

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 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° . 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

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

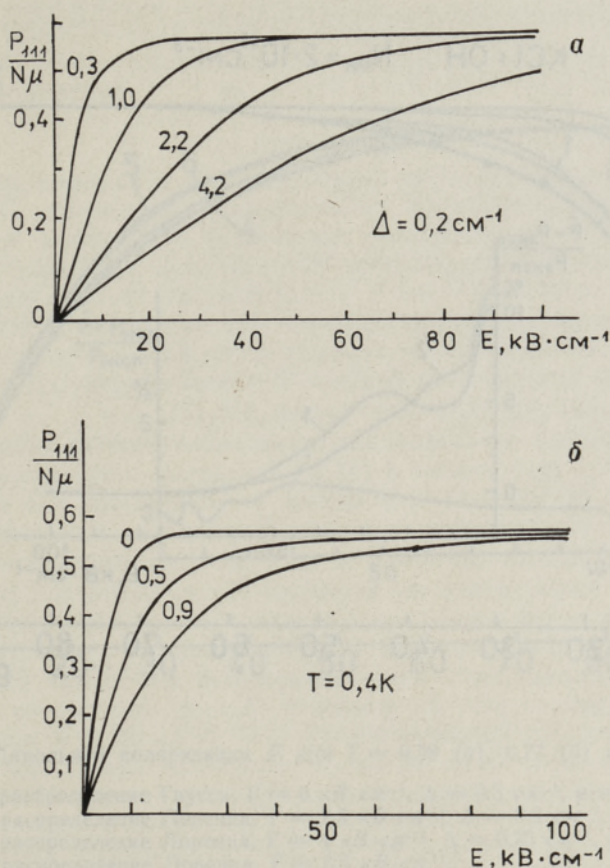


Рис. 1. Зависимость дипольной поляризации P_{111} от температуры T , К (а) и параметра туннельного расщепления Δ , см^{-1} (б).

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

Δ — параметр туннельного расщепления, k — постоянная Больцмана, N — концентрация параэлектрических примесей.

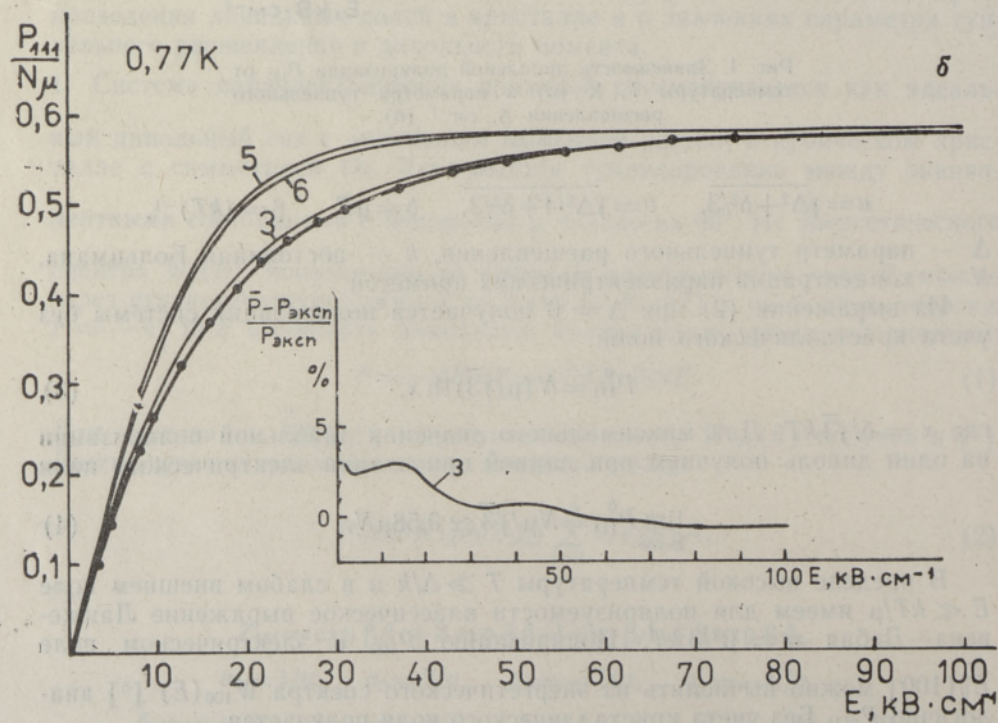
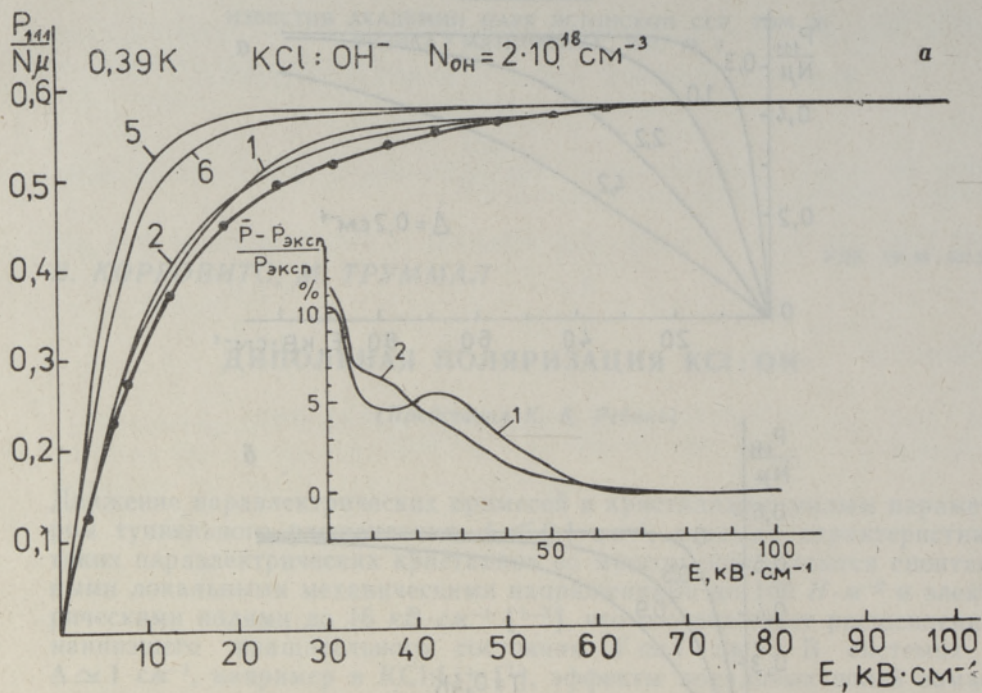
Из выражения (2) при $\Delta = 0$ получается поляризация системы без учета кристаллического поля:

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

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

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

В пределе высокой температуры $T \gg \Delta/k$ и в слабом внешнем поле $E \ll kT/\mu$ имеем для поляризуемости классическое выражение Ланжевена—Дебая $\alpha = \mu^2/3 kT$. 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



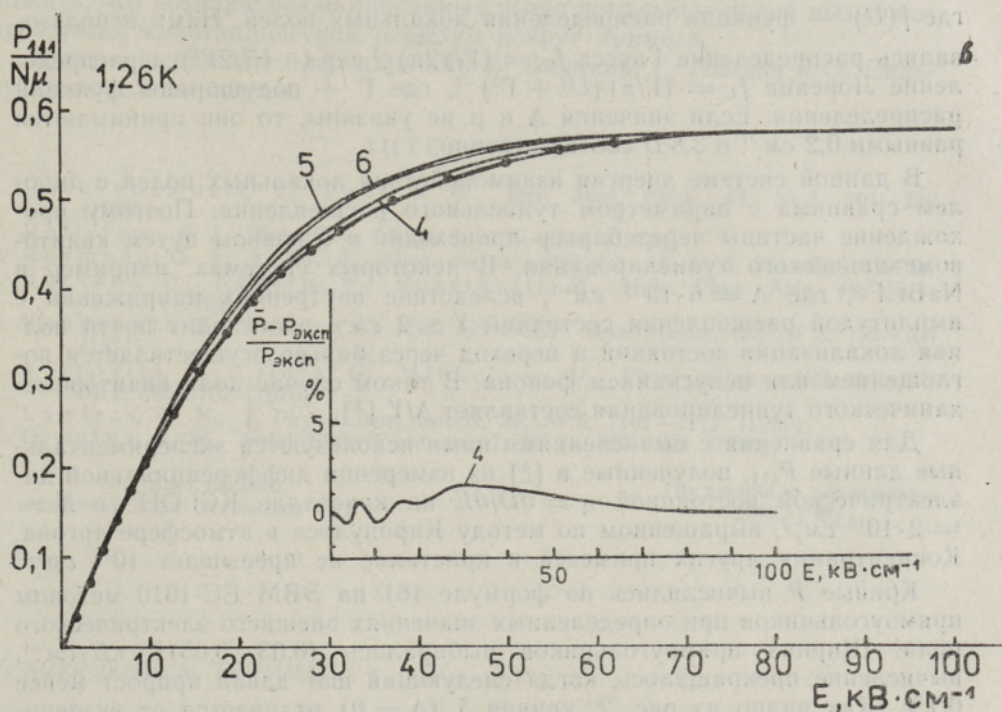


Рис. 2. Дипольная поляризация \bar{P} при $T = 0,39$ (а), $0,77$ (б) и $1,26$ К (в):

- 1 — распределение Гаусса, $\Gamma = 6$ кВ·см⁻¹, $\Delta = 0,3$ см⁻¹, $\mu = 3D$;
- 2 — распределение Лоренца, $\Gamma = 2,5$ кВ·см⁻¹, $\Delta = 0,3$ см⁻¹, $\mu = 3D$;
- 3 — распределение Лоренца, $\Gamma = 4$ кВ·см⁻¹, $\Delta = 0,25$ см⁻¹, $\mu = 3,4D$;
- 4 — распределение Лоренца, $\Gamma = 2,5$ кВ·см⁻¹;
- 5 — без функции распределения, $\Delta = 0$;
- 6 — без функции распределения, $\Delta = 0,2$ 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⁻ видно, что при повышении температуры поляризация уменьшается из-за термической разориентации дипольной системы. Влияние величины Δ на поляризацию показано на рис. 1,б. Кривая $\Delta = 0$ соответствует зависимости (3). Уменьшение высоты барьеров приводит к уменьшению поляризации, поскольку сорентированные электрическим полем диполи разориентируются под действием поля фононов интенсивнее при более низких барьерах.

2. В реальных кристаллах при $N \lesssim 10^{18}$ 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 Γ — полуширины функций распределения. Если значения Δ и μ не указаны, то они принимаются равными $0,2 \text{ см}^{-1}$ и $3,8 D$ 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 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 Δ/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 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} 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 Γ, Δ, μ . 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 Δ по сравнению с обычно принимаемым в вычислениях значением $0,2 \text{ см}^{-1}$ можно объяснить наличием локальных полей. Авторы [8] наблюдали уменьшение Δ на 50% в хорошо отоженных кристаллах. Уменьшение величины μ 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. Лийды 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., Лийды 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⁻ DIPOOLNE POLARISATSIOON

Töös on arvatud dipoolne polarisatsioon, mis on keskmistatud üle lokaalsete väljade süsteemides, kus lisandi dipoolmomendi tasakaaluasend on $\vec{\mu} \parallel \langle 100 \rangle$ ja μ 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⁻¹. Arvutustes kasutatud tunnellohenemise parameetri ja dipoolmomendi väärtused on kirjanduses esinevate väärtuste vahemikus.

V. KORROVITS, M. TRUMMAL

DIPOLAR POLARIZATION OF KCl:OH⁻

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