

ДВУХУРОВНЕВЫЕ СИСТЕМЫ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ФЛЮОРИТОВЫХ ФАЗАХ

С.А.Казанский

При изучении в области СВЧ диэлектрических свойств твердых растворов $(MF_2)_{1-x}(RF_3)_x$, где $M = Ca, Sr, Ba$; $R = Lu, Y$ и $3 \cdot 10^{-3} < x < 0,3$ обнаружены двухуровневые системы, неизвестные ранее для структур типа флюорита и указывающие на перестройку кристаллической решетки в этих соединениях.

Представляющие интерес в связи с проблемой суперионной проводимости нестехиометрические твердые растворы флюоритов Ca, Sr и Ba с трифторидами редких земель и Y ¹ обладают кубической решеткой флюорита в широкой области составов типа $(CaF_2)_{1-x}(YF_3)_x$ при $0 \leq x \leq 0,4$, причем, в особых условиях синтеза для составов $x = 5/m$ (где целое число $m = 13 - 19$) наблюдалось сверхструктурное упорядочение решет ¹ флюорита ². Ос-

новным структурным элементом гомологической серии сверхструктур является кластер Y_6F_{37} , идеально встраиваемый в решетку флюорита. При этом ионы Y^{3+} занимают шесть ближайших мест в катионной подрешетке. Внутренний (для октаэдра Y_6) куб из восьми ионов F^- перестраивается в кубооктаэдр F_{12} , в полость которого помещается еще один нецентральный ион F^- . Есть основания полагать, что кластеры типа Y_6F_{37} , возможно, доминируют во всех флюоритовых фазах при $x \geq 10^{-3}$ 3, 4. По-видимому, об этом свидетельствует и обнаружение в этих фазах двухуровневых систем (ДС), о чем здесь сообщается.

Существование ДС, известных для широкого класса объектов, связывается с туннелированием ионов между двумя близкими по энергии положениями равновесия. В упрощенной теории 5 для ДС со "спином" 1/2 предполагается постоянная плотность состояний $n(E) = \text{const}$ при $0 \leq E \leq E_M^{(1)}$. Каждая ДС характеризуется не зависящим от E электрическим дипольным моментом $\vec{\mu}$ и дипольным моментом перехода $\vec{\mu}'$ в электрическом поле e резонансной частоты $\omega = E/\hbar$. Мнимая часть ϵ'' диэлектрической проницаемости ϵ , связанная с поглощением поля e резонансными ДС равна 5:

$$\epsilon''_{res} = (4\pi^2/27)(\epsilon'_0 + 2)^2 n \mu'^2 (1 + e^2/e_c^2)^{-1/2} \text{th}(\hbar\omega/2kT), \quad (1)$$

где e_c^2 — критическое поле и $\epsilon'_0 \approx 7$ (для CaF_2 7). Релаксационный член в ϵ обязан модуляции E переменным электрическим полем на $\Delta E = (2/3)(\epsilon'_0 + 2)e\vec{\mu}$:

$$\epsilon_{rel} = \epsilon'_{rel} - i\epsilon''_{rel} = (4\pi/27)(\epsilon'_0 + 2)^2 (kT)^{-1} n \mu^2 \int_0^{E_M} dE \text{sech}^2(E/2kT) [1 + i\omega\tau_1(E, T)]^{-1}, \quad (2)$$

причем для основного при $T < 10$ К прямого процесса "спин"-решеточной релаксации скорость $\tau_1^{-1}(E, T) = A E^3 \coth(E/2kT)$, где A — константа 5.

В нашей работе при $T = 1,8 - 100$ К в резонаторах типа TE_{011} СВЧ диапазонов $\omega/2\pi = 8,5 - 9,5; 35 - 37$ и $72 - 76$ ГГц для образцов $(CaF_2)_{1-x}(RF_3)_x$, где $R = Lu, Y$ и $3 \cdot 10^{-3} \leq x \leq 0,3$; $(SrF_2)_{0,97}(LuF_3)_{0,03}$ и $(BaF_2)_{0,97}(LuF_3)_{0,03}$ изучалась зависимость ϵ'' от СВЧ поля в резонаторе и от температуры. Обсудим на примере $(CaF_2)_{0,99}(YF_3)_{0,01}$ результаты, доказывающие существование ДС в изученных объектах.

На рис. 1, а, б представлена экспериментальная зависимость $\epsilon''(T)$ для двух отличающихся на 30 дБ значений СВЧ мощности, рассеиваемой в резонаторе (точки "а" — большая мощность). Видно, что ϵ'' насыщается с возрастанием СВЧ поля, что позволяет выделить вклад ϵ''_{res} . При $T = 1,8$ К было определено $e_c^2 = 10^{-2}$ ед. СГСЭ (для $\omega/2\pi = 36$ ГГц). При тех же условиях из анализа временной зависимости установления стационарного значения $\epsilon''_{res}(t)$ после включения СВЧ поля было оценено время $\tau_1 = \text{неск. ед.} \cdot 10^{-7}$ с для ДС с $E = \hbar\omega$. При изменении СВЧ диапазонов оказалось, что $\epsilon''_{res} \sim \omega$ при $e^2 \ll e_c^2$ в согласии с (1). При $T < 10$ К и $e^2 \ll e_c^2$, когда ϵ''_{res} и ϵ''_{rel} сравнимы по величине, экспериментальная зависимость $\epsilon''(T)$ удовлетворительно согласуется с теоретической (рис. 1, б, в). В условиях насыщения ϵ''_{res} при $e^2 \gg e_c^2$, см. рис. 1, а, в, $\epsilon'' \approx \epsilon''_{rel} \sim T^3$ в согласии с (2) при $\omega\tau_1(3kT) \gg 1$.

В более широком температурном интервале при $T > 10$ К, когда $\epsilon'' \approx \epsilon''_{rel} \gg \epsilon'_{res}$, экспериментальные зависимости $\epsilon''(T)$, см. рис. 2, а, однако, описываются простой дебаевской зависимостью с максимумом при $T = T_M$ (рис. 2, б):

$$\epsilon'' \sim \omega\tau_1(T) [1 + \{\omega\tau_1(T)\}^2]^{-1} = (T/T_M)^3 [1 + (T/T_M)^6]^{-1},$$

причем $T_M = 19$ и 30 К для $\omega/2\pi = 9$ и 36 ГГц соответственно. (Мы не будем обсуждать природу второго максимума $\epsilon''(T)$ при ~ 80 К, см. 5). В то же время теоретическое вы-

1) Приложение более строгой теории двойного распределения ДС см. в 6.

ражение (2) приводит к значительно более пологому максимуму в $\epsilon''(T)$ даже при учете рамановского процесса релаксации ⁶, так как в формировании максимума принимает участие широкий, \sim неск. kT , спектр "теплых" ДС ⁵. Наблюдаемая зависимость $\epsilon''(T)$ приводит к выводу о значительно меньшем разбросе времен релаксации "теплых" ДС при $T \sim T_M$ в нашем случае, чем это следует из строгой теории ⁶. Этот результат, возможно, свидетельствует об установлении при $T > 10$ К единого времени релаксации $\bar{\tau}_1(T) \sim T^3$, например, вследствие эффективной кросс-релаксации, объединяющей все "теплые" ДС в общий резервуар (по примеру электронных спинов ⁸). Тогда при учете лишь прямого процесса релаксации имеем:

$$\bar{\tau}_1^{-1}(T) = \int_0^{E_M} dE \operatorname{sech}^2(E/2kT) \tau_1^{-1}(E, T) / \int_0^{E_M} dE \operatorname{sech}^2(E/2kT) \approx 1217 A/(kT)^3, \quad (3)$$

$$\epsilon_{rel} = (8\pi/27)(\epsilon'_c + 2)^2 n\mu^2 [1 + i\omega\bar{\tau}_1(T)]^{-1} \quad (4)$$

в согласии с экспериментальными данными. Заметим, что при низких температурах, когда $\omega\tau_1 \gg 1$, выражения (2) и (4) равны.

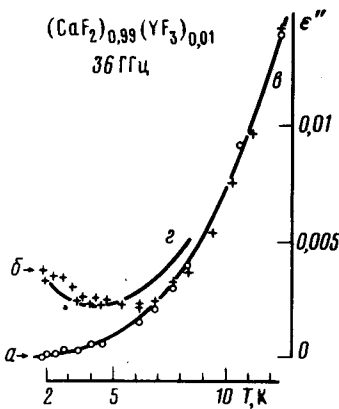


Рис. 1

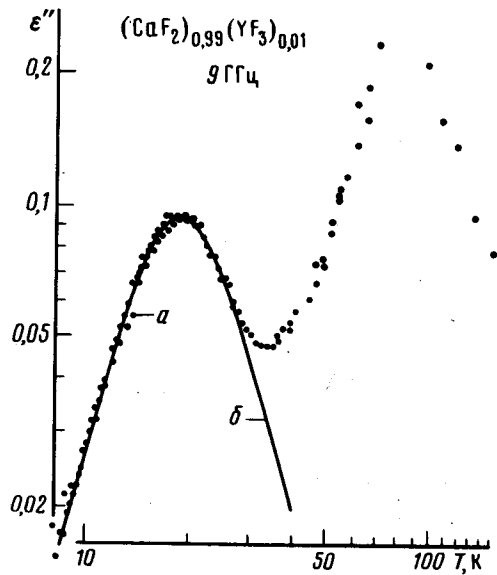


Рис. 2

Мы связываем существование ДС во флюоритовых фазах с туннельным движением нецентрального иона F^- в кластерах типа Y_6F_{37} . Установление единого $\bar{\tau}_1(T)$ возможно только при высокой концентрации ДС в ед. объема и вполне согласуется с выводом ³ о наличии в изучаемых объектах "зерен" R-фазы, представляющей собой высококонцентрированное $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ скопление кластеров. Из эксперимента следует: $E_M \geq 100 \text{ см}^{-1}$, $n\mu'^2 = 2 \cdot 10^{-4}$ и $n\mu^2 = 3 \cdot 10^3$. Из нижней оценки E_M получаем: $n = 10^{33} \text{ эрг}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$, $\mu' = 0,4D$ и $\mu = 1,7D$ в согласии с ожидаемой из ² величиной $\mu = 2,2D$ для нашей модели. Из величины e_c^2 при $T = 1,8$ К можно оценить минимальную ширину дыры, выжигаемую СВЧ накачкой в распределении $n(E)$ ⁵: $\delta = (2/27)(\epsilon'_c + 2)^2 \hbar^{-1} e_c^2 \mu'^2 \tau_1 = 0,02 \text{ см}^{-1} \ll \ll kT$. Отсюда следует, что при $T = 1,8$ К установление единого $\bar{\tau}_1(T)$ не происходит. Более того, столь малое значение δ можно объяснить только в предположении статистического распределения "тепловых" ДС по всему объему кристалла, без скопления в "зернах" (т. е. число "теплых" ДС в каждом "зерне" оказывается малым при $T = 1,8$ К). На основании этих рассуждений можно оценить размеры "зерен": $\sim 100 \text{ \AA}$.

Кратко обсудим другие результаты. В образцах $(CaF_2)_{1-x}(RF_3)_x$ при низких температурах диэлектрические потери возрастают пропорционально "x" и не зависят от $R = Lu, Y$. Закалка этих образцов от 950°C приводит к ослаблению в ~ 5 раз, а последующий отжиг

при $900 \rightarrow 400^\circ\text{C}$ к полному восстановлению ϵ'' в согласии с поведением кластеров при таких обработках ⁷. В твердых растворах на основе SrF_2 и BaF_2 также обнаружены ДС, однако, при низких температурах ϵ'' оказалось для SrF_2 в несколько раз, а для BaF_2 — на порядок меньше, чем в твердых растворах на основе CaF_2 того же состава. Отличия, возможно, связаны с разной вероятностью для этих твердых растворов захвата в полость кубооктаэдра (см. выше) пары ионов F^{-4} , что прекращает туннельное движение.

Теперь на основании работ ^{2-4, 7} можно уверенно предсказать существование ДС для твердых растворов флюорита со всеми фторидами второй половины редкоземельного ряда. Существованием ДС, на основании выражения (4) при $\omega\tau_1(T) \ll 1$ можно объяснить обнаруженное в ⁷ резкое возрастание диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon'_0 = 50x$, измеряемой на низких частотах ~ 1 кГц в образцах $(\text{CaF}_2)_{1-x}(\text{ErF}_3)_x$ с очень слабой температурной зависимостью при $T > 5$ К. Наши результаты также коррелируют с обнаруженным в ⁷ уменьшением приращения $\Delta\epsilon'_0/x$ в ряду основ: $\text{CaF}_2 - \text{SrF}_2 - \text{BaF}_2$.

Автор благодарит Д.А.Паршина за полезные обсуждения.

Литература

1. Archer J.A., Chadwick A.V., Jack I.R., Zegiri B. Solid State Ionics, 1983, 9/10, 505.
2. Bevan D.J.M., Strähle J., Greis O. J. Solid State Chem., 1982, 44, 75.
3. Казанский С.А. Письма в ЖЭТФ, 1983, 38, 430.
4. Bendall P.J., Catlow C.R.A., Corish J., Jacobs P.W.M. J. Solid State Chem., 1984, 51, 159.
5. Amorphous Solids (Low-Temperature Properties), ed. by W.A. Phillips, Spr.-Ver., Berlin, Heidelberg, N.-Y., 1981; см. также: Смоляков Б.П., Хаймович Е.П. УФН, 1982, 136, 317.
6. Doussineau P., Frenois C., Leisure R.G., Levelut A., Prieur J.-Y., J. Physique, 1980, 41, 1193.
7. Fontanella J., Andeen C. J. Phys. C, 1976, 9, 1055; Andeen C.G. et al. ibid, 1981, 14, 3557.
8. Ацаркин В.А. Динамическая поляризация ядер в твердых диэлектриках, М.: Наука, 1980.