Отсутствие простого закона (экспоненциального или логарифмического) спада ΔU_k в темноте (рисунок, *а*) связано, по-видимому, с термическим освобождением локализованного заряда одновременно с нескольких уровней. Свет с $\lambda = 1400$ *нм* вызывает на участке медленной темновой релаксации ΔU_k ускоренный спад последнего, происходящий в начальной стадии по экспоненциальному закону (рисунок, *г*). Это указывает на отсутствие повторных захватов электронов на уровень 0,89 *эв* в начальной стадии световой релаксации ΔU_k. Согласно описанным выше механизмам 1 и 2, такое поведение можно ожидать при достаточно больших ΔU_k и подходящей интенсивности света, обеспечивающих малую концентрацию свободных электронов на поверхности кристалла.

В заключение авторы выражают сердечную благодарность Ю. Вищакасу и его сотрудникам за обсуждение результатов работы и Я. Кирсу за полезные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anderson A., Morrison H. N., Phil. Mag., **23**, 750 (1912) and **24**, 302 (1912).
2. Пратт Дж., Кольм Х., Физика поверхности полупроводников, М., 1959, с. 217.
3. Косман М. С., Абкевич И. И., ФТТ, **1**, 378 (1959).
4. Лыук П. А., Тенно Ю. Т., Кирс Я. Я., Тр. ИФА АН ЭССР, № 36, 163 (1969).
5. Лыук П., Пийльма М., Кирс Я., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **18**, 109 (1969).
6. Mark P., RCA Review, **26**, 461 (1965).
7. Sawamoto K., Jap. Appl. Phys., **4**, 173 (1965).
8. Lagowski J., Sochanski J., Acta Phys. Polonica, **28**, 689 (1965).
9. Palz W., Ruppel W., Phys. stat. sol., **15**, 649 (1966).
10. Zotov V. V., Serdyuk V. V., Phys. stat. sol., **28**, K31 (1968).

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
2/XII 1968

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVIII KÖIDE
FÜÜSIKA * MATEMAATIKA. 1969, NR. 3

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVIII
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1969, № 3

https://doi.org/10.3176/phys.math.1969.3.13

П. КОНСИН, Н. КРИСТОФЕЛЬ

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПРИ ВИБРОННОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ

P. KONSIN, N. KRISTOFFEL. ERISOOJUSE SÕLTUVUS TEMPERATUURIST ELEKTRONVÕNKUMISE FAASÜLEMINEKUTE KORRAL

P. KONSIN, N. KRISTOFFEL. THE DEPENDENCE OF THE SPECIFIC HEAT ON TEMPERATURE FOR VIBRONIC PHASE TRANSITIONS

В работах [1–4] развивается теория вибронных фазовых переходов типа смещения, вызванных смешиванием двух электронных зон «мягкой» оптической ветвью колебаний. Такая модель позволяет, по-видимому, понять микроскопические причины сегнетоэлектрических фазовых переходов и объясняет их основные свойства. В системах с переходами типа порядок-беспорядок положение, вероятно, аналогичное, только смешиваемые состояния имеют колебательную природу. Например, в KH_2PO_4 фазовый переход возникает благодаря смешиванию туннельной протонной моды с оптическими колебаниями К-PO_4 [5]. Общие формулы теории [5] топологически напоминают полученные в [1-4].

В настоящем сообщении рассчитана теплоемкость активной части колебательной подсистемы в нашей модели [1-4]. Оказывается, что она имеет обычное для фазовых переходов второго рода поведение.

Свободная энергия, связанная с активным в фазовом переходе колебанием y при равновесной конфигурации ионов, определяется формулой [1]

$$F = F_0 - NkT \ln\left[\left(1 + e^{-\frac{1}{kT}\sqrt{\frac{\Delta^2}{4}+\frac{V^2}{N}y_0^2}}\right)\left(1 + e^{\frac{1}{kT}\sqrt{\frac{\Delta^2}{4}+\frac{V^2}{N}y_0^2}}\right)\right] + \frac{M\omega^2}{2}y_0^2. \quad (1)$$

Ради простоты используется вариант теории, в котором дисперсией электронных зон пренебрегается, однако несимметричное искажение решетки $y_0(T)$ все равно отвечает только предельным колебаниям активной ветви. В (1) величина ω является высокотемпературным пределом частоты активного колебания; Δ — энергетическая щель между зонами; V — константа межзонного электрон-фононного взаимодействия; N — порядка числа элементарных ячеек кристалла; F_0 — часть свободной энергии, пассивная в фазовом переходе. Согласно [1]

$$y_0^2 = N\left[\frac{(f_1-f_2)^2V^2}{M^2\omega^4} - \frac{\Delta^2}{4V^2}\right], \quad (2)$$

а числа заполнения электронных зон равны

$$f_{1,2} = \left(e^{\mp\frac{1}{kT}\sqrt{\frac{\Delta^2}{4}+\frac{V^2}{N}y_0^2}} + 1\right)^{-1}. \quad (3)$$

Теплоемкость $C_p = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_p$, рассчитанная на основании (1) для высокосимметричной ($y_0 = 0$) и низкосимметричной ($y_0 \neq 0$) фаз с учетом $\frac{\partial F}{\partial y_0} = 0$, соответственно равна

$$C_p^{\text{в}} = C_{p0} + \frac{N\Delta^2}{2kT^2}\left(e^{-\frac{\Delta}{4kT}} + e^{\frac{\Delta}{4kT}}\right)^{-2}, \quad (4)$$

$$C_p^{\text{н}} = C_{p0} + \frac{2N(f_1-f_2)^2V^4}{kT^2M^2\omega^4}\left(e^{\frac{(f_1-f_2)V^2}{2kTM\omega^2}} + e^{-\frac{(f_1-f_2)V^2}{2kTM\omega^2}}\right)^{-2} \times$$
$$\times\left\{1 + \frac{2V^2}{M\omega^2kT}\left(e^{\frac{(f_1-f_2)V^2}{2kTM\omega^2}} + e^{-\frac{(f_1-f_2)V^2}{2kTM\omega^2}}\right)^{-2} \times\right.$$
$$\left.\times\left[1 - \frac{2V^2}{M\omega^2kT}\left(e^{\frac{(f_1-f_2)V^2}{2kTM\omega^2}} + e^{-\frac{(f_1-f_2)V^2}{2kTM\omega^2}}\right)^{-2}\right]^{-1}\right\}, \quad (5)$$

где C_{p0} — теплоемкость пассивной подсистемы.

При $T \to 0$, $C_p^{\text{н}} - C_{p0}$ стремится к нулю, а при $T \to \infty$, $(C_p^{\text{в}} - C_{p0}) \to 0$.

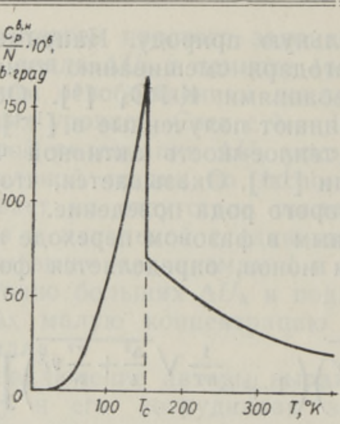

Рис. 1. Теплоемкость $C_p^{в,н} - C_{p0}$ как функция температуры.

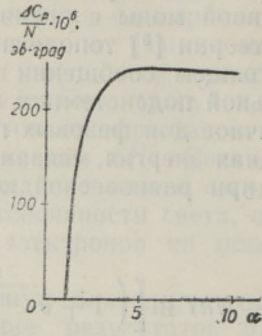

Рис. 2. Зависимость скачка теплоемкости ΔC_p от α.

Температурное поведение $C_p^{в,н} - C_{p0}$ иллюстрируется рис. 1, отвечающим определенным значениям параметров (использованных также в [1–2]). В точке Кюри, определяемой соотношением [1],

$$kT_c = \frac{\Delta}{4}(\operatorname{Arcth}\alpha)^{-1}, \tag{6}$$

где

$$\alpha = \frac{2V^2}{M\omega^2\Delta} \tag{7}$$

— характеристический параметр теории, теплоемкость испытывает скачок. Величина скачка равна

$$\Delta C_p = C_p^{н} - C_p^{в} = 32Nk\alpha(\operatorname{Arcth}\alpha)^3(e^{\operatorname{Arcth}\alpha} + e^{-\operatorname{Arcth}\alpha})^{-4}\times$$
$$\times[1 - 4\alpha\operatorname{Arcth}\alpha(e^{\operatorname{Arcth}\alpha} + e^{-\operatorname{Arcth}\alpha})^{-2}]^{-1}. \tag{8}$$

Фазовый переход может иметь место только при $\alpha > 1$. Если $\alpha \to 1$ или $\alpha \to \infty$, то $\Delta C_p \to 0$, а температура Кюри равна нулю и бесконечности соответственно. Можно убедиться, что $\Delta C_p > 0$.

Зависимость ΔC_p от параметра теории α показана на рис. 2. Таким образом, измерение скачка теплоемкости позволяет определить значение α, а используя значение T_c из (6), можно найти также Δ. По порядку величины для типичных сегнетоэлектриков $\Delta C_p \sim 1 \div 10$ *кал/моль·град* [6], чему грубо соответствуют значения α в интервале от 1,1 до 20. При температуре Кюри порядка 400° К $\alpha = 1{,}2$ соответствует щель $\Delta \sim 0{,}2$ *эв*. Интересно, что вследствие зеемановского расщепления щель Δ должна зависеть от внешнего магнитного поля, т. е. можно ожидать понижения температуры Кюри в достаточно сильных магнитных полях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kristoffel N., Konsin P., Phys. stat. sol., **21**, K39 (1967); **28**, 731 (1968).
2. Кристофель Н., Консин П., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **16**, 431 (1967).
3. Консин П. И., Кристофель Н. Н., ФТТ, **10**, 2250 (1968).
4. Кристофель Н. Н., Консин П. И., Изв. АН СССР, Физ. Матем., **33**, 187 (1969).
5. Kobayashi K., J. Phys. Soc. Japan, **24**, 497 (1968).
6. Иона Ф., Ширане Д., Сегнетоэлектрические кристаллы, М., 1965.

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
4/III 1969