

УДК 537.226.4

## ЭВОЛЮЦИЯ БЕСФОНОННЫХ ЛИНИЙ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ТИПА ПОРЯДОК—БЕСПОРЯДОК

В. А. Коварский

В рамках модели Изинга на примере кристалла с симметричным потенциалом для водородной связи рассмотрено влияние фазового перехода типа порядок—беспорядок на эволюцию оптических спектров примесных центров. Показано, что выше точки Кюри бесфононные линии представляют дублет из линий равной интенсивности, ниже точки Кюри — резко асимметричный дублет (практически синглет). Предлагается микроскопическая модель немонотонной температурной зависимости (с  $\Delta$  «острием» в точке Кюри) для интенсивности примесного оптического поглощения (излучения) в его максимуме. Теория находится в качественном соответствии с экспериментом.

Форма оптических спектров и их интенсивность в кристаллах во многом определяются динамикой ядер и их конфигурацией. В частности, полуширина полосы, ее максимум и дебай-уоллеровский фактор зависят от константы тепловыделения  $a = (q_i - q_f)^2$ , где  $q_i, q_f$  — равновесные положения ядер в начальном и конечном состояниях системы. Поскольку фазовый переход может изменить ядерную конфигурацию, возникает вопрос о его влиянии на параметры и эволюцию оптических спектров локальных центров (ЛЦ) кристаллов и их бесфононных линий (БФЛ).

Рассмотрим фазовый переход типа порядок—беспорядок у сегнетоэлектриков [1], когда адиабатический потенциал ядерной подсистемы имеет W-образный характер с двумя симметричными минимумами (для протона водородной связи). Остальные ядра считаем для простоты «замороженными».

Заполнение минимумов на узле  $r$  может быть описано эффективным спином

$$\sigma_{3r} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Электрон ЛЦ, расположенного вблизи узла  $r$ , взаимодействует с протоном этого узла по закону

$$V(r_e, R_r) = -e^2/|r_e - R_r|$$

( $r_e, R_r$  — координаты электрона и протона). Представим  $R_r$  в виде

$$R_r = r + b\sigma_{3r} \tag{1}$$

( $r$  — вектор  $r$ -го узла,  $|b|$  — расстояние между узлом и минимумами потенциалов для протона).

С учетом теплового смещения протона на величину  $u$

$$R_r = r + w, \quad w = u + b\sigma_{3r}. \tag{2}$$

Движение протона полагаем медленным по отношению к движению электрона в  $i$ -м связанном состоянии ЛЦ. В адиабатическом приближении гамильтониан  $H_0$  имеет вид

$$H_i = H_i^0 + H_{ph} + NH_i^0 + NH_{\text{тун}}^0. \tag{3}$$

$H_i^0$  — гамильтониан ЛЦ;  $N_{\rho h}$ ,  $NH_{\mathcal{J}}^0$ ,  $NH_{\text{тун}}^0$  — фононный и эффективные изинговский и туннельный гамильтонианы «чистого» кристалла;  $N$  — число узлов в единице объема. Воспользуемся приближением среднего поля и осцилляторной моделью колебаний. Для  $r$ -го узла  $H_i^0$  имеет вид

$$H_i^0 = \varepsilon_i - V(r, b), \quad V(r, b) = e^2 \int \frac{\psi_i^2(r_e) dr_e}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r} - \mathbf{w}|}. \quad (4)$$

Здесь  $\varepsilon_i$ ,  $\psi_i$  — энергия и волновые функции в  $i$ -м электронном состоянии, которое формируется неводородными (тяжелыми) ядрами с фиксированным положением;  $e$  — заряд электрона.

Если межминимумный переборс протона оказывает только возмущающее действие на электронный спектр ЛЦ, то можно разложить потенциал взаимодействия в ряд по смещениям до членов второго порядка (по параметру  $w/r_e$ ,  $r_e$  — средний радиус  $i$ -й электронной орбиты). Вводя нормальные координаты  $\{\dots q_x \dots\}$ , представим  $\mathbf{u}$  в виде  $\mathbf{u} = \sum_x u_x(\mathbf{r}) q_x$ .

Находим

$$V(r, b) = V_{ii}(r, b) + V_{ii}^{(0)}(r, b) \delta_{3r} + \sum_x [V_{xii}^{(1)}(r) + V_{xii}^{(2)}(r, b) \sigma_{3r}] q_x + H',$$

$$H' = \frac{1}{2} \sum_{x, x_1} w_{xx_1}^{(i)}(r) q_x q_{x_1}. \quad (5)$$

Здесь обозначено

$$V_{ii}(r, b) = e^2 \int \psi_i^2(r_e) \left\{ \frac{1}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}|} + \frac{b^2}{2} \nabla^2 \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_e|} \right\} dr_e,$$

$$V_{ii}^{(0)}(r, b) = e^2 \int \psi_i^2(r_e) \mathbf{b} \nabla \frac{1}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}_e,$$

$$V_{xii}^{(1)}(r) = e^2 \int \psi_i^2(r_e) u_x(r_e) \nabla \frac{1}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}_e,$$

$$V_{xii}^{(2)}(r, b) = e^2 \int \psi_i^2(r_e) \nabla^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}|} u_x(r_e) \mathbf{b} d\mathbf{r}_e,$$

$$w_{xx_1}^{(i)}(r) = e^2 \int \psi_i^2(r_e) \nabla^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}|} u_{x_1}(r_e) u_x(r_e) d\mathbf{r}_e. \quad (6)$$

Член  $H'$  в формуле (5) ответствен за ширину БФЛ, определяемую рамановским рассеянием фонона [2]. Для простоты ограничимся в гамильтониане (3) однокоординатной моделью  $q_x \equiv q$ . Имеем

$$H_i = H_i(q) + \left( V_{ii}^{(0)} + \frac{1}{2} \mathcal{J} \bar{\sigma}_3 \right) \sigma_3 - \hbar \Omega_0 \sigma_1,$$

$$H_i(q) = \bar{\varepsilon}_i + (V_{ii}^{(1)} + V_{ii}^{(2)} \sigma_3) q + H_0(q) + H',$$

$$\bar{\varepsilon}_i = \varepsilon_i + V_{ii}. \quad (7)$$

Здесь обозначено:  $V_{ii}^{(0, 1, 2)}$  — матричные элементы (6), соответствующие  $q$ -координате;  $\mathcal{J}$  — эффективная обменная энергия спинов;  $\sigma_1$  — матрица Паули;  $\Omega_0$  — частота межминимумного туннелирования протонов;  $H_0(q)$  — гамильтониан свободных  $q$ -колебаний;  $\bar{\sigma}_3$  — среднее значение спина, определяемое условием минимума свободной энергии на один узел [1]  $\bar{\sigma}_3 = S\rho(\sigma_3 \rho_0)$ ;  $\rho_0$  — матрица плотности на один узел;  $\rho_0 \sim \exp\{-\beta(\xi H_0^0 + H_{\mathcal{J}} + H_{\text{тун}}^0)\}$ , где  $\xi = N_0/N$  ( $N_0$  — концентрация примесных центров)  $\beta = 1/k_0 T$ .

В пренебрежении поправками на туннелирование

$$\bar{\sigma}_3 = \text{th} \left\{ \beta \left[ \xi \left( V_{ii}^{(0)} - \frac{1}{2} \mathcal{J} \bar{\sigma}_3 \right) + \frac{\mathcal{J} \bar{\sigma}_3}{2} \right] \right\}. \quad (8)$$

Члены  $\sim \xi$  определяют поправку от примесных центров в положение точки Кюри фазового перехода. При  $\xi \ll 1$  и при наличии «пор внедрения»

для примесей может возникнуть своеобразная спин-стекольная ситуация в парафазе. В дальнейшем, однако, мы ограничимся только случаем  $\beta V_{if}^{(0)} \xi \ll 1$ , т. е.

$$\bar{\sigma}_3 \simeq \text{th } \beta \mathcal{J} \bar{\sigma}_3. \quad (9)$$

Рассмотрим функцию формы  $W_{if}(\Omega)$  оптического перехода электрона ЛЦ [3]

$$W_{if}(\Omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\Omega t - \Gamma_f |t|} \langle e^{iH_i t / \hbar} e^{-iH_f t / \hbar} \rangle dt, \quad (10)$$

$\Gamma_f$  — ширина, определяемая процессами поперечной релаксации (на члене  $H'$ ). Среднее в (10) включает усреднение по спиновым и фоновым переменным с гамильтонианом  $H_i$ .

Расчет (10) проведем для простоты в пренебрежении перепутыванием фоновых и спиновых переменных (такое расщепление часто используют в приближении среднего поля [1]).

Положим также для удобства  $V_{if}^{(0,1,2)} = 0$ ,  $V_{ff}^{(0,1,2)} \neq 0$ . Находим

$$W_{if}(\Omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\Delta/\hbar - \Omega)t - \Gamma_f |t|} \chi_{if}(t) e^{\Phi(t)} dt. \quad (11)$$

Здесь  $\Delta = \mathcal{J}_i - \mathcal{J}_f$  — разность минимумов адиабатических потенциалов в основном  $i$  и возбужденном  $f$  состояниях ЛЦ;  $\Phi(t)$  — функция из теории многофононных процессов [2]

$$\begin{aligned} \Phi(t) &= -a(\bar{n} + 1/2) + z \cos(\omega t - i\hbar\omega\beta), \\ z &= a \sqrt{\hbar(\bar{n} + 1)}, \quad \bar{n} = (e^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1}, \quad a = [V_{ff}^{(0)}/\hbar\omega]^2, \end{aligned} \quad (12)$$

$\chi_{if}$  имеет вид

$$\begin{aligned} \chi_{if}(t) &= \cos \nu_1 t \cos \nu_2 t - \frac{\nu_3^2}{\nu_1 \nu_2} \sin \nu_1 t \sin \nu_2 t + \frac{i}{\nu_2} \cos \nu_1 t \sin \nu_2 t \left[ \hbar\Omega_0 \bar{\sigma}_1 + \frac{1}{2} \mathcal{J}(\bar{\sigma}_3)^2 \right] - \\ &- \frac{i}{\nu_1} \sin \nu_1 t \cos \nu_2 t \left[ \left( \frac{1}{2} \mathcal{J} \bar{\sigma}_3 - V_{ff}^{(0)} \right) \bar{\sigma}_3 - \hbar\Omega_0 \bar{\sigma}_1 \right], \end{aligned} \quad (13)$$

где

$$\begin{aligned} \nu_1 &= \left[ \left( \frac{V_{ff}^{(0)}}{\hbar} - \nu_0 \right)^2 + \Omega_0^2 \right]^{1/2}, \quad \nu_2 = [\nu_0^2 + \Omega_0^2]^{1/2}, \quad \nu_0 \equiv \frac{1}{2} \frac{\mathcal{J} \bar{\sigma}_3}{\hbar}, \\ \nu_3 &= \left[ \nu_0 \left( \frac{V_{ff}^{(0)}}{\hbar} - \nu_0 \right) + \Omega_0^2 \right]^{1/2}, \quad \bar{\sigma}_1 = \frac{\Omega_0}{\nu_2} \text{th } \beta \hbar \nu_2. \end{aligned} \quad (14)$$

В частности, в отсутствие туннелирования ( $\Omega_0 \rightarrow 0$ ) и  $\Gamma_f \rightarrow 0$  для огибающей форм-функции имеем

$$W_{if}(\Omega) = W_{if}^{(+)}(\Omega) + W_{if}^{(-)}(\Omega). \quad (15)$$

Здесь

$$W_{if}^{(\pm)}(\Omega) = K^{(\pm)}(\Omega) R^{(\pm)}(\Omega), \quad K^{(\pm)}(\Omega) = \frac{\exp(\pm \zeta)}{2 \text{ch } \zeta} \quad (16)$$

$$R^{(\pm)}(\Omega) = e^{-a \left( \bar{n} + \frac{1}{2} \right) + \frac{p^{(\pm)}}{2} \hbar \omega} I_{p^{(\pm)}}(z), \quad \zeta = \frac{\beta \mathcal{J} \bar{\sigma}_3}{2}, \quad p^{(\pm)} = \Delta \pm |V_{ff}^{(0)} - \hbar\Omega|, \quad (17)$$

$I_p(z)$  — модифицированная функция Бесселя. В гауссовом приближении

$$W_{if}^{(\pm)}(\Omega) = \frac{\omega_0 \Omega^{(\pm)}}{\omega \sqrt{z}} K^{(\pm)} \exp \left\{ -\frac{1}{\delta^2} \left( \frac{\Omega - \Omega_{\text{max}}^{(\pm)}}{\sqrt{a} \hbar \omega} \right)^2 \right\} \quad (18)$$

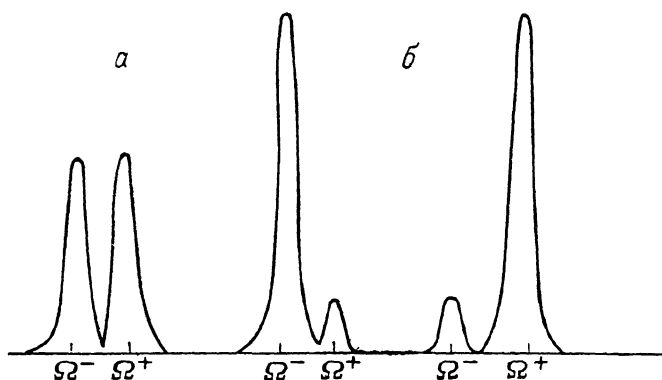
$$\hbar\Omega_{\text{max}}^{(\pm)} = \Delta \pm V_{ff}^{(0)} + \frac{a}{2} \hbar \omega, \quad (19)$$

$\omega_0$  — константа, не зависящая от  $\Omega$ ,  $T$ ;  $\delta \hbar \omega \sqrt{a}$  — полуширина полосы ( $\delta = \sqrt{2} [\bar{n}(\bar{n}+1)]^{1/2}$ , при  $k_0 T \gg \hbar \omega$ ;  $\delta = 1$  при  $k_0 T \ll \hbar \omega$ ). Как следует из формул (15)–(17), температурная зависимость интенсивности в максимуме полосы поглощения имеет вид

$$W_{if}(\Omega_{\max}^{(\pm)})|_{T > T_c} \equiv W_{>}^{(\pm)} \sim \frac{1}{\sqrt{z}} (1 + \eta), \quad \eta \equiv \exp \left\{ -\frac{1}{\delta^2} \left( \frac{V_{ff}^{(0)}}{V_{ff}^{(1)}} \right)^2 \right\}, \quad (20)$$

$$W_{if}(\Omega_{\max}^{(\pm)})|_{T \leq T_c} \equiv W_{\leq}^{(\pm)} \sim \frac{1}{\sqrt{z}} e^{\pm \zeta} \frac{1}{2 \operatorname{ch} \zeta} (1 + \eta e^{\pm 2\zeta}). \quad (21)$$

Для малых констант тепловыделения  $V_{ff}^{(1)} < \hbar \omega$  и при условии на водородные связи  $\mathcal{J} \bar{\sigma}_3 / 2 > \hbar \omega$ ,  $V_{ff}^{(0)} \gg \hbar \omega$  ( $\eta \ll 1$ ) величина  $W_{>}^{(\pm)}$   $\sim 1/\sqrt{z}$  в парафазе убывает (как обычно) с температурой, но в сегнетофазе вели-



Эволюция спектра БФЛ.

а — выше точки Кюри; б — ниже точки Кюри для образцов («доменов»), отвечающих разным реализациям заполнения левых либо правых минимумов  $W$  потенциалов протонов.

чина  $W_{\leq}^{(-)}$  растет с температурой (из (9) при  $T \leq T_c$  [4]  $\bar{\sigma}_3 \sim \frac{T}{T_c} \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}$ ,  $W_{\leq}^{(-)} \sim \frac{1}{\sqrt{z}} e^{-\sqrt{\delta(T-T_c)}}$ ).

Таким образом, у одной из пары линий ( $\bar{\sigma}_3 > 0$ )  $W_{if}(\Omega_{\max}^{(-)})$  должна иметь место немонотонная зависимость интенсивности поглощения от температуры с характерным  $\Delta$ -образным «острием» в точке Кюри<sup>1</sup>  $T_c$ .<sup>1</sup> Интенсивность второй линии в максимуме поглощения ( $\bar{\sigma}_3 > 0$ )  $W_{if}(\Omega_{\max}^{(+)}; \zeta \gg 1) \sim 1/\sqrt{z}$  только убывает с температурой. (В излучении отмеченные закономерности сохраняются, с той лишь разницей, что

$$\hbar \Omega_{\max}^{\mp} = \Delta \mp V_{ff}^{(0)} - a/2 \cdot \hbar \omega.$$

Выделим из формулы (11) бесфононную линию известным приемом [2]

$$W_{if}^{\text{БФЛ}}(\Omega) = e^{-a(n+1/2)} I_0(z) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\Delta/\hbar - \Omega)t - \Gamma_f(t)} \chi_{if}(t) dt \quad (22)$$

( $I_0(z)$  — функция Бесселя от мнимого аргумента). При  $\Omega_0^{\pm} \rightarrow 0$

$$\chi_{if}(t) = \cos \frac{V_{ff}^{(0)}}{\hbar} t + i \bar{\sigma}_3 \sin \frac{V_{ff}^{(0)}}{\hbar} t. \quad (23)$$

<sup>1</sup> Для  $\bar{\sigma}_3 < 0$   $\Delta$ -«острие» реализуется у  $W_{\leq}^{(+)}$ . Экспериментально [оба случая  $\bar{\sigma}_3 \approx 0$  равновероятны, но для разных «доменов».

В силу (9) находим

$$W_{if}^{\text{БФЛ}}(\Omega) = e^{-a(\pi+1/2)} J_0(z) \{e^{\zeta L^+}(\Omega) + e^{-\zeta L^-}(\Omega)\} \frac{1}{2 \operatorname{ch} \zeta},$$

$$L^{\pm}(\Omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ \frac{it}{\hbar} (\Delta \pm |V_{ff}^{(0)}| - \hbar\Omega) - \Gamma_f |t| \right\} dt. \quad (24)$$

Здесь  $L^{\pm}(\Omega)$  — лоренцевская функция формы БФЛ. Как следует из (24), БФЛ состоит выше точки Кюри ( $\zeta \sim 0$  ( $\bar{\sigma}_3 \approx 0$ )) из двух близких линий  $\hbar\Omega^{\pm} = \Delta \pm V_{ff}^{(0)}$  равной интенсивности (дублет). Ниже точки Кюри ( $|\bar{\sigma}_3| \gg 1$ ) БФЛ содержит только одну высокую линию (синглет) и близкую к ней экспоненциально малую линию (см. рисунок).

Поскольку имеются два возможных решения  $\bar{\sigma}_3 > 0$  и  $\bar{\sigma}_3 < 0$ , экспериментальное наблюдение эффекта в одних образцах («доменах») дает реализацию  $\Omega^+$ , а в других  $\Omega^-$ . (В полном соответствии с возможностью спонтанного нарушения симметрии в смысле квазисредних). Важно подчеркнуть, что в точке Кюри происходит эволюция БФЛ, связанная с перераспределением интенсивности в дублете, и он практически переходит в синглет, что может быть обнаружено экспериментально.

В работе [5] исследовались оптические спектры излучения в собственных и легированных кристаллах КДР. Для примесных анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в этих кристаллах удалось наблюдать два близких пика излучения в 510 и 550 нм. (Непосредственно БФЛ не обнаружены). Линия в 510 нм обнаруживает немонотонную зависимость от температуры с «острием» в точке  $T_c$ . Интенсивность линии в максимуме 550 нм монотонно убывает с температурой. Эти линии могли быть соотнесены с  $\hbar\Omega_{\max}^{(\mp)}$  для линий излучения, поскольку температурное изменение их интенсивности в максимумах излучения находится в хорошем соответствии с развиваемой моделью (формулы (20), (21) и ниже).

Использованное в настоящей работе приближение близкодействия (локальный центр взаимодействует только с ближайшей водородной связью) накладывает ограничения на возможные объекты приложения теории. Естественно, можно рассматривать не только сегнетоэлектрики, но и, например, сильно анизотропные парамагнетики и другие системы с изинговской моделью перехода типа порядок—беспорядок.

Автор благодарит Ю. Е. Перлина, Н. Ф. Перельмана, Б. Г. Вехтера за ценные обсуждения.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Вакс В. Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектричества. М., 1973. 327 с.
- [2] Перлин Ю. Е., Цукерблат Б. С. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. Кишинев, 1974. 367 с.
- [3] Коварский В. А. Многоквантовые переходы. Кишинев, 1974. 228 с.
- [4] Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления / Под ред. С. В. Вонсовского. М., 1973. 449 с.
- [5] Dieguez E., Cabrera J. M., Agullo-Lopez F. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81 (8). P. 3369—3374.

Институт прикладной физики АН МССР  
Кишинев

Поступило в Редакцию  
4 марта 1987 г.  
В окончательной редакции  
27 июля 1988 г.