05.3

Новый ферроэластический фазовый переход, индуцированный туннелированием примесей со структурным локальным переходом

© *В.С. Вихнин, Т.И. Максимова*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: valentin.vikhnin@googlemail.com

Поступило в Редакцию 23 июля 2009 г.

Предсказан новый ферроэластический фазовый переход в матрице, который индуцирован туннельными состояниями, возникающими в условиях структурных локальных переходов примесных ионов. Подобный ферроэластический переход исследуется на примере кристаллов собственного ферроэластика $K_3Na(CrO_4)_2$ с молекулярными примесными ионами MnO_4^{2-} и классического диэлектрика KCl с примесями Cu^0. Построена модель таких индуцированных фазовых переходов, обсуждаются связанные с ними приложения.

PACS: 77.80.-e, 76.30.Fc

Структурный локальный переход (СЛП) представляет собой спонтанную перестройку потенциала локального центра от одноямного к многоямному. СЛП происходит при изменении температуры или другого внешнего воздействия на систему (например, поля давления).

Проблема СЛП и связанного с ним индуцированного ферроэластического фазового перехода (ИФФП) относится к фундаментальным и достаточно общим проблемам физики конденсированного состояния. Однако не менее важным здесь является и прикладной аспект. А именно, возможность управления и качественного изменения свойств локальных электронных центров при изменении внешних параметров, прежде всего, температуры и внешнего давления. Кроме того, рассматриваемая система может служить эффективным сенсором.

Ранее механизм СЛП, основанный на реализации мягкой квазилокальной ангармонической моды с характерным уменьшением частоты колебаний в области СЛП и квазикритической температурной зависимостью, был рассмотрен нами в [1–5]. Этот механизм позволил успешно объяснить аномальное температурное поведение спектров ЭПР парамагнитных примесных центров Mn^+ в KCl и в SrF_2, Mn^{2+} в BaF_2, а также Cu^0 в KCl. Другой механизм СЛП использовался нами для объяснения локального перехода в ян-теллеровском примесном центре в кристаллах с ферроэластическим фазовым переходом матрицы. Он основан на прямом взаимодействии параметра порядка фазового перехода в матрице с ян-теллеровскими степенями свободы примеси. В этой ситуации возможно индуцированное полем параметра порядка снятие вырождения активных в эфекте Яна–Теллера (ЭЯТ) электронных состояний, сопровождающееся переходом от ЭЯТ к псевдоэффекту Яна–Теллера (ПЭЯТ) с последующим его полным подавлением. В результате в области низкосимметричной ферроэластической фазы матрицы при понижении температуры возникает СЛП от многоямного локального адиабатического потенциала к одноямному. Этот механизм позволил объяснить экспериментальные данные по исследованию ЭПР молекулярного примесного иона MnO_4^{2-} в собственном ферроэластике $K_3Na(CrO_4)_2$ [6–8].

Важным характерным аспектом в условиях СЛП является прохождение области когерентных туннельных состояний в определенном интервале температур вблизи точки СЛП. Эта ситуация является общей особенностью систем с СЛП. При этом туннельные состояния локального центра, проявляющего СЛП, характеризуются значительным взаимодействием с фононными модами, с одной стороны, и достаточно малым расщеплением, пропорциональным интегралу перекрытия одноямных состояний, участвующих в туннелировании, — с другой. В настоящей работе будет показано, что появление таких состояний локальных центров, активных в СЛП, приводит к возможности индуцирования ими нового фазового перехода в матрице.

Предсказанные эффекты будут обсуждаться на примере допированных кристаллов собственного ферроэластика $K_3Na(CrO_4)_2:MnO_4^{2-}$ и классического диэлектрика $KCl:Cu^0$. В заключение будут обсуждаться приложения этих эффектов, связанные с созданием сенсоров нового типа.

Покажем, что появление туннельных состояний центра, испытывающего СЛП, приводит к возможности нового ферроэластического фазового перехода.

Гамильтониан рассматриваемой системы на базисе туннельных состояний с учетом их взаимодействия с акустическими фононными модами может быть представлен в следующем виде:

$$\hat{H} = V_T \sum_i \hat{\sigma}_x^{(i)} \frac{\partial u_z}{\partial z} + \Delta_T \sum_i \hat{\sigma}_z^{(i)} + \Omega \frac{mv^2}{2} \left(\frac{\partial u_z}{\partial z}\right) \left(\frac{\partial u_z^*}{\partial z}\right)$$

$$+ \Omega \tilde{\lambda} u_z u_z^* \left(\frac{\partial u_z}{\partial z}\right) \left(\frac{\partial u_z^*}{\partial z}\right) + \Omega \lambda \left[\left(\frac{\partial u_z}{\partial z}\right) \left(\frac{\partial u_z^*}{\partial z}\right)\right]^2, \qquad (1)$$

где u_z — ионное смещение вдоль главной оси z, V_T — параметр однофононного взаимодействия туннельных состояний с LA-фононами, Δ_T — туннельный матричный элемент, v — скорость звука, m — соответствующий массовый коэффициент, $\tilde{\lambda}$, λ — параметры решеточного ангармонизма четвертой степени, обладающего дисперсией $\sim k^2$ и $\sim k^4$ соответственно, Ω — объем кристалла. Здесь $\hat{\sigma}_x^{(i)}$, $\hat{\sigma}_z^{(i)}$ — матрицы Паули на базисе туннельных состояний, соответствующих центру „i“ в условиях СЛП. Диагонализация такого гамильтониана приводит к следующему виду свободной энергии системы:

$$\delta F = -n\sqrt{\left(V_T \frac{\partial u_z}{\partial z}\right)\left(V_T \frac{\partial u_z}{\partial z}\right)^* + \Delta_T^2} + \frac{mv^2}{2} \left(\frac{\partial u_z}{\partial z}\right) \left(\frac{\partial u_z^*}{\partial z}\right)$$

$$+ \tilde{\lambda} u_z u_z^* \left(\frac{\partial u_z}{\partial z}\right) \left(\frac{\partial u_z^*}{\partial z}\right) + \lambda \left[\left(\frac{\partial u_z}{\partial z}\right) \left(\frac{\partial u_z^*}{\partial z}\right)\right]^2, \qquad (2)$$

n — концентрация центров, активных в СЛП. Из (2) следует, что Фурье-компонента свободной энергии при определенном значении волнового числа k_z равна:

$$\delta F(k_z) = -n\sqrt{V_T^2 k_z^2 u_z^2 + \Delta_T^2} + \frac{mv^2}{2} k_z^2 u_z^2 + \tilde{\lambda} k_z^2 u_z^4 + \lambda k_z^4 u_z^4. \qquad (3)$$

Тогда в рамках приближения длинных волн

$$\Delta_T^2 \gg V_T^2 k_z^2 u_z^2 \qquad (4)$$

актуальные вклады $\sim k_z^2$ и $\sim k_z^4$ в рассматриваемую свободную энергию представляются в следующей форме:

$$\delta F(k_z) \cong \left[\frac{mv^2}{2} - n\left(\frac{V_T^2}{2\Delta_T}\right)\right] k_z^2 u_z^2 + \tilde{\lambda} k_z^2 u_z^4 + \left(\lambda + n\frac{V_T^4}{8\Delta_T^3}\right) k_z^4 u_z^4. \qquad (5)$$

Минимизация свободной энергии (5) по отношению к решеточному смещению u_z по главной оси кристалла z, которое индуцировано взаимодействием с туннельными состояниями центров в условиях СЛП, приводит к равновесному значению $u_z^{(eq.)}(k_z)$:

$$u_z^{(eq.)}(k_z) = \sqrt{-\frac{\left[\frac{mv^2}{2} - n\left(\frac{V_T^2}{2\Delta_T}\right)\right]}{2\left[\tilde{\lambda} + \left(\lambda + n\,\frac{V_T^4}{8\Delta_T^3}\right)k_z^2\right]}}. \tag{6}$$

Такое равновесное смещение является параметром порядка ИФФП, $\eta_{IFPT} = u_z^{(eq.)}(k_z)$. При этом необходимое условие для реализации ИФФП представляется в виде

$$n\left(\frac{V_T^2}{2\Delta_T}\right) > \frac{mv^2}{2}. \tag{7}$$

Отметим, что мы рассматриваем ситуацию выполнения неравенства $\lambda > 0$. $\tilde{\lambda} > 0$.

Температурная зависимость туннельного расщепления в условиях СЛП в рамках квазиклассического приближения определяется как

$$\Delta_T = \Delta_T(T) = A\exp\left\{-\eta_{SLT}^2(T)\right\} = A\exp\left\{-\frac{(T - T_{SLT})}{T_0}\right\}. \tag{8}$$

При этом температурная зависимость недиагонального матричного элемента деформационного потенциала, связывающего туннельные состояния, которые появляются в условиях СЛП, может быть представлена в виде

$$V_T = V_T(T) = \sqrt{B}\,\eta_{SLT}(T) = \sqrt{B\,\frac{(T - T_{SLT})}{T_0}}. \tag{9}$$

Кроме того, как следует из неравенства (7), в точке ИФФП выполняется равенство:

$$n\left(\frac{V_T^2}{mv^2\Delta_T}\right) = 1. \tag{10}$$

В результате температура ИФФП T_{IFPT} удовлетворяет уравнению

$$\frac{nB}{mv^2A}\left\{\frac{(T_{IFPT} - T_{SLT})}{T_0}\right\}\exp\left\{\frac{(T_{IFPT} - T_{SLT})}{T_0}\right\} = 1, \tag{11}$$

которое в общем случае решается численно. Однако вблизи точки СЛП, где выполняется неравенство $\{\frac{(T_{IFPT}-T_{SLT})}{T_0}\} \ll 1$, его аналитическое решение представляется в виде

$$\left\{\frac{(T_{IFPT} - T_{SLT})}{T_0}\right\} \cong \frac{1}{2}\left(\sqrt{1 + \frac{4mv^2A}{nB}} - 1\right). \qquad (12)$$

Из (12) следует, что критическая температура нового ферроэластического фазового перехода обладает необычной концентрационной зависимостью в области СЛП.

Оценка на основе выражений (12), (10) показывает, что при разумном значении величины $\frac{4AV_T^2}{\Delta_T B} \approx 3$ выполняется соотношение $\{\frac{(T_{IFPT}-T_{SLT})}{T_0}\} \approx \frac{1}{2}$. Последнее указывает на возможность реализации значительного эффекта рассматриваемого ИФФП, а именно реализации $(T_{IFTP} - T_{SLT}) \approx 100\,\mathrm{K}$ по порядку величины.

Развитая модель ИФФП является общей для различных систем с СЛП. В частности, примерами таких систем являются как кристалл $K_3Na(CrO_4)_2$ с молекулярными примесными ионами MnO_4^{2-}, так и кристалл KCl с примесями Cu^0, которые испытывают СЛП разного типа.

В заключение отметим, что среди известных применений ферроэластиков в электромеханических преобразователях, в частности, в качестве стрикторов, позиционеров, а также пьезотрансформаторов и других приборов в последнее время появилось направление, связанное с созданием на основе ферроэластиков чувствительных элементов датчиков давлений и усилий.

В случае ИФФП в матрицах с примесями в условиях СЛП возникают туннельные состояния, взаимодействие с решеткой которых приводит к ИФФП сопровождаемых существенным всплеском ферроэластической восприимчивости (в нашей ситуации по аксиальной деформации, которая была рассмотрена в качестве параметра порядка). Это делает системы с ИФФП перспективными для использования в качестве эффективных сенсоров давлений и усилий.

Авторы благодарны А.А. Каплянскому за внимание к работе и полезные обсуждения.

Работа выполнена при поддержке программы ОФН РАН „Фундаментальная оптическая спектроскопия и ее приложения“.

Список литературы

[1] *Бадалян А.Г., Баранов П.Г., Вихнин В.С., Петросян М.М., Храмцов В.А.* // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. С. 1359.
[2] *Бадалян А.Г., Баранов П.Г., Вихнин В.С., Храмцов В.А.* // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. С. 87.
[3] *Вихнин В.С.* // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. С. 586.
[4] *Бадалян А.Г., Баранов П.Г., Вихнин В.С., Петросян М.М., Храмцов В.А.* // ФТТ. 1987. Т. 29. С. 545.
[5] *Вихнин В.С., Волков А.А., Гончаров Ю.Г., Козлов Г.В.* // ФТТ. 1988. Т. 30. С. 1207.
[6] *Вихнин В.С., Асатрян Г.Р., Максимова Т.И., Maczka M., Hanuza J.* // ФТТ. 2008. Т. 50. В. 9. С. 1642–1649.
[7] *Vikhnin V.S., Asatryan H.R., Maksimova T.I., Maczka M., Hanuza J.* // Ferroelectrics. 2007. V. 359. P. 28.
[8] *Вихнин В.С., Асатрян Г.Р., Максимова Т.И.* // Расширенные тезисы Международной конференции „Диэлектрики-2008“. Т. 1. С. 197–199. Санкт-Петербург, Россия.