

И. КОНСИН, Н. КРИСТОФЕЛЬ

## НЕКОТОРЫЕ ДАЛЬНЕЙШИЕ ЧЕРТЫ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ВИБРОННОЙ МОДЕЛИ

Для сегнетоэлектрических фазовых переходов, основанных на смешивании двух электронных зон активным оптическим колебанием, рассмотрена зависимость эффективной щели от ширины зон и ее вибронная, зависящая от температуры, перенормировка. Вычислена пирозлектрическая постоянная. Обсуждено действие освещенности и магнитного поля на точку Кюри. Изучены влияния собственного ангармонизма на характер фазового перехода и внешнего электрического поля на поляризацию и частоты мягких мод. Полученные результаты согласуются с опытом.

В работах [1-7] авторами развита теория фазовых переходов, основанных на смешивании двух фермионных энергетических зон активным колебанием, применительно к сегнетоэлектрикам (типа смещения). Получающаяся картина фазовых переходов в своих основных чертах отвечает наблюдаемой. Микромеханизм сегнетоэлектричества имеет с этих позиций электронно-колебательную природу и его дальнейшее изучение перспективно для возможного объяснения более детальных свойств сегнетоэлектриков. Этой задаче, наряду с некоторыми уточнениями общей теории, и посвящена настоящая публикация.

### 1. Зависимость эффективной щели от ширины активных зон

В работах [4-7] для учета дисперсии активных электронных зон в теорию вводилась эффективная щель  $\bar{\Delta}$  между ними (в случае предельно узких зон  $\bar{\Delta} = \Delta$ , где  $\Delta$  — «затравочная» щель между невозмущенными зонами). Учтем более последовательно влияние дисперсии зон на величину  $\bar{\Delta}$ . Рассмотрение проведем при температуре  $T = 0^\circ \text{K}$ , т. е. нам понадобится лишь плотность состояний в нижней зоне, которую, считая ее сферически симметричной, выберем в простом виде

$$g(k) dk = Dk^2 dk. \quad (1)$$

Если граничное значение  $k$  равно  $k_0$ , то при числе  $N$  электронов, которыми нижняя зона при  $T = 0^\circ \text{K}$  заполнена целиком,  $D = \frac{3}{k_0^3} N$ .

Написав законы дисперсии невозмущенных зон в виде

$$\begin{cases} \varepsilon_1(\vec{k}) = -\frac{\hbar^2}{2m_p} k^2 \\ \varepsilon_2(\vec{k}) = \Delta + \frac{\hbar^2}{2m_n} k^2, \end{cases} \quad (2)$$

для свободной энергии системы (см. формулу (9) в [4]) при  $T = 0^\circ \text{K}$  получаем

$$F = -\frac{3N}{k_0^3} \int_0^{k_0} \left[ \left( \frac{\Delta}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right)^2 + \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} V^2(\vec{q}) y_{\vec{q}}^2 \right]^{1/2} k^2 dk + \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} M_{\omega_{\vec{q}}}^2 y_{\vec{q}}^2, \quad (3)$$

где  $\frac{1}{m} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$  и опущены члены, не зависящие от координат  $y_{\vec{q}}$  активной фононной моды;  $V(\vec{q})$  — константа межзонного электрон-фононного взаимодействия.

Разлагая (3) в ряд по  $y_{\vec{q}}$  около  $y_{\vec{q}} = 0$ , из коэффициента при квадратичном члене можно найти перенормированную частоту  $\Omega_{в.с}(\vec{q})$  активной колебательной моды высокосимметричной фазы\* при  $T = 0$ .

Результат имеет вид

$$M_{\Omega_{в.с}(\vec{q})}^2 = M_{\omega_{\vec{q}}}^2 - \frac{2V^2(\vec{q})}{\Delta}, \quad (4)$$

где

$$\bar{\Delta} = \frac{(k_0 \hbar)^3}{3m} \left( \hbar k_0 - \sqrt{m\Delta} \arctan \frac{\hbar k_0}{\sqrt{m\Delta}} \right)^{-1}. \quad (5)$$

Формула (4) совпадает с формулой (17) из [4], но теперь  $\bar{\Delta}$  детально выражена через параметры зон. Величина  $\bar{\Delta}$  входит прежним образом в критерий возникновения фазового перехода

$$\tau = \frac{2V^2(0)}{M_{\omega_0}^2 \bar{\Delta}} > 1.$$

Пусть, грубо говоря, ширина щели больше ширины перенормированной нижней зоны. Тогда, разложив (5) в ряд по малому параметру  $\frac{\hbar k_0}{\sqrt{m\Delta}}$ , получим

$$\bar{\Delta} = \left( \frac{1}{\Delta} - \frac{3}{5} \frac{(\hbar k_0)^2}{m\Delta^2} + \dots \right)^{-1}. \quad (6)$$

Отсюда видно, что для предельно узких зон ( $m \rightarrow \infty$ )  $\bar{\Delta} = \Delta$ . Увеличение ширины активных зон приводит к увеличению  $\bar{\Delta}$ . Поскольку малость величины  $\bar{\Delta}$  способствует возникновению фазового перехода [4], узость активных электронных зон также благоприятствует переходу. Есть основания считать [8, 9], что зоны ряда сегнетоэлектриков действительно узки.

В противоположном предельном случае  $\frac{\hbar k_0}{\sqrt{m\Delta}} > 1$  имеет место разложение

$$\bar{\Delta} = \frac{(\hbar k_0)^3}{3m} \left[ \hbar k_0 - \sqrt{m\Delta} \left( \frac{\pi}{2} - \frac{\sqrt{m\Delta}}{\hbar k_0} \right) + \dots \right]^{-1}. \quad (7)$$

\* При наличии фазового перехода эта величина оказывается мнимой.

Отсюда видно, что при  $\Delta \rightarrow 0$  значение эффективной щели определяется шириной самой электронной зоны и может быть большим. Этим можно объяснить то, что в случае металла, когда  $\Delta \rightarrow 0$ , нестабильность решетки вовсе не обязательна, так как зоны здесь широкие.

Проведенные оценки показали, что при возникновении фазового перехода в точке Кюри число электронов в верхней зоне на несколько порядков ( $10 - 10^4$ ) меньше числа электронов в нижней зоне. Учитывая еще, что фазовый переход может возникнуть только при наличии достаточно узких электронных зон, а также учитывая вероятный поляронный эффект (межзонного происхождения), очевидна возможность вариации проводимости таких систем в довольно широких пределах. По крайней мере проводимость сегнетоэлектриков, хотя она наблюдается у многих систем \*\* [10], не обязательно должна быть большой.

Эффективная щель  $\bar{\Delta}$  претерпевает перенормировку из-за электрон-фононного взаимодействия, служащего основой фазового перехода. Для равновесной искаженной конфигурации решетки по предельному колебанию  $y_{q=0,0} = y_{00} \neq 0$  на основании результатов [4] легко полу-

чить формулу

$$\bar{\Delta}_n = 2 \left( \frac{\bar{\Delta}^2}{4} + \frac{V^2(0)}{N} y_{00}^2 \right)^{1/2} \quad (8)$$

Учитывая рассчитанную в [4] зависимость  $y_{00}^2(T)$ , из (8) следует, что с приближением к точке Кюри со стороны низкосимметричной фазы  $\bar{\Delta}_n$  уменьшается, а в точке Кюри  $\bar{\Delta}_n = \bar{\Delta}$ . При  $T = 0^\circ\text{K}$   $\bar{\Delta}_n = \bar{\Delta}\tau$ .

При переходе кристалла из низкосимметричной фазы в высокосимметричную температурный коэффициент изменения перенормированной щели при постоянном давлении испытывает скачок на величину

$$\delta \left( \frac{\partial \bar{\Delta}_n}{\partial T} \right)_p = -4k_B \frac{\tau (\text{Arcth } \tau)^2}{\text{ch}^2 \text{Arcth } \tau - \tau \text{Arcth } \tau} \quad (9)$$

С ростом  $\tau$  (что способствует повышению точки Кюри)  $\bar{\Delta}_n$  и ее скачок растут. При  $\bar{\Delta} \sim 1$  эв и  $\tau = 1,01$  величина изменения  $\bar{\Delta}_n$  в зависимости от температуры имеет порядок  $10^{-2}$  эв, а величина скачка (9) — порядок  $10^{-4}$  эв/град. Эти порядки величин были найдены из экспериментальных наблюдений указанных эффектов [11-13].

## 2. Пироэлектрический эффект

В системе с большой щелью  $\bar{\Delta}$ , но с параметром  $\tau$ , тем не менее, заметно превышающим единицу, температура фазового перехода может превысить точку плавления кристалла. Спонтанная поляризация сохраняется до самой точки плавления, а энергетические барьеры между состояниями с противоположными направлениями поляризации [4] остаются высокими. Такой кристалл относится к пироэлектрикам. Кроме того, большие значения  $\tau$  способствуют [4] значительной по величине спонтанной поляризации ( $P_s \sim y_{00}$ ), что также характерно для пироэлектриков.

\*\* Не исключена также роль примесных состояний в рассматриваемом механизме.

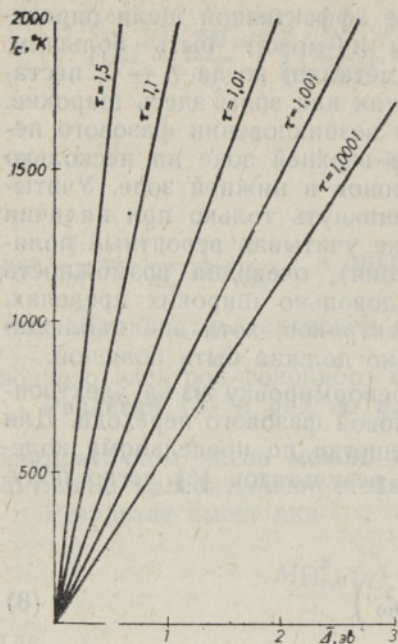


Рис. 1. Зависимость температуры Кюри от  $\bar{\Delta}$  при различных  $\tau$ .

Рис. 1 иллюстрирует зависимость температуры Кюри от  $\bar{\Delta}$  при различных  $\tau$ ,  $k_B T_C = \frac{\bar{\Delta}}{4} (\text{Arctth } \tau)^{-1}$ , без учета внутризонного электрон-фононного взаимодействия и собственного ангармонизма колебаний (имеющего место помимо ангармонизма, проистекающего от межзонного электрон-фононного взаимодействия). Оба последних фактора способствуют понижению точки Кюри (см. [4] и пункт 4 настоящей работы).

Нетрудно рассчитать и пироэлектрическую постоянную

$$\gamma \equiv \frac{\partial P_s}{\partial T} = q \frac{\partial y_{00}}{\partial T}, \quad (10)$$

где  $q = \frac{\bar{e}}{v \sqrt{N}}$ ;  $\bar{e}$  — эффективный

заряд ионов,  $v$  — объем элементарной ячейки. Используя зависимость  $y_{00}(T)$  из [4], получаем

$$\gamma = \frac{2 \sqrt{N} q [\dot{f}_1(y_{00}) - \dot{f}_2(y_{00})]^2 V^5(0)}{k_B T^2 M^2 \omega_0^4 \{4 V^4(0) [\dot{f}_1(y_{00}) - \dot{f}_2(y_{00})]^2 - \bar{\Delta}^2 M^2 \omega_0^4\}^{1/2}} \times \left[ \text{ch} \frac{V^2(0) [\dot{f}_1(y_{00}) - \dot{f}_2(y_{00})]}{k_B T M \omega_0^2} - \frac{V^2(0)}{M \omega_0^2 k_B T} \right]^{-1}, \quad (11)$$

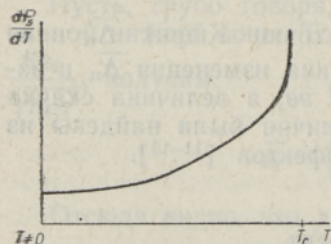


Рис. 2. Зависимость пироэлектрической постоянной от температуры.

где  $\dot{f}_1$  и  $\dot{f}_2$  — числа заполнения зон, зависящие прямо и косвенно, через искажение решетки, от температуры.

На рис. 2 иллюстрирована типичная зависимость  $\gamma$  от температуры, причем  $T \rightarrow T_C$  отвечает  $\gamma \rightarrow \infty$ , а при  $T \rightarrow 0$ ,  $\gamma \rightarrow 0$ . Ход этой кривой согласуется в общих чертах с результатами экспериментальных работ [14, 15].

### 3. Влияние освещенности и магнитного поля на точку Кюри

С точки зрения развиваемого механизма фазовых переходов представляется естественной возможность сдвига точки Кюри при поглощении кристаллом света подходящей частоты. Поскольку  $y_{00}^2(T)$  существенно зависит от чисел заполнения активных зон, то их неравномерное изменение путем поглощения, инжекции и т. д. скажется прямо на решении уравнения  $y_{00}(T_C) = 0$ .

Пусть внешнее возмущение вызывает переход  $N\Delta f$  электронов из нижней зоны в верхнюю (вообще говоря,  $\Delta f$  может включать и переходы с локальных уровней). Тогда сдвиг точки Кюри ( $T_C'$  — температура Кюри при наличии возмущения) дается формулой

$$\Delta T_C = T_C' - T_C = \frac{\bar{\Delta}}{4k_B} \left[ \left( \operatorname{Arcth} \frac{\tau}{1+2\Delta f\tau} \right)^{-1} - (\operatorname{Arcth} \tau)^{-1} \right]. \quad (12)$$

При освещении ( $\Delta f > 0$ ) температура Кюри понижается, что и наблюдается на опыте [16, 17]. При  $\Delta f \sim 10^{-5} - 10^{-6}$   $\Delta T_C$  может составлять от 0,1 до 1° К.

Следует ожидать зависимости  $T_C$  от величины приложенного магнитного поля, поскольку  $\Delta$  может зависеть от  $H$  (изменение химического потенциала пренебрежимо). Ввиду эффекта Зеемана возникает уменьшение щели ( $\Delta_H - \Delta$ )  $\sim g\mu_B H$  в поле; при  $H \sim 10^4 - 10^5$  э оно порядка  $10^{-4}$  эв. В связи с этим  $T_C$  сдвигается в сторону более высоких температур на величину порядка одного градуса.

Повышение температуры фазового перехода с уменьшением  $\bar{\Delta}$  при  $\tau$ , не отличающемся существенно от единицы, объясняется увеличением максимального искажения решетки  $y_{00}(T=0)$ . Это увеличение  $y_{00}$  сказывается на  $T_C$  больше (решетка должна «освободиться» от большего искажения), чем прирост числа заполнения верхней зоны, вызванный уменьшением щели и способствующий понижению  $T_C$ . В случае  $\tau \gg 1$ , что, по-видимому, нереально,  $T_C$  понижается с уменьшением щели.

#### 4. Влияние собственного ангармонизма колебаний на фазовый переход

Учтем в теории собственную фононную нелинейность (не связанную с межзонным вибронным взаимодействием). Разложим свободную энергию системы (формула (9) из [4]) в ряд по  $y_0$  (для простоты учитываются только предельные колебания) около  $y_{00} = 0$  до членов шестого порядка включительно, добавив члены, отвечающие ангармонизму активной моды. Тогда свободная энергия принимает вид, внешне совпадающий с формулой, известной из феноменологической теории [18, 19]

$$F = \frac{1}{2} M \Omega_{в.с}^2(0) y_0^2 + \frac{1}{2N} (\zeta + \zeta') y_0^4 + \frac{1}{6N^2} (\xi + \xi') y_0^6 + \dots, \quad (13)$$

где

$$\begin{aligned} \zeta &= 2 \frac{V^4(0)}{\bar{\Delta}^3} \left\{ [f_1(0) - f_2(0)] - \frac{\bar{\Delta}}{4k_B T} \operatorname{sch}^2 \frac{\bar{\Delta}}{4k_B T} \right\}, \\ \xi &= 3 \left\{ 4 [f_2(0) - f_1(0)] + \frac{\bar{\Delta}}{k_B T} \operatorname{sch}^2 \frac{\bar{\Delta}}{4k_B T} + \frac{1}{6} \left( \frac{\bar{\Delta}}{k_B T} \right)^2 \times \right. \\ &\quad \left. \times \operatorname{sch}^2 \frac{\bar{\Delta}}{4k_B T} \operatorname{th} \frac{\bar{\Delta}}{4k_B T} \right\} \frac{V^6(0)}{\bar{\Delta}^5}, \end{aligned} \quad (14)$$

а  $\Omega_{в.с}(0)$  дано формулой (17) из [4]. Коэффициенты  $\zeta'$  и  $\xi'$  описывают собственный ангармонизм и для простоты их можно считать не зависящими от температуры.

Рассмотрим принципиальную возможность фазового перехода первого рода в системе, описываемой (13). Требование совместности усло-

вий равновесия обеих фаз в точке Кюри, т. е.  $F(y_0 = y_{00}) = F(y_0 = 0)$ , и минимальности  $F$ , т. е.  $\frac{\partial F}{\partial y_0}|_{y_{00}} = 0$ , дает уравнение

$$\left\{ [f_1(T_C) - f_2(T_C)] - \frac{\bar{\Delta}}{4k_B T_C} \operatorname{sch}^2 \frac{\bar{\Delta}}{4k_B T_C} + \frac{\bar{\Delta}^3}{2V^4(0)} \zeta' \right\}^2 = \left\{ [f_2(T_C) - f_1(T_C)] + \frac{2}{\tau} \right\} \left\{ 4[f_2(T_C) - f_1(T_C)] + \frac{\bar{\Delta}}{k_B T_C} \operatorname{sch}^2 \frac{\bar{\Delta}}{4k_B T_C} + \frac{1}{6} \left( \frac{\bar{\Delta}}{k_B T_C} \right)^2 \operatorname{th} \frac{\bar{\Delta}}{4k_B T_C} \operatorname{sch}^2 \frac{\bar{\Delta}}{4k_B T_C} - \frac{\bar{\Delta}^5}{3V^6(0)} \xi' \right\}. \quad (15)$$

Для того, чтобы (15) имело решение, отвечающее фазовому переходу первого рода, должны выполняться неравенства  $(\xi(T_C) + \zeta') < 0$ ,  $(\xi(T_C) + \xi') > 0$  и  $M\Omega_{в.с}^2(0) > 0$ .

Температурная зависимость спонтанного искажения решетки определяется теперь выражением

$$\frac{y_{00}^2}{N} = \frac{-(\zeta + \zeta') + [(\zeta + \zeta')^2 - M\Omega_{в.с}^2(0) (\xi + \xi')]^{1/2}}{\xi + \xi'}. \quad (16)$$

Уравнение (15) может быть решено численно. При значениях параметров, указанных на рис. 3, оно дает  $T_C = 655^\circ \text{К}$ . Температура Кюри-

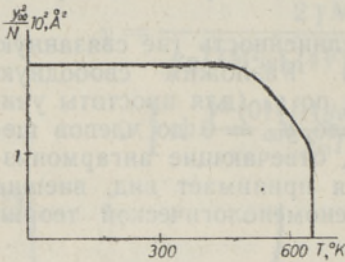


Рис. 3. Зависимость квадрата величины низкосимметричного искажения решетки от температуры при фазовом переходе первого рода (параметры:

$$V^2(0) = 9,945 \left( \frac{\partial \theta}{\partial A} \right)^2; \quad M\omega_0^2 = 19,885 \frac{\partial \theta}{\partial A^2}; \quad \bar{\Delta} = 1 \text{ эв}; \quad \zeta = -198 \frac{\partial \theta}{\partial A^4}; \quad \xi = 1199 \frac{\partial \theta}{\partial A^6}).$$

Вейсса  $T_0$ , отвечающая обращению  $\Omega_{в.с}^2(0)$  в нуль, равна  $645^\circ \text{К}$ . Температурный ход низкосимметричного искажения решетки иллюстрируется на рис. 3.

Таким образом, в связи с собственным ангармонизмом мягкой моды может получиться фазовый переход первого рода, близкий к переходу второго рода.

Следуя [20], покажем также, что ангармоническое взаимодействие активной оптической моды  $y_0$  с акустическими колебаниями  $y_{q,ак}$  может понизить  $T_C$ . При этом га-

мильтониан системы усредняется по всем колебаниям, кроме  $y_0$ , и в нем удержива-

ются только члены с суммарным  $\vec{q} = 0$  как пространственно однородные. Учитывая взаимодействие, которому в гамильтониане

отвечает член  $\frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} B(\vec{q}) y_0^2 y_{q,ак} y_{-q,ак}$ , в вы-

ражении свободной энергии получаем до-

полнительное слагаемое  $\frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} B(\vec{q}) \frac{y_0^2}{M\omega_{q,ак}^2} k_B T$ . Соответственно фор-

мула для частоты предельного мягкого колебания в высокосимметричной фазе принимает вид

$$M\Omega_{в.с}^2(0) = M\omega_0^2 + \frac{2V^2(0)}{\Delta} [f_2(0) - f_1(0)] + k_B T \sum_{\vec{q}} \frac{B(\vec{q})}{NM\omega_{q,ак}^2} \quad (17)$$

Третий член в (17), отвечающий взаимодействию оптических и акустических колебаний, является стабилизирующим для высокосимметричной фазы и понижает  $T_C$ .

В работе [6] собственный ангармонизм был учтен при рассмотрении возможности прохода системой нескольких низкосимметричных фаз (в связи с вырожденностью активных зон и колебаний). Рис. 4 иллюстрирует зависимость  $y_{00}$  от температуры при прохождении последовательности: парафаза  $\rightarrow$  тетрагональная фаза  $\rightarrow$  тригональная фаза. Коэффициенты  $\zeta'$  и  $\xi'$  выбирались так, чтобы выполнялись условия [6], допускающие последовательную реализацию искажения вдоль направлений [100] и [111]. Медленное изменение  $y_{00}$  с  $T$  в более глубокой низкосимметричной фазе действительно характерно для сегнетоэлектриков [21]. Математически оно связано со слабым изменением чисел заполнения зон в этой области.



Рис. 4. Зависимость квадрата величины искажения решетки от температуры при реализации двух низкосимметричных фаз: тетрагональной и тригональной.

При достаточно широкой щели  $\Delta$  влияние собственно ангармонических членов может быть очень существенным. Тогда в формулах типа (17) следует подставить  $f_2 = 0$ , так как нет перебросов электронов в верхнюю зону. Значение  $\Omega_{в.с}^2 = \omega^2 - \frac{2V^2}{M\Delta}$  может, в свою очередь, слу-

жить необходимой отрицательной «затравочной величиной» в теории, где температурные зависимости, связанные с фазовым переходом, «поставляются» ангармоничностью колебаний. Подчеркнем, что  $\Omega_{в.с}$  уже сама является перенормированной электрон-фононным взаимодействием величиной и в этом смысле служит по-прежнему основой неустойчивости. Из теории выпадают только температурные зависимости от этого взаимодействия. Такие системы отвечают хорошим диэлектрикам. Для узкощельных сегнетоэлектриков-полупроводников температурные зависимости, вносимые электрон-фононным взаимодействием являются, наоборот, определяющими.

### 5. Влияние постоянного электрического поля на поляризацию

Пусть на кристалл действует внешнее постоянное электрическое поле  $\vec{E}$ . Запишем свободную энергию системы (9) из [4] как функцию дипольного момента  $P_0 = \bar{e}\sqrt{N}y_0$  в виде

$$F(P_0) = -Nk_B T \ln \left\{ 2 \left[ 1 + \operatorname{ch} \frac{1}{k_B T} \left( \frac{\bar{\Delta}^2}{4} + \frac{V^2(0)}{N^2 \bar{e}^2} P_0^2 \right)^{1/2} \right] \right\} + \frac{M\omega_0^2}{2\bar{e}^2 N} P_0^2 \quad (18)$$

Используя соотношение

$$E = \frac{\partial F}{\partial P_0} \Big|_{P_{00}} \quad (19)$$

где  $P_{00}$  — равновесное значение, определяющее суммарную поляризацию в присутствии данного поля ( $P_s = \frac{P_{00}}{\epsilon N}$  при отсутствии поля), находим уравнение

$$E = \frac{[\dot{f}_2(P_{00}) - \dot{f}_1(P_{00})] V^2(0) P_{00}}{\left[ \frac{\bar{\Delta}^2}{4} + \frac{V^2(0)}{N^2 \bar{\epsilon}^2} P_{00}^2 \right]^{1/2} \bar{\epsilon}^2 N} + \frac{M_{00}^2}{\bar{\epsilon}^2 N} P_{00}. \quad (20)$$

Оно может быть решено численно; общие результаты его исследования следующие. Ниже точки Кюри во внешнем поле  $E$  минимумы (18), отвечающие  $-P_s$  и  $+P_s$ , становятся разными по глубине. Абсолютному минимуму соответствует поляризация, направленная по полю. При критическом значении поля  $E_k$  метастабильный минимум исчезает вовсе и это отвечает абсолютной границе гистерезиса. С понижением температуры  $E_k$  увеличивается. При значениях параметров, приведенных на рис. 5,  $E_k \sim 10^5 - 10^6$  в/см в температурном интервале от 800 до 300° К. Рассчитанная на основании (20) функция  $P_{00}(E)$  отвечает хорошо известной в феноменологической теории [18, 19, 21] кривой. Для получения зависимости макроскопической поляризации от  $E$  необходимо, конечно, учитывать доменную структуру и процессы переполяризации.

Зависимость искажения решетки ( $P_{00} \sim y_{00}$ ) от температуры по мере приближения ее к  $T_C$  при  $E \neq 0$  отличается более медленным спадом и заходом за точку Кюри аналогично феноменологической теории [21]. Индуцированная полем поляризация (искажение) максимальна в точке Кюри.

## 6. Зависимость частот мягких мод и щели $\bar{\Delta}_n$ от постоянного электрического поля

Этот вопрос уже исследовался нами для парафазы и температур, не слишком близких к точке Кюри [3]. Разложим свободную энергию в ряд по  $y_{\vec{q}}$  около значений  $y_{\vec{q}0}(E)$ , отвечающих равновесной конфигурации решетки в поле  $E$ . Квадратичный член этого разложения определяет перенормированную частоту мягкой колебательной ветви

$$\begin{aligned} M_{\vec{q}}^2(E) = & M_{\vec{q}0}^2 + \left( \frac{\bar{\Delta}^2}{4} + \frac{V^2(0)}{N^2 \bar{\epsilon}^2} P_{00}^2 \right)^{-1} \left\{ \frac{[\dot{f}_2(P_{00}) - \dot{f}_1(P_{00})]}{\left[ \frac{\bar{\Delta}^2}{4} + \frac{V^2(0)}{N^2 \bar{\epsilon}^2} P_{00}^2 \right]^{1/2}} \times \right. \\ & \times \left[ V^2(\vec{q}) \frac{\bar{\Delta}^2}{4} + [V^2(0) V^2(\vec{q}) - V^4(0)] \frac{P_{00}^2}{N^2 \bar{\epsilon}^2} \right] - \frac{2V^4(0)}{k_B T N^2 \bar{\epsilon}^2} \times \\ & \left. \times \exp \left[ - \frac{\left( \frac{\bar{\Delta}^2}{4} + \frac{V^2(0)}{N^2 \bar{\epsilon}^2} P_{00}^2 \right)^{1/2}}{k_B T} \right] \dot{f}_1(P_{00}) P_{00}^2 \right\}, \end{aligned} \quad (21)$$

где  $P_{00}(E)$  — решение уравнения (20), обеспечивающее абсолютный минимум свободной энергии.

Зависимость  $\Omega_{\vec{q}}^2$  от  $E$  в неполяризованной фазе при температурах, не слишком близких к  $T_C$ , можно найти, разлагая правую часть (20)



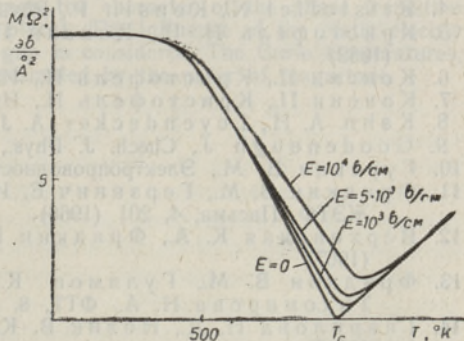
в ряд по  $P_{00}$  около  $P_{00} = 0$ . Ограничиваясь линейной связью между  $P_{00}$  и  $E$ , получаем формулу

$$M\Omega_{\vec{q}}^2(E) = M\omega_{\vec{q}}^2 + \left[ \frac{\bar{\Delta}^2}{4} + \frac{V^2(0)\bar{e}^2}{M^2\Omega_{\text{B.C}}^4(0)} E^2 \right]^{-1} \left\{ \frac{[f_2(E, T) - f_1(E, T)]}{\left( \frac{\bar{\Delta}^2}{4} + \frac{V^2(0)\bar{e}^2}{M^2\Omega_{\text{B.C}}^4(0)} E^2 \right)^{1/2}} \times \right. \\ \times \left[ V^2(\vec{q}) \frac{\bar{\Delta}^2}{4} + [V^2(0)V^2(\vec{q}) - V^4(0)] \frac{\bar{e}^2 E^2}{M^2\Omega_{\text{B.C}}^4(0)} \right] - \frac{2}{k_B T} \exp \left[ -\frac{1}{k_B T} \times \right. \\ \left. \left. \times \left( \frac{\bar{\Delta}^2}{4} + \frac{V^2(0)\bar{e}^2 E^2}{M^2\Omega_{\text{B.C}}^4(0)} \right)^{1/2} \right] f_1^2(E, T) \frac{V^4(0)\bar{e}^2 E^2}{M^2\Omega_{\text{B.C}}^4(0)} \right\}, \quad (22)$$

являющуюся уточнением формулы, полученной в [3] (учитывается влияние индуцированной полем поляризации на числа заполнения).

Зависимости, получаемые из анализа (22), отвечают отмеченным в [3] и находятся в согласии с экспериментом. Для получения  $\Omega_{\vec{q}}(E)$  в сегнетоэлектрической фазе и парафазе при  $T$ , близкой к  $T_C$ , в (21) надо подставить значение  $P_{00}$ , полученное путем численного решения уравнения (20) (индуцированная полем поляризация относительно велика). Зависимость  $\Omega_0(T)$  в обеих фазах при различных значениях  $E$  показана на рис. 5. Поле  $E$  повышает частоту  $\Omega_0$ ; как функция от  $T$  она имеет минимум выше  $T_C$ . С ростом поля этот минимум удаляется от точки Кюри. Изменение частоты мягкой моды максимально в точке Кюри. Все это согласуется с опытом [22, 23].

Рис. 5. Зависимость квадрата частоты мягкого колебания от температуры при различных значениях электрического поля выше и ниже точки Кюри (параметры:  $V^2(0) = 13,15 \left( \frac{\partial \beta}{\partial A} \right)^2$ ;  $M\omega_0^2 = 47,8 \frac{\partial \beta}{A^2}$ ;  $\bar{\Delta} = 0,5 \partial \beta$ ;  $\bar{e} = 4e$ ).



Учитывая связь  $P_{00} = \bar{e} \sqrt{N} y_{00}$  и зависимость дипольного момента  $P_{00}$  от  $E$ , данную уравнением (20), формула (8) определяет зависимость перенормированной электрон-фононным взаимодействием щели от поля  $E$ . Поскольку в парафазе можно принять  $P_{00} \sim E$ , то оказывается, что  $\bar{\Delta}_n \sim (a + bE^2)$ .

В сегнетоэлектрической области  $P_{00} = P_s + P_i$ , где  $P_s$  и  $P_i$  — дипольные моменты, отвечающие соответственно спонтанной и индуцированной поляризации. В достаточно слабых полях  $P_i \sim E$  и можно пренебречь  $P_i^2$  в сравнении с  $P_s^2 + 2P_s P_i$ . Тогда разложение (8) дает зависимость типа  $\bar{\Delta}_n \sim (a' + b'E)$ . Поскольку индуцированная полем поляризация увеличивается по мере приближения к  $T_C$ , прирост ширины

щели при заданном  $E$  максимален в точке Кюри. В поле  $E \sim 10^4$  в/см при  $T = T_C$  щель по нашим оценкам увеличивается на величину  $\sim 10^{-2}$  эв. Эти заключения согласуются с экспериментами для  $\text{SbSI}$  [24, 25] и  $\text{BaTiO}_3$  [26, 27].

В заключение отметим общую согласованность порядков вычисленных величин с экспериментальными [21, 28] при разумных значениях параметров теории. Именно, выбирая  $M\omega_e^2 = 5 \div 50 \frac{\text{эВ}}{\text{Å}^2}$  (частоты оптических колебаний),  $\bar{\Delta} = 0,05 \div 3$  эв (измерения по краю оптического поглощения),  $V(0) = 1 \div 5 \frac{\text{эВ}}{\text{Å}}$  (расчетные оценки), получаем спонтанную поляризацию  $P_s = 10^{-5} \div 10^{-7}$  кулон/см<sup>2</sup>, точки Кюри  $T_C = 10^2 \div 10^5$  °К и константы Кюри-Вейсса  $C = 10^3 \div 10^5$  °К.

Настоящая теория непосредственно применима к сегнетоэлектрикам типа смещения. Имеются основания полагать, что к сегнетоэлектрикам с механизмом фазового перехода типа порядок-беспорядок также применима подобная схема, только зоны, смешиваемые активной мягкой колебательной модой, имеют бозонный характер (две ветви оптических колебаний; экситоны). Предварительные оценки показали, что в этом случае в сегнетофазе несимметричное искажение решетки с понижением температуры от  $T_C$  к 0° К проходит через максимум. Такое поведение спонтанной поляризации характерно для систем типа сегнетовой соли.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kristoffel N., Konsin P., Phys. stat. sol., 21, К 39 (1967).
2. Кристофель Н., Консин П., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 16, 429 (1967).
3. Консин П. И., Кристофель Н. Н., ФТТ, 10, 2250 (1968).
4. Kristoffel N., Konsin P., Phys. stat. sol., 28, 731 (1968).
5. Кристофель Н. Н., Консин П. И., Изв. АН СССР, Сер. физ., 33, 187 (1969).
6. Консин П., Кристофель Н., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 18, 439 (1969).
7. Консин П., Кристофель Н., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 18, 344 (1969).
8. Kahn A. H., Leyendecker A. J., Phys. Rev., A 135, 1321 (1964).
9. Goodenough J., Czech. J. Phys., 17, 304 (1967).
10. Гуревич В. М., Электропроводность сегнетоэлектриков, М., 1969.
11. Фридкин В. М., Герзанич Е. И., Грошик И. И., Ляховицкая В. А., ЖЭТФ, Письма, 4, 201 (1966).
12. Верховская К. А., Фридкин В. М., Изв. АН СССР, Сер. физ., 31, 1156 (1967).
13. Фридкин В. М., Гулямов К., Ляховицкая В. А., Носов В. Н., Тихомирова Н. А., ФТТ, 8, 1907 (1966).
14. Гаврилова Н. Д., Новик В. К., Вест. МГУ, Сер. физ., астрон., № 4, 121 (1967).
15. Красникова А. Я., Гаврилова Н. Д., Новик В. К., Копчик В. А., Вест. МГУ, Сер. физ., астрон., № 4, 111 (1968).
16. Григас Б. П., Григас И. П., Белянкас Р. П., ФТТ, 9, 1532 (1967).
17. Беляев Л. М., Грошик И. И., Ляховицкая В. А., Носов В. Н., Фридкин В. М., ЖЭТФ, Письма, 6, 481 (1967).
18. Гинзбург В. Л., УФН, 38, 490 (1949).
19. Devonshire A. F., Phil. Mag., 40, 1040 (1949).
20. Андерсон П., В сб.: Физика диэлектриков, М., 1960, с. 290.
21. Иона Ф., Ширане Д., Сегнетоэлектрические кристаллы, М., 1965.
22. Worlock J. M., Fleury P. A., Phys. Rev. Lett., 19, 1176 (1967).
23. Schaufele R. F., Weber M. J., Silverman D. B., Phys. Lett., A 25, 47 (1967).
24. Kern R., J. Phys. Chem. Solids, 23, 249 (1962).
25. Harbeke J., J. Phys. Chem. Solids, 24, 957 (1963).

26. Gähwiler C., *Helv. Phys. Acta*, **38**, 361 (1965).
27. Fridkin V. M., Verkhovskaja K. A., *Appl. Optics*, **6**, 1825 (1967).
28. Смоленский Г. А., Крайник Н. Н., *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*, М., 1968.

Институт физики и астрономии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
17/IV 1970

P. KONSIN, N. KRISTOFFEL

### TAIENDAVID JOONI SENJETTELEKTRILISTE FAASIÜLEMINEKUTE KOHTA VIBROONSES MUDELIS

Artiklis vaadeldakse mõningaid vibroonsete faasiüleminekute omadusi ja näidatakse, et faasiülemineku tekkimist soodustab elektronfoononinteraktsiooni poolt ümbernormeeritud keelatud tsooni laiuse sõltuvus temperatuurist. Selle esimene tuletis temperatuuri järgi muutub Curie' punktis hüppeliselt. On vaadeldud valguse ja magnetvälja mõju Curie' punktile. Näidatakse, et aktiivsete foononite mittelineaarsus võib muuta faasiülemineku iseloomu ning teist liiki ülemineku asemele põhjustada esimest liiki ülemineku. Peatutakse staatilise elektrivälja mõjul pehmete foononite sagedustele ja keelatud tsooni laiusele ning antakse Curie' punktide, polarisatsiooni ja Curie'-Weissi konstantide suurusjärgude hinnangud.

P. KONSIN, N. KRISTOFFEL

### SOME ADDITIONAL FEATURES OF FERROELECTRIC PHASE TRANSITIONS IN VIBRONIC MODEL

Some properties of vibronic phase transitions are considered. It is shown that narrow electron bands support the occurrence of the phase transition. The temperature dependence of the band gap, renormalized by the electron-phonon interaction, is found. The coefficient of temperature dependence of the band gap varies at Curie point by a jump. The anharmonicity of active modes may change the character of the phase transition (a first kind phase transition may also take place). The influence of the static electric field on soft mode frequencies and the band gap is considered. The Curie temperatures, polarizations and Curie-Weiss constants are estimated by the order of magnitude.