. 1,б. Кривая  $\Delta = 0$  соответствует зависимости (3). Уменьшение высоты барьеров приводит к уменьшению поляризации, поскольку сориентированные электрическим полем диполи разориентируются под действием поля фононов интенсивнее при более низких барьерах.

2. В реальных кристаллах при  $N \lesssim 10^{18} \text{ см}^{-3}$  наиболее существенным фактором, вызывающим спонтанное упорядочение диполей, являются локальные поля. Будем учитывать действие электрического локального поля на диполь заменой  $\mu E \rightarrow \mu(E + U)$  в формуле (2), где  $U$  — проекция локального электрического поля на направление  $\langle 111 \rangle$ . Вычислим среднее значение поляризации  $P_{111}(T, \Delta, E)$ , усредненное по локальным полям:

$$\bar{P} = \int_{-\infty}^{\infty} P_{111}(T, \Delta, E, U) f(U) dU, \quad (6)$$

где  $f(U)$  — функция распределения локальных полей. Нами использовались распределение Гаусса  $f_G = (\Gamma/\sqrt{2\pi})^{-1} \exp(-U^2/2\Gamma^2)$  и распределение Лоренца  $f_L = (\Gamma/\pi)(U^2 + \Gamma^2)^{-1}$ , где  $\Gamma$  — полуширины функций распределения. Если значения  $\Delta$  и  $\mu$  не указаны, то они принимаются равными  $0,2 \text{ см}^{-1}$  и  $3,8D$  соответственно.

В данной системе энергия взаимодействия локальных полей с диполем сравнима с параметром туннельного расщепления. Поэтому прохождение частицы через барьер происходит в основном путем квантовомеханического туннелирования. В некоторых системах, например в  $\text{NaBr:F}^-$ , где  $\Delta = 6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ , вследствие внутренних напряжений с амплитудой расщепления состояний  $Y \simeq 2 \text{ см}^{-1}$  происходит почти полная локализация состояний и переход через барьер осуществляется поглощением или испусканием фонона. В таком случае доля квантовомеханического туннелирования составляет  $\Delta/Y$  [2].

Для сравнения с вычислениями нами используются экспериментальные данные  $P_{111}$ , полученные в [4] из измерения дифференциальной диэлектрической постоянной  $\eta = \partial D / \partial E$  на кристалле  $\text{KCl:OH}^-$  с  $N = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , выращенном по методу Киропулоса в атмосфере аргона. Концентрация других примесей в кристалле не превышает  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

Кривые  $\bar{P}$  вычислялись по формуле (6) на ЭВМ ЕС-1010 методом прямоугольников при определенных значениях внешнего электрического поля. Ширина прямоугольников выбиралась  $(0,03-0,05)\Gamma \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ , вычисление прекращалось, когда следующий шаг давал прирост менее 0,1%. Как видно из рис. 2, кривая 5 ( $\Delta = 0$ ) отличается от экспериментальной при 0,39 К до 60%, при 0,77 К до 20% и при 1,26 К до 7%; от кривой же 6 ( $\Delta = 0,2 \text{ см}^{-1}$ ) отличается мало. При вычислении кривых изменялись параметры  $\Gamma, \Delta, \mu$ . При температуре 0,39 К (рис. 2, а) наилучшее согласие с экспериментом, с разницей в несколько процентов, обнаружилось при  $E \lesssim 20 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$  у гауссовой кривой 1 ( $\Gamma = 6 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}, \Delta = 0,3 \text{ см}^{-1}, \mu = 3D$ ). В сильных полях,  $E \gtrsim 20 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ , лоренцовая кривая 2 ( $\Gamma = 2,5 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}, \Delta = 0,3 \text{ см}^{-1}, \mu = 3D$ ) ближе к экспериментальной, чем гауссова. При 0,77 К (рис. 2, б) наилучшее приближение обнаруживается у лоренцовой кривой 3 ( $\Gamma = 4 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}, \Delta = 0,25 \text{ см}^{-1}, \mu = 3,4D$ ). При 1,26 К (рис. 2, в) лоренцовая кривая 4 ( $\Gamma = 2,5 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ ) практически совпадает с экспериментальной, но при анализе следует рассматривать результаты при 0,39 и 0,77 К.

3. Как видно, в рамках рассматриваемой модели экспериментальные данные наилучшим образом описываются распределением Лоренца, а при  $T \simeq \Delta/k$  и во внешнем поле  $E \lesssim 20 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$  достаточно хорошо и распределением Гаусса. Величины  $\Delta = 0,25$  и  $0,3 \text{ см}^{-1}$  находятся на верхней границе интервала приведенных в литературе значений  $(0,1-0,26 \text{ см}^{-1})$ , а величины  $\mu = 3$  и  $3,4D$  — на нижней границе интервала  $(3,3-4,5D)$ . Лучшая согласованность экспериментальной и лоренцовой кривых указывает на то, что значительную роль, особенно в сильном внешнем поле и при более высокой температуре, играют локальные поля с большей напряженностью, что и описывается распределением Лоренца. Некоторое увеличение параметра  $\Delta$  по сравнению с обычно принимаемым в вычислениях значением  $0,2 \text{ см}^{-1}$  можно объяснить наличием локальных полей. Авторы [8] наблюдали уменьшение  $\Delta$  на 50% в хорошо отоженных кристаллах. Уменьшение величины  $\mu$  вызвано тем, что часть энергии взаимодействия диполя приходится на локальные поля.

Имея в виду малую концентрацию других примесей, можно предпо-

ложить, что возникновение описанных выше локальных полей вызывают искажения кристаллической решетки вокруг примеси.

Авторы выражают благодарность В. Вихнину, Г. Лийдя и О. Сильду за полезные советы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Narayanamurti, V., Pohl, R. O., Rev. Mod. Phys., **42**, № 2, 201—236 (1970).
2. Rollefson, R. J., Phys. Rev., **B5**, № 8, 3235—3253 (1972).
3. Reyman, G. A., Lütty, F., Phys. status solidi (a), **16**, № 2, 561—568 (1973).
4. Burkard, H., Känzig, W., Rossinelli, M., Helv. Phys. Acta, **49**, № 1, 13—43 (1976).
5. Корровитс В., Лийдя Г., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **20**, № 2, 156—166 (1971).
6. Korrovits, V., Liidja, G., Mikkelssoo, V., Phys. status solidi (b), **67**, № 2, 695—702 (1975).
7. Lawless, W. N., J. Phys. Chem. Solids, **30**, № 5, 1161—1172 (1969).
8. Dreyfus, R. W., Solid State Commun., **7**, № 11, 827—829 (1969).

Институт физики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
28/X 1980

V. KORROVITS, M. TRUMMAL

#### KCl:OH<sup>-</sup> DIPOOLNE POLARISATSIION

Töös on arvatud dipoolne polarisatsioon, mis on keskmistatud üle lokaalsete väljade süsteemides, kus lisandi dipoolmomendi tasakaaluasend on  $\mu \parallel \langle 100 \rangle$  ja  $\mu$  pöördub 90° võrra lisandi tunneleerimisel läbi potentsiaalbarjääride. Lokaalsete väljade kirjeldamisel sobib Lorentzi jaotus katseandmetega paremini kui Gaussi jaotus. Jaotuste poollaius on 2,5—6 kV·cm<sup>-1</sup>. Arvutustes kasutatud tunnellohenemise parameetri ja dipoolmomendi väärtused on kirjanduses esinevate väärtuste vahemikus.

V. KORROVITS, M. TRUMMAL

#### DIPOLAR POLARIZATION OF KCl:OH<sup>-</sup>

Dipolar polarization is calculated for the paraelectric system with equilibrium orientation of the dipole moment  $\mu \parallel \langle 100 \rangle$ . Tunneling of the impurity with a turn of  $\mu$  only by 90° is assumed. For comparison with experiment in KCl:OH<sup>-</sup>, dipolar polarization is averaged over random internal electric fields. At 0.39 K and in external fields up to 20 kV·cm<sup>-1</sup>, internal fields are best described by Gauss distribution with half-width of 6 kV·cm<sup>-1</sup>. In higher electric fields and at higher temperatures in fields from 0 to 100 kV·cm<sup>-1</sup>, the internal fields are best described by Lorentz distribution with the halfwidths of 2.5 and 4 kV·cm<sup>-1</sup>. In our calculations the tunneling parameter value was taken to be 0.25 cm<sup>-1</sup> and 0.3 cm<sup>-1</sup>, the dipole moment 3 and 3.4D, which lies in the intervals of the experimental values for KCl:OH<sup>-</sup>.