

УДК 539.21

© 1990 г.

Ю. Р. ЗАБРОДСКИЙ, В. М. КОШКИН, Ю. Б. РЕШЕТНЯК

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ
ДИПОЛЕЙ В СУПЕРИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Для описания физических явлений в суперionных кристаллах предложена модель, основанная на предположении о высокой концентрации в суперionном состоянии неустойчивых пар вакансия — атом в междоузлии, решеточных дефектов, представляющих собой короткоживущие диполи с временем жизни 10^{-10} – 10^{-11} и плечом порядка межатомного расстояния. Модель демонстрирует возможность переходов сегнетоэлектрик — суперionик. Обсуждается сходство физических механизмов, обеспечивающих существование суперionного и сегнетоэлектрического состояний кристалла.

Многие ионные кристаллы при повышении температуры испытывают фазовый переход в состояние с высокой ионной проводимостью — суперionное состояние. Существует несколько теоретических моделей суперionного фазового перехода (см. обзор [1]), предполагающих существование эффективного притяжения между термоактивируемыми парами Френкеля, приводящего к лавинообразному росту концентрации последних при достижении температуры перехода. Большинство этих моделей, однако, основано на феноменологическом подходе и не конкретизирует механизма взаимодействия дефектов. Между тем экспериментально было обнаружено существование в суперionной фазе микродоменной структуры с характерным размером домена ~ 10 постоянных решетки [2] и временем жизни $5 \cdot 10^{-11}$ с [3], а также аномально сильная зависимость температуры суперionного фазового перехода в некоторых кристаллах от внешнего электрического поля [4]. Эти факты свидетельствуют об анизотропии образующихся в суперionном состоянии дефектных структур. Ясно, что такая анизотропия не может возникать в изотропном газе френкелевских дефектов.

В данной работе предлагается новый подход к описанию суперionного фазового перехода, основанный на рассмотрении неустойчивых пар вакансия — атом в междоузлии [5] в качестве основных решеточных дефектов суперionных кристаллов. Неустойчивые пары обязаны своим существованием наличию вокруг каждой вакансии в кристалле зоны неустойчивости — такой области, что междоузельный атом, находящийся в ее пределах, рекомбинирует с вакансией безактивационно, атермически, с вероятностью, равной единице. Размер зоны неустойчивости в случае кулоновского взаимодействия дефектов, характерного для ионных кристаллов, равен [5]

$$r_0 = (q^2 a / \epsilon U_m)^{1/2},$$

где q — заряд дефекта, ϵ — диэлектрическая проницаемость, U_m — энергия миграции междоузельника в решетке, a — межатомное расстояние. Типичная измеренная величина r_0 в ионных кристаллах составляет ~ 30 Å [7]. Неустойчивые пары можно рассматривать как «мигающие» диполи с временем жизни $\tau \sim 10^{-11}$ с [6], со средним плечом $r \sim a$ и средней энергией образования $E_n = E_v - q^2 / \epsilon r$ [5] (где E_v — энергия образования пары Френкеля). Кулоновское взаимодействие в системе неустойчивых пар в принципе способно привести к возникновению порядка в направлении их рождения в пределах домена подобно упорядочению статических диполей в сегнетоэлектриках.

Пусть в единице объема кристалла содержится N катионов (будем считать, что разупорядочивается катионная подрешетка) и E_n не зависит от направления вылета междуузельного иона. Если \mathbf{k} — вектор, определяющий произвольно выбранное направление, то среднее значение проекции радиус-вектора неустойчивой пары \mathbf{R} на это направление равно $(-1)^m r/2$, где $m=1, 2$ для случаев $(\mathbf{R}; \mathbf{k}) > \pi/2$ и $(\mathbf{R}; \mathbf{k}) < \pi/2$ соответственно. Пусть ξ_{im} — вероятность наличия неустойчивой пары с вакансией в узле i и ориентацией m . Тогда изменение внутренней энергии единицы объема кристалла, связанное с возникновением неустойчивых пар, равно

$$\Delta W = E_n \sum_{\substack{i=1 \\ m=1,2}}^N \xi_{im} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ m=1,2}}^N \sum_{\substack{j=1 \\ l=1,2}}^N V_{ij} \xi_{im} \xi_{jl} (-1)^{m+l}, \quad (1)$$

где V_{ij} — энергия взаимодействия двух параллельных диполей в узлах i и j с моментами $qr/2$. В приближении среднего поля изменение энергии системы, приходящееся на один узел, будет

$$\Delta W = (x_1 + x_2) E_n - \varphi (x_1 - x_2)^2, \quad (2)$$

где $x_1 = \langle \xi_{i1} \rangle$, $x_2 = \langle \xi_{i2} \rangle$, $\varphi = vq^2 r^2 N/8$, v — решеточный фактор Лоренца, для кубической решетки, равный $4\pi/3$. Второе слагаемое в (1), (2) описывает понижение энергии системы за счет диполь-дипольного взаимодействия неустойчивых пар. Пусть в зоне неустойчивости существует $2f$ позиций для междуузельного иона. Тогда конфигурационная энтропия, связанная с возникновением неустойчивых пар, приходящаяся на один узел рассматриваемой подрешетки, может быть представлена аналогично [6] в виде

$$\Delta S = K[(x_1 + x_2) \ln f - x_1 \ln x_1 - x_2 \ln x_2 - (1 - x_1 - x_2) \ln (1 - x_1 - x_2)], \quad (3)$$

где K — постоянная Больцмана. Равновесные концентрации x_1 и x_2 определяются из условия минимума свободной энергии $\Delta F = \Delta W - T\Delta S$ (T — температура): $\partial \Delta F / \partial x_1 = \partial \Delta F / \partial x_2 = 0$. Вводя переменные $u = x_1 + x_2$, $z = (x_1 - x_2)/(x_1 + x_2)$, получим систему уравнений

$$\ln \frac{1+z}{1-z} = \frac{4f\gamma\beta z \exp(-\beta)}{(1-z^2)^{2f} + 2f \exp(-\beta)}, \quad (4)$$

$$u = \frac{1}{2\gamma\beta z} \ln \frac{1+z}{1-z},$$

где $\beta = E_n/KT$, $\gamma = 2\varphi/E_n$. Величина u есть полная концентрация неустойчивых пар, а z может рассматриваться как параметр порядка, характеризующий степень их взаимной ориентации. Фазовая диаграмма, построенная в результате анализа (4), представлена на рис. 1. В области I существует только фаза с $z \neq 0$, т. е. фаза с преимущественным рождением неустойчивых пар вдоль определенного направления. Ее граница (кривые 1, 2) задается уравнением

$$(1 + 2f \exp(-\beta)) / 2f \beta \exp(-\beta) = \gamma. \quad (5)$$

В области II (границы — кривые 2, 3) сосуществуют фазы с $z=0$ и $z \neq 0$. Кривая 4 представляет собой линию фазовых переходов первого рода, определяемую равенством свободных энергий в двух устойчивых состояниях $\Delta F(z=0) = \Delta F(z \neq 0)$. Она хорошо аппроксимируется выражением $\beta = 2 \ln f / (2 - \gamma)$. В области III устойчива только фаза с $z=0$.

Таким образом, возможны три типа температурных зависимостей u и z (см. рис. 2).

А. При $\gamma < (\beta_0 - 1)^{-1}$ (где β_0 — корень уравнения $(\beta_0 - 1) \exp(\beta_0) = 2f$) $u \sim \exp(-\beta)$, $z=0$. Этот случай соответствует кристаллу, ни при каких температурах не испытывающему фазовый переход в суперионное состояние.

Б. При $(\beta_0 - 1)^{-1} < \gamma < 3/\ln 4f$ в кристалле с повышением температуры происходят два фазовых перехода второго рода, температуры которых опре-

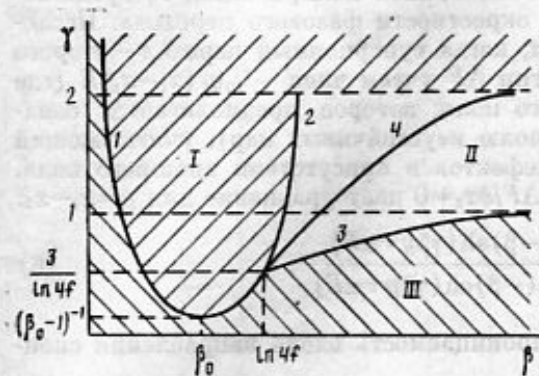


Рис. 1

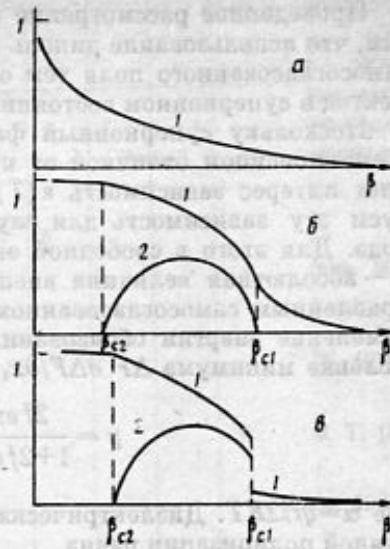


Рис. 2

Рис. 1. Фазовая диаграмма в плоскости (β, γ) . В области I устойчива только фаза с $z=0$, в области III устойчива только фаза с $z \neq 0$, в области II сосуществуют обе фазы. 1 — линия фазовых переходов второго рода; 2, 3 — границы области сосуществования фаз с $z=0$ и $z \neq 0$; 4 — линия фазовых переходов первого рода

Рис. 2. Температурные зависимости u (1) и z (2) для разных γ : а — $\gamma < (\beta_0 - 1)^{-1}$; б — $(\beta_0 - 1)^{-1} < \gamma < 3/\ln 4f$; в — $3/\ln 4f < \gamma < 2$

деляются уравнением (5), имеющим два корня. Скачок в точках перехода претерпевают du/dT и dz/dT . Супернионным является низкотемпературный переход, при котором начинается быстрый рост u , z становится отличным от 0. При высокотемпературном фазовом переходе z вновь обращается в 0, но супернионное состояние (большая u) сохраняется.

В. Случай $3/\ln 4f < \gamma < 2$ аналогичен предыдущему с тем отличием, что низкотемпературный переход — первого рода, иначе говоря, u и z меняются скачком.

Таким образом, как показано выше, супернионному фазовому переходу, связываемому с резким увеличением концентрации неустойчивых пар и с возникновением ориентационного порядка в направлении их рождения, всегда сопутствует высокотемпературный переход второго рода, при котором параметр порядка z обращается в 0. При этом супернионный фазовый переход может быть как первого, так и второго рода. Два связанных фазовых перехода, из которых высокотемпературный — второго рода, действительно наблюдаются во многих супернионных кристаллах (CuI , AgI , Ag_2S , AgRbI , и др.).

Фаза с $z \neq 0$ является сегнетоподобной, т. е. в пределах одного домена имеет место отличная от нуля спонтанная поляризация, осуществляемая в отличие от сегнетоэлектриков не стационарными, а короткоживущими динамическими диполями. При $\gamma > 2$ энергия взаимодействия неустойчивой пары с коллективом остальных превышает энергию ее образования. Это приводит к тому, что система неустойчивых пар превращается в упорядоченную систему статических смещений ионов из узлов решетки, т. е. структуру сегнетоэлектрического типа со стационарными диполями ($\tau \rightarrow \infty$). На фазовой диаграмме (рис. 1) при $\gamma > 2$ остается собственно сегнетоэлектрический переход, аналогичный высокотемпературному переходу в суперниониках при $\gamma < 2$.

Таким образом, гамильтониан (2) описывает как супернионные, так и сегнетоэлектрические фазовые переходы. Поскольку в общем случае $\gamma = \gamma(T)$, то возможны переходы супернион — сегнетоэлектрик при температуре такой, что $\gamma = 2$. Экспериментально обнаружены несколько групп кристаллов, которые могут находиться как в сегнетоэлектрическом, так и в супернионном состоянии (см. [8]).

Проведенное рассмотрение относится к однодоменной ситуации. Отметим, что использование диполь-дипольного взаимодействия и приближения самосогласованного поля тем оправданнее, чем меньше концентрация дефектов в супериионном состоянии.

Поскольку супериионный фазовый переход в нашей модели связан с возникновением отличной от нуля спонтанной поляризации, то представляет интерес зависимость $\epsilon(T)$ в окрестности фазового перехода. Исследуем эту зависимость для случая, когда супериионный переход — второго рода. Для этого в свободной энергии ΔF учтем член $-1/2qr(x_1-x_2)E$ (где E — абсолютная величина внешнего поля, которое предполагается сонаправленным самосогласованному полю неустойчивых пар), учитывающий изменение энергии образования дефектов в присутствии внешнего поля. Условие минимума ΔF $\partial\Delta F/\partial x_1 = \partial\Delta F/\partial x_2 = 0$ дает уравнение для $y = x_1 - x_2$:

$$y = \frac{2f \exp(-\beta) \operatorname{sh}(\gamma\beta y + \alpha E)}{1 + 2f \exp(-\beta) \operatorname{ch}(\gamma\beta y + \alpha E)}, \quad (6)$$

где $\alpha = qr/2KT$. Диэлектрическая проницаемость вдоль направления спонтанной поляризации равна

$$\epsilon = 1 + 2\pi q r N \left. \frac{\partial y}{\partial E} \right|_{E=0}. \quad (7)$$

При $T \rightarrow T_c - 0$ (в параэлектрической фазе), где $\beta_c = E_0/kT_c$ задается уравнением (4), получаем

$$\epsilon = 1 + \frac{C_p}{T_c - T}, \quad C_p = \frac{2\pi q^2 r^2 N f \exp(-\beta_c)}{\beta_c - 1 - 2f \exp(-\beta_c)}. \quad (8)$$

При $T \rightarrow T_c + 0$ (в сегнетоподобной фазе) $\epsilon = 1 + \frac{C_s}{T - T_c}$, причем $C_s = C_p/2$.

Следовательно, для супериионных фазовых переходов второго рода должен выполняться закон Кюри — Вейсса, как и для сегнетоэлектрических переходов. При $\gamma = 0,5$, $f = 50C_p$, $C_s \sim 10^4 - 10^5$, что близко к характерным константам Кюри — Вейсса в сегнетоэлектриках типа «смещение». Понятно, что подобное поведение ϵ должно наблюдаться и при высокотемпературном фазовом переходе второго рода. Измерению $\epsilon(T)$ в окрестности супериионных фазовых переходов посвящено очень небольшое количество работ, что связано со сложностью определения статической диэлектрической проницаемости в высокопроводящих системах, какими являются супериионные кристаллы.

Авторы [9], исследуя температурную зависимость ϵ в RbF_2 на частоте 10^3 Гц, при приближении к супериионному фазовому переходу второго рода ($T_c = 700$ К) зарегистрировали величину $\epsilon = 10^6$. Этот результат может служить подтверждением предлагаемой модели.

Что касается высокочастотного поведения ϵ , то в ряде работ (см., например, [10]) было показано, что для всех суперииоников характерны аномальная дисперсия ϵ и рост проводимости в субмиллиметровом диапазоне, что сходно с поведением ϵ и σ в окрестности фазового перехода для сегнетоэлектриков типа «смещение», когда начинает смягчаться решеточная мода, ответственная за фазовый переход. С этой точки зрения супериионный фазовый переход может рассматриваться как «незавершенный» сегнетоэлектрический переход.

Статическая проводимость супериионных кристаллов в предлагаемой модели может обеспечиваться двумя механизмами. Во-первых, после супериионного фазового перехода должна возрастать концентрация обеспечивающих статическую проводимость пар Френкеля, что связано с уменьшением их энергии образования за счет дебаевской экранировки вакансий и междоузельников неустойчивыми парами. Во-вторых, при концентрации неустойчивых пар $n > (8r_e^3 N)^{-1}$ зоны неустойчивости их вакансий перекрываются и междоузельные ионы, попадающие в область перекрытия, могут участвовать в переносе объемного заряда. Подробному описанию

статической проводимости супериоников будет посвящено отдельное сообщение.

Таким образом, изложенные в настоящей работе представления о природе суперионного состояния позволяют описать многие из присущих ему свойств и демонстрируют глубокую аналогию физических механизмов, обеспечивающих существование суперионного и сегнетоэлектрического состояний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуревич Ю. Я., Харкац Ю. И. // Итоги науки и техники. Сер. химия тв. тела. М.: ВИНТИ, 1987. Вып. 4. С. 3.
2. Cava R. J., D. B. McWhan // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. P. 2046.
3. Grier B. H., Shapiro S. M., Cava R. J. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. P. 3810.
4. Валюкенас В. И., Орлюкас А. С., Сакалас А. П., Миколайтис В. А. // ФТТ. 1979. Т. 21. С. 2449.
5. Кошкин В. М., Забродский Ю. Р. // ДАН СССР. 1976. Т. 227. С. 1323.
6. Кошкин В. М., Минков Б. И., Гальчинецкий Л. П., Кулик В. Н. // ФТТ. 1973. Т. 15. С. 128.
7. Balzer R. // Z. Phys. 1970. V. 234. P. 242.
8. Воронкова В. И., Яновский В. К. // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. 1988. Т. 24. С. 2062.
9. Kosacki I., Zalibowski K. // Phys. Stat. Sol. (a). 1988. V. 108. P. 765.
10. Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В., Мирзоянц Г. И., Прохоров А. М. // ДАН СССР. 1986. Т. 289. С. 846.