

KCl:OH 中结构弛豫的红外发散响应

刘 砚 章 范 希 庆

郑州大学物理系, 郑州, 450052

1989年5月8日收到

本文将红外发散响应理论应用到晶态 KCl:OH 中 OH^- 的取向变化弛豫过程, 研究 KCl:OH 的低温超声吸收特性. 结果表明 $T > 4.5\text{K}$ 时, 超声吸收的主要贡献来自于热激活弛豫过程; $T < 4.5\text{K}$ 时, 超声吸收是热激活弛豫过程和隧道弛豫过程贡献的迭加.

PACC: 6280; 6265; 6170; 6170R

一、引 言

含有 OH^- 杂质的 KCl 的低温特性已有很多研究, 其低温介电性质^[1]、热学性质^[2]和超声吸收都表现不同于纯 KCl 的反常现象. 例如, KCl:OH 的超声吸收^[3]在 6 K 附近出现一个峰, 峰温随频率的增加而升高, 这是由弛豫过程引起的.

在 KCl:OH 中, OH^- 占据 Cl^- 离子的位置, OH^- 离子有 6 个 (100) 平衡取向^[4]. 低温下, OH^- 离子在 6 个平衡取向间运动. OH^- 离子从一个平衡取向到另一个平衡取向跃迁时, 要克服一定的势垒^[4] (激活能) V . 在 KCl:OH 中, 除了 OH^- 本身的电偶极矩外, 由于杂质引起的晶格畸变, 还有“弹性偶极矩”的存在^[5], 类似于电偶极矩与电场相互作用, “弹性偶极矩”与材料中的弹性应变场发生相互作用.

文献[3]用德拜理论^[6]对 KCl:OH 低温下的超声吸收进行了讨论. 由于实验所得的峰的宽度比德拜模型预言的宽, 因此在德拜模型框架下讨论须假设一个热激活能的分布. 文献[3]假定了热激活能 V 的分布为高斯分布 $P(V)$, 其中心位置为 V 在 41 K, 宽度为 20 K.

本文在微观模型的基础上, 采用单一热激活能, 考虑粒子跃迁过程中红外发散的影响^[7], 对 KCl:OH 低温下的超声吸收特性给予了成功的解释.

二、红外发散响应模型与弛豫时间的计算

1. 红外发散响应模型

文献[7]详述了超声吸收红外发散响应的基本思想, 现将其主要观点和有关公式作一简述.

据 Ngai^[8] 的红外发散响应理论, 在任一弛豫过程中都伴随着低能关联态的激发和退激发, 从而产生具有红外发散性质的低能元激发, 由此, 德拜型的弛豫率 τ_0^{-1} 被修改为

与时间有关的函数

$$\omega(t) = \tau^{-1} = \tau_0^{-1} e^{-n\nu} (E_c t)^{-n}, \quad (1)$$

式中 $\nu = 0.577$ 为 Euler 常数, E_c 和 n ($0 \leq n \leq 1$) 分别为低能元激发上截止能量和红外发散指数, 都是红外发散响应理论的参数.

假定 t 时间, 弛豫态仍保持初态 ($t = 0$) 的几率为 $Q(t)$, 则红外发散响应理论给出

$$\frac{dQ(t)}{dt} = -\frac{Q(t)}{\tau} = -\tau_0^{-1} e^{-n\nu} (E_c t)^{-n} Q(t). \quad (2)$$

利用初始条件 $t = 0, Q(0) = 1$, 可得

$$Q(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^{1-n} \right], \quad (3)$$

式中

$$\tau_p = [(1-n)e^{n\nu} E_c^n \tau_0]^{-\frac{1}{1-n}}. \quad (4)$$

由(3)式可求出跃迁几率分布函数

$$\phi(t) = -\frac{dQ(t)}{dt} \quad (5)$$

和广义感应率

$$\chi(t) = \beta D_0 \phi(t) \quad (6)$$

式中 $\beta = 1/k_B T$, k_B 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度, D_0 为弹性偶极矩. 由(3), (5)式, 对(6)式作傅氏变换, 可得

$$\chi(\omega) = \beta D_0 \int_0^\infty e^{-x} \cdot \exp [i(\omega \tau_p x^{\frac{1}{1-n}})] dx. \quad (7)$$

损耗正比于 $\chi(\omega)$ 的虚部,

$$\chi''(\omega) = \beta D_0^2 \int_0^\infty e^{-x} \sin (\omega \tau_p x^{\frac{1}{1-n}}) dx. \quad (8)$$

而超声吸收系数 α 与 $\chi''(\omega)$ 有如下关系:

$$\alpha \propto \chi''(\omega), \quad (9)$$

式中 $\omega = 2\pi f$ 为超声波的频率.

2. 弛豫时间 τ_0 的计算

OH^- 在 KCl 基底中有 6 个 (100) 平衡取向^[4], 弹性应变场的作用使 6 个简并态发生分裂, 这是由于沿不同的方向有不同的应变所致. 弹性波的作用使粒子在相邻的两势阱间跃迁, 可以画出势能函数曲线如图 1, 图 1 中纵坐标为 OH^- 的势能, 横坐标为 OH^- 的取向角, 两个势阱代表相邻的两个平衡位置.

可以认为 6K 附近的超声吸收峰是热激活弛豫过程引起的. 下面根据图 1 势能曲线求弛豫时间 τ_0 .

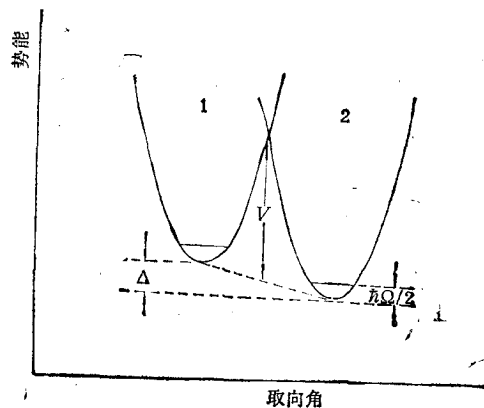


图 1 OH^- 的势能曲线 势垒高度为 V ; 非对称为 Δ , $hQ/2$ 为单个谐振子的基态能量

对热激活过程,可把粒子的运动看成是经典运动.由图 1 可知,粒子从位置 1 到位置 2 的热跃迁要克服高度为 $V - \Delta/2$ 的势垒,由 2 到 1 要克服 $V + \Delta/2$ 的势垒,设对应的热跃迁几率分别为 w_{12} 和 w_{21} ,那么位置 1 和位置 2 上的粒子数 N_1 和 N_2 的变化率为

$$\frac{dN_1}{dt} = -w_{12}N_1 + w_{21}N_2, \quad \frac{dN_2}{dt} = -w_{21}N_2 + w_{12}N_1. \quad (10)$$

平衡时 $\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = 0$, 并且 N_1 和 N_2 应按玻耳兹曼分布,由平衡条件及(10)式,可得

$$w_{12} = w_0 \exp \left[- \left(V - \frac{\Delta}{2} \right) / k_B T \right] \quad (11)$$

$$w_{21} = w_0 \exp \left[- \left(V + \frac{\Delta}{2} \right) / k_B T \right]. \quad (12)$$

由此定义热激活弛豫时间的倒数 τ_0^{-1} 为

$$\begin{aligned} \tau_0^{-1} &= w_{12} + w_{21} \\ &= \tau_\infty^{-1} \cosh \frac{\Delta}{2k_B T} \exp(-V/k_B T), \end{aligned} \quad (13)$$

式中 $\tau_\infty^{-1} = 2w_0$, 一般情况 $\Delta \ll V$, $\Delta \ll k_B T$, 因此(13)式可简化为

$$\tau_0^{-1} = \tau_\infty^{-1} \exp(-V/k_B T). \quad (14)$$

(14)式即为热激活弛豫时间的表达式,式中 V 与温度 T 无关.

三、与实验比较和讨论

1. 超声吸收与温度的关系

图 2 给出两种频率下, KCl:OH 的超声吸收与温度的关系. KCl:OH 的杂质含量为 0.1%. 图中“+”和“△”为实验数据,取自文献[3],图 2 中实线是根据(8),(9)两式按最小二乘法拟合给出的.(8)式中的 τ_p 由(4)式和(14)式给出

$$\begin{aligned} \tau_p &= [(1-n)e^{nV} E_c^n \tau_0]^{1/(1-n)} \\ &= \tau_{p\infty} \exp(V^*/k_B T), \end{aligned} \quad (15)$$

式中

$$\begin{aligned} \tau_{p\infty} &= [(1-n)e^{nV} E_c^n \tau_\infty]^{1/(1-n)}, \\ V^* &= V/(1-n). \end{aligned}$$

分别称为表观热激活时间参量和表观热激活能.

由图 2 可以看出,除低温区 ($T < 4.5\text{K}$)外,理论曲线与实验符合得很好.在拟合过程中,改变 $\tau_{p\infty}$, V , n 最后定出

$$V^* = 0.043\text{eV}(50\text{K}), \quad n = 0.6, \quad \tau_{p\infty} = 9.94 \times 10^{-13}\text{s}.$$

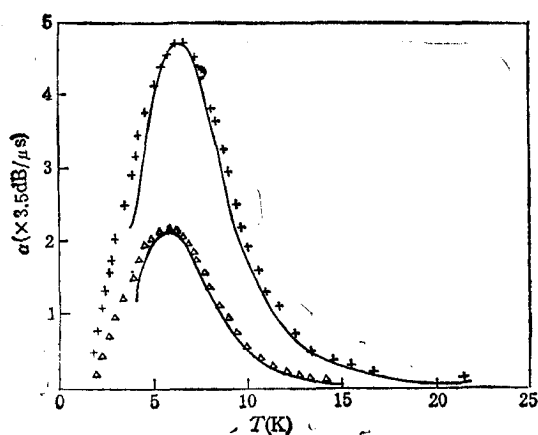


图 2 在 KCl:OH 中,两种频率下,纵波超声吸收与温度的关系.实验数据取自文献[3],+为 $f = 100\text{MHz}$; $\triangle$ 为 $f = 50\text{MHz}$

这里的表观热激活能 V^* 包括了红外发散的影响,即粒子在跃迁过程中,不仅要克服能量为 V 的势垒,还要付出跃迁过程中伴随着的低能元激发的能量。由 $n = 0.6$ 可得,势垒高度为 $V = V^*(1 - n) = 0.0172\text{eV}$ (20K),这就从理论上说明了不同的测量过程(直流和交流)可以得出两个不同的热激活能,其物理过程的根本区别在于有没有红外发散响应的存在。这里定出的 $\tau_{p\infty} = 9.94 \times 10^{-13}\text{s}$ 正是一般实验所确定的热激活时间参量的数量级。

2. 低温区的超声吸收

由图 2 看出, $T > 4.5\text{K}$ 时,实验曲线与理论曲线一致。在 $T < 4.5\text{K}$ 的温区内,实验曲线在理论曲线的上面,实验值大于理论值,说明在低温下有另外的机制对超声吸收有贡献。为分析低温区的超声吸收机制,对 $\omega = 100\text{MHz}$,作出完整的理论与实验比较,如图 3 所示。图 3 中“+”表示实验值,实线是根据(8),(9),(14)和(15)式所算得的理论值,即理论值中只包括热激活弛豫过程对超声吸收的贡献。图 3 中虚线为实验与理论的差值 $\Delta\alpha = \alpha_{\text{实}} - \alpha_{\text{理}}$ 。由图 3 可见, $\Delta\alpha$ 随温度的变化也出现一峰值,峰值位于 $T = 3\text{K}$ 附近。

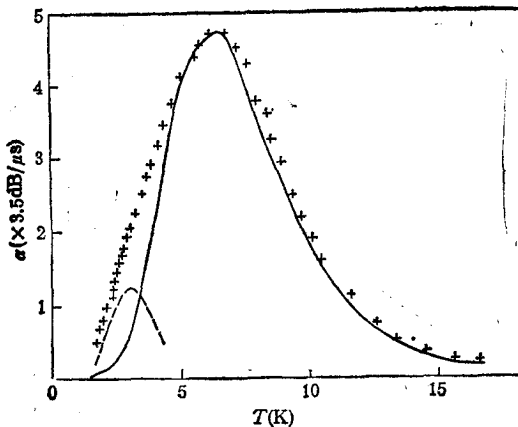


图3 KCl:OH 中 $f = 100\text{MHz}$ 时超声吸收实验与理论比较

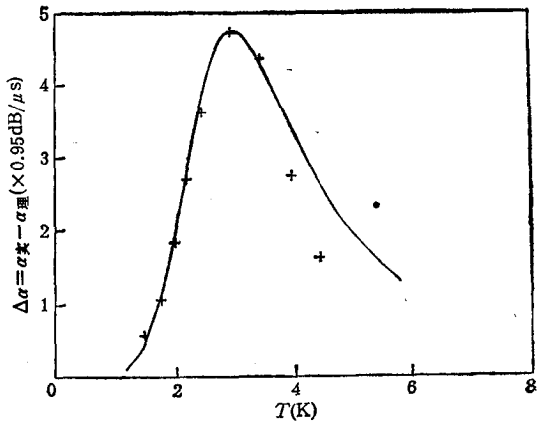


图 4

$\Delta\alpha$ 随温度的变化用德拜模型就可以给予较好的描述,如图 4 所示。图 4 中“+”表示 $\Delta\alpha = \alpha_{\text{实}} - \alpha_{\text{理}}$,实线是按 $\Delta\alpha \propto \frac{1}{T} \frac{\omega^2 \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2}$ 画出的,其中 $\tau_1 = \tau_{1\infty} \exp(E/k_B T)$ 。拟合的结果得出 $\tau_{1\infty} = 7.9 \times 10^{-11}\text{s}$, $E = 8.6 \times 10^{-4}\text{eV}$ (10K)。这里定出的时间参量 $\tau_{1\infty} \approx 10^{-11}\text{s}$ 比热激活时间参量($\sim 10^{-13}$)大两个数量级,因此它可能不是热激活过程。可以认为图 4 所示的超声吸收是粒子在两势阱之间的隧道弛豫过程所作的贡献。隧道弛豫过程的弛豫时间^[9] $\tau_1 = \tau_{1\infty} \exp(E/k_B T)$, E 为隧道能级。

四、结 语

将 Ngai 的红外发散响应理论应用到 KCl:OH 中杂质取向变化的弛豫过程, 描述了这种材料的低温超声吸收反常, 所得的理论曲线与实验曲线符合得很好. 纯 Debye 型的热弛豫理论给出的超声吸收曲线比实验曲线窄, 而考虑具有发散性质的低能元激发就能很好地与实验相符. 这恰好说明在热弛豫过程中伴随着低能元激发, 而它的低能谱补充到热激活的高能谱中. 所以, 红外发散的低能元激发的机制在晶态材料 KCl:OH 中起着重要的作用. 计算结果还表明, 在 $T < 4.5\text{K}$ 的温区, 除了热激活过程, 还应有隧道过程的贡献. 因此, 在 $T \approx 3\text{K}$ 处还应出现一个小峰或肩膀, 现有的实验曲线未有显示. 可以认为这可能是进一步探讨的问题.

- [1] M. Saint-paul, M. Mesa *et al.*, *Phys. Lett.*, **92A**(1982), 466.
- [2] J. C. Lasjaunias, H. V. Löbneysen, *Solid state commun.*, **40**(1981), 755.
- [3] M. Saint-paul, R. Nava, Phonon Scattering in Condensed Matter (proceedings of the Fourth International Conference) p. 252.
- [4] V. Narayanamurti, R. O. Pohl, *Rev. Mod. Phys.*, **42**(1970), 201;
F. Bridges, *Crit. Rev. Solids State sci.*, **5**, (1975), 1.
- [5] S. Nowick, W. R. Heller, *Adv. Phys.*, **12**(1963), 251.
- [6] P. Debye, *Polar Molecules*, Dover, New York, (1945).
- [7] 范希庆等, 物理学报, **34**(1985), 1270.
- [8] K. L. Ngai, *Comments on Solid State Physics*, **9**(4)(1979), 127.
- [9] 范希庆等, 物理学报, **35**(1986), 896.

INFRARED DIVERGENCE RESPONSE OF STRUCTURAL RELAXATION IN KCl:OH

LIU YAN-ZHANG FAN XI-QING

Department of Physics, Zhengzhou University Zhengzhou, 450052

(Received 8 May 1989)

ABSTRACT

The infrared divergence response theory is applied to reorientational relaxation process of OH^- in KCl:OH to study the behaviour of low temperature ultrasonic absorption in this system. Our calculation results showed that the thermally activated relaxation process makes the main contribution to the ultrasonic absorption for $T > 4.5\text{K}$; as for $T < 4.5\text{K}$, the tunneling relaxation process can not be neglected.

PACC: 6280; 6265; 6170; 6170R