EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 25. KÕIDE
FÜÜSIKA * MATEMAATIKA. 1976, NR. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 25
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1976, № 1

УДК 537.226

Н. КРИСТОФЕЛЬ, П. КОНСИН

О МАТРИЧНОМ ЭЛЕМЕНТЕ МЕЖЗОННОГО ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВИБРОННОЙ ТЕОРИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Рассмотрен вклад кулоновских взаимодействий в константу электрон-фононного взаимодействия для поперечного оптического колебания вибронной теории сегнетоэлектриков.

Согласно вибронной теории сегнетоэлектриков, фазовые переходы типа смещения в полупроводниках и диэлектриках обязаны межзонному электрон-фононному взаимодействию * (см., напр., [1–3]). Соответственно одним из основных параметров теории является матричный элемент межзонного вибронного взаимодействия V_{12}. Для конкретного кристалла вычисление V_{12} составляет сложную проблему, в частности, из-за необходимости детальной информации об электронном и фононном спектрах (включая собственные векторы). Для $BaTiO_3$ теоретические оценки интегралов, определяющих электрон-фононное взаимодействие в модели ЛКАО, проведены в [4,5]. Они оказались порядка 0,1 *эв* $\cdot$ Å^{-1}. В процессе детального сравнения вибронной теории для $BaTiO_3$ с экспериментом константа V_{12} была оценена полуэмпирически лежащей в интервале $0{,}5 \div 1$ *эв* $\cdot$ Å^{-1} [6,7]. Такая величина нормальна для диэлектриков с сильной электрон-фононной связью, например, для примесных центров с большими стоксовыми потерями [8].

В константу межзонного электрон-фононного взаимодействия для активного в фазовом переходе поперечного оптического колебания свою долю наряду с кулоновскими силами вносят, несомненно, и короткодействующие потенциалы. В сегнетоэлектриках мягкой становится длинноволновой участок активной ветви колебаний **, а неустойчивость связана со стремлением к нулю предельной частоты ($\mathbf{q}=0$) при $T \to T_c$. Поэтому в первую очередь встает вопрос о вкладе в это взаимодействие кулоновских сил, т. е. внутренних полей, связанных с предельными поперечными колебаниями. Кроме того, для возникновения неустойчивости кристалла по предельному колебанию (чему соответствует нефлуктуи-

* Для широкощельных систем при нормальной величине электрон-фононного взаимодействия требуется еще аномальная малость затравочных гармонических частот активных оптических колебаний [2, 6].

** В антисегнетоэлектриках возникает «размягчение» фононов у границы зоны Бриллюэна.

рующее по ячейкам искажение решетки — относительные сдвиги ионных подрешеток как целых друг относительно друга) существенно, чтобы функция $V_{12}^2(\mathbf{q})/\omega_\mathbf{q}^2$, где $\omega_\mathbf{q}$ — затравочная частота активного колебания, имела максимум при $\mathbf{q}=0$.

В схеме теории работ [1, 2, 6, 9] оператор электрон-фононного взаимодействия записывается в виде

$$H_{\text{э.-ф.}} = \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\substack{\mathbf{k},\mathbf{k}' \\ \sigma,\sigma'}}' V_{\sigma\sigma'} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ \mathbf{k}, \mathbf{k}' \end{pmatrix} a^+_{\sigma\mathbf{k}} a_{\sigma'\mathbf{k}'} y_\mathbf{q}, \tag{1}$$

где $V_{\sigma\sigma'} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ \mathbf{k}, \mathbf{k}' \end{pmatrix}$ — матричный элемент оператора электрон-фононного взаимодействия $(M_\mathbf{q} y_\mathbf{q})$, деленного на $y_\mathbf{q}$-нормальную координату активной оптической ветви, на блоховских фукциях $\psi_{\sigma\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = N^{-1/2} u_{\sigma\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ двух электронных зон $\sigma \neq \sigma'$. Ферми-операторы a^+ и a описывают рождение и уничтожение электронов в соответствующих состояниях, а $y_\mathbf{q}$ — c-числа, т. е. задача рассматривается полуклассически.

В процессе расцепления цепочки уравнений электронных функций Грина в [6, 9] для актуального длинноволнового участка мягкой моды $(\mathbf{q} \to 0)$ делается аппроксимация

$$V_{\sigma\sigma'} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ \mathbf{k}, \mathbf{k}' \end{pmatrix} = V_{\sigma'\sigma} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ \mathbf{k}, \mathbf{k}' \end{pmatrix} = V_{12} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ \mathbf{k}, \ \mathbf{k}-\mathbf{q} \end{pmatrix} \approx V \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ \mathbf{k}, \mathbf{k} \end{pmatrix} \approx V(\mathbf{q}). \tag{2}$$

Вид дальнодействующей части оператора $M_\mathbf{q}$ для поперечных оптических колебаний получен в [10] в приближении, где пренебрегают зависимостью кулоновского потенциала от месторасположения иона в пределах элементарной ячейки. Используется модель поляризуемых ионов. Поскольку такое приближение описывает хорошо лишь длинноволновые колебания, применение результатов [10] неявно предполагает переход к пределу $\mathbf{q} \to 0$, как и в (2). Это означает также, что использование $M_\mathbf{q}^\perp$ из [10] справедливо для электронных состояний достаточно больших радиусов, в частности, для зонных состояний. При этом характеристическая электрон-фононная энергия, связанная с (1), должна быть меньше полуширины разрешенной электронной зоны.

Оператор $M_\mathbf{q}^\perp$ из [10], считая для общности потенциал каждого иона экранированным с одинаковым радиусом λ^{-1}, можно написать в виде

$$M_\mathbf{q}^\perp = -4\pi i e N^{-1/2} \sum_\mathbf{G}' \mathbf{P}_\perp(\mathbf{q}) \frac{\mathbf{G}}{|\mathbf{q}+\mathbf{G}|^2 + \lambda^2} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}}, \tag{3}$$

причем $\mathbf{G}$ — вектор обратной решетки $(\mathbf{G} \neq 0)$, $\mathbf{P}_\perp(\mathbf{q})$ — поперечная составляющая вектора поляризации $(\mathbf{P}_\perp \mathbf{q} = 0)$, N — число элементарных ячеек. Из (3) видно, что в центрально-симметричных решетках $M_{\mathbf{q}=0}^\perp$ является нечетным оператором относительно операции инверсии.

Имеем

$$V_{12} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ \mathbf{k}, \mathbf{k}' \end{pmatrix} = V \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ \mathbf{k}, \ \mathbf{k}-\mathbf{q}+\mathbf{g} \end{pmatrix} = V \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ \mathbf{k}, \ \mathbf{k}-\mathbf{q} \end{pmatrix} =$$

$$= -4\pi i e N^{-1/2} \mathbf{P}_\perp(\mathbf{q}) \int u^*_{1\mathbf{k}}(\vec{\varrho}) \mathbf{f}_\mathbf{q}(\vec{\varrho}) u_{2,\mathbf{k}-\mathbf{q}}(\vec{\varrho}) d\tau_\rho, \tag{4}$$

где

$$\mathbf{f}_{\mathbf{q}}(\vec{\varrho}) = \sum_{\mathbf{G}}{}' \frac{\mathbf{G} e^{i\vec{\varrho}\mathbf{G}}}{|\mathbf{q}+\mathbf{G}|^2+\lambda^2}. \tag{5}$$

При выводе (4) использовано свойство $u_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r}) = e^{-i\vec{\rho}\mathbf{g}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ для периодической части блоховской функции, причем $\mathbf{g}$ — вектор обратной решетки ($\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{q} - \mathbf{g}$), и учтено, что $e^{i\mathbf{a}_n\mathbf{G}} = 1$, где $\mathbf{a}_n$ — вектор прямой решетки. Интегрирование в (4) происходит по объему элементарной ячейки (радиус-вектор $\vec{\varrho}$).

Выражение (4) не зависит от $\mathbf{g}$, вводимого для соблюдения закона сохранения квазиимпульса ($\mathbf{k}$ и $\mathbf{q}$ лежат в первой зоне Бриллюэна), что естественно, если учесть эквивалентность соответствующих точек в схеме приведенных зон. ***

Сумму по векторам обратной решетки в (5) обычно достаточно аппроксимировать суммой по ближайшим эквивалентным векторам обратной решетки $f_{\mathbf{q}} \approx f_{1\mathbf{q}}$. Отметим также, что при учете зависимости потенциала от месторасположения иона в элементарной ячейке в теории появляются множители вида $e^{i\mathbf{G}\mathbf{s}}$ ($\mathbf{s}$ — вектор расположения иона в ячейке), которые при выполнении суммирования по $\mathbf{s}$, входящего в $\mathbf{P}_{\perp}$, могут в некоторых случаях привести к ограничению набора $\mathbf{G}$ в (5).

В пределе $\mathbf{q} \to 0$ имеем

$$V^2\begin{pmatrix} \mathbf{q}\to 0 \\ \mathbf{k},\mathbf{k} \end{pmatrix} = \frac{16\pi^2 e^2}{N} \left|\mathbf{P}_{\perp}(0) \int u^*_{1\mathbf{k}}(\vec{\varrho})\, \mathbf{f}_{10}(\vec{\varrho})\, u_{2\mathbf{k}}(\vec{\varrho})\, d\tau_{\rho}\right|^2, \tag{6}$$

и, воспользовавшись макроскопическим соотношением [10, 11]

$$P_{\perp\alpha}(0) P_{\perp\beta}(0) = (4\pi v)^{-1} \omega^2_{\perp} (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\, \delta_{\alpha\beta} \approx \frac{Z^{*2} e^2}{M v^2} \delta_{\alpha,\beta}, \tag{7}$$

получаем

$$V^2\begin{pmatrix} \mathbf{q}\to 0 \\ \mathbf{k},\mathbf{k} \end{pmatrix} = \frac{16\pi^2 Z^{*2} e^4}{N M v^2} \cdot \frac{G_1^2}{[G_1^2+\lambda^2]^2} |\mathbf{S}_{\mathbf{k},\mathbf{k}}|^2, \tag{8}$$

где

$$\mathbf{S}_{\mathbf{k},\mathbf{k}} = \sum_n \frac{\mathbf{G}_{1n}}{G_1} \int u^*_{1\mathbf{k}}(\vec{\varrho})\, e^{i\vec{\rho}\mathbf{G}_{1n}}\, u_{2\mathbf{k}}(\vec{\varrho})\, d\tau_{\rho}. \tag{9}$$

В (7) $\omega^2_{\perp}$ — предельная частота активного поперечного колебания, ε_0 и ε_∞ — статическая и высокочастотная диэлектрические постоянные, v — объем элементарной ячейки, Z^* — эффективный заряд ионов, M — приведенная масса ячейки. Последний знак приближенного равенства в (7) (сумма электронных поляризуемостей ионов принята много меньше объема элементарной ячейки) подчеркивает, что произведение $\omega^2_{\perp}(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ не несет в себе аномальностей, присущих для сегнетоэлектриков $\omega_{\perp}$ и ε_0 в отдельности.

Для получения константы $V^2(\mathbf{q} \to 0)$, фигурирующей в теории [6, 9], необходимо считать $|\mathbf{S}_{\mathbf{k},\mathbf{k}}|^2$ подходящим образом усредненным по

*** Тем самым разъясняется также некоторая непоследовательность в форме записи V в [12].

зоне Бриллюэна. Величина (8) имеет размерность $\left[\frac{\text{энергия}}{\sqrt{\text{масса}}\ \text{длина}}\right]$, так как $y_{\mathbf{q}}$ в (1) определены на приведенных смещениях.

Из (9) видно также, что $S_{\mathbf{k},\mathbf{k}} \neq 0$ в центрально-симметричных решетках, если смешиваемые зоны обладают противоположными четностями в соответствующих точках $\mathbf{k}$-пространства. Интеграл в (9) должен быть порядка интеграла перекрывания атомных функций, являющихся генетически определяющими для зон $\sigma = 1{,}2$. Основной вклад в него дает промежуточная область между ионами, где экспоненциальный фактор близок к единице. В связи с этим для $\sqrt{M}V(\mathbf{q} \to 0)$ получаются оценки ($\lambda \approx 0$) около 0,5 $эв \cdot \text{Å}^{-1}$, т. е. по порядку они совпадают с величинами, определенными полуэмпирически.

Вместо формулы (4), принимая закон сохранения квазиимпульса в виде

$$\sum_n \exp\left[i\mathbf{a}_n(\mathbf{k}' - \mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G})\right] = \delta_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{G}-\mathbf{g}'},$$

можно написать также формулу, содержащую явно вектор рассеяния $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{K}$:

$$V_{12}\begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ \mathbf{k},\ \mathbf{k}+\mathbf{K} \end{pmatrix} = -4\pi i e N^{-1/2} \mathbf{P}_{\perp}(\mathbf{q}) \frac{\mathbf{g} - \mathbf{K}}{|\mathbf{g} - \mathbf{K}|^2 + \lambda^2} \times$$

$$\times \int u^*_{1\mathbf{k}}(\vec{\varrho})\, e^{i\vec{\varrho}\mathbf{g}} u_{2,\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\vec{\varrho})\, d\tau_{\varrho}. \tag{10}$$

В пределе $\mathbf{q} \to 0$, когда $\mathbf{K} = \mathbf{g}'$, из (10) для $\sum_{\mathbf{K}} V_{12}\begin{pmatrix} \mathbf{q} \to 0 \\ \mathbf{k},\ \mathbf{k}+\mathbf{K} \end{pmatrix}$ получается результат, эквивалентный (6).

В [13] оператор (3) был использован для анализа возможного возрастания эффективного для сверхпроводимости межэлектронного притяжения при рассеянии мягкой модой электронов между долинами одной зоны на поверхности зоны Бриллюэна. Для рассмотренной в [13] ситуации $\mathbf{K} \approx \mathbf{g}'$, $\mathbf{q} \to 0$, $\mathbf{k} = \mathbf{k}_F \approx \mathbf{g}'/2$, $\mathbf{k}_F + \mathbf{K} \approx \mathbf{k}'_F$ ($\mathbf{k}_F$ — Ферми-вектор), и аналогично (10) получаем

$$\sum_{\mathbf{g}} V_{11}\begin{pmatrix} \mathbf{q} \to 0 \\ \mathbf{k}_F,\ \mathbf{k}_F+\mathbf{g} \end{pmatrix} = -4\pi i e N^{-1/2} \mathbf{P}_{\perp}(0) \int u^*_{1\mathbf{k}_F}(\vec{\varrho})\, \mathfrak{f}_{10}(\vec{\varrho})\, u_{1\mathbf{k}_F}(\vec{\varrho})\, d\tau_{\varrho}. \tag{11}$$

Поскольку в центрально-симметричных решетках $u^*_{1\mathbf{k}_F} u_{1\mathbf{k}_F}$ преобразуется по четному представлению, а $\mathfrak{f}_{10}(\vec{\varrho})$ — по нечетному, $V_{11}\begin{pmatrix} \mathbf{q} \to 0 \\ \mathbf{k}_F,\ \mathbf{k}_F \end{pmatrix} = 0$. Поэтому предсказанного в [12] эффекта следует ожидать в первую очередь в нецентрально-симметричных структурах. В высокосимметричной фазе сегнетоэлектрика при наличии центральной симметрии останется лишь вклад в эффект, связанный с мягкостью длинноволнового участка с $\mathbf{q} \neq 0$ активной моды. Следовательно, возможная область индуцированной фазовым переходом сверхпроводимости должна лежать в низкосимметричной фазе и быть, по-видимому, весьма узкой, так как наступление самого фазового перехода будет гасить эффект. Следует отметить, что в случае мягких оптических колебаний четной симметрии (соответствующие фазовые переходы не являются сегнетоэлектрическими), междолинное рассеяние рассматриваемого типа в центрально-симметричных кристаллах оказывается разрешенным (вид оператора $M_{\perp}^{q}$ другой).

Найдем теперь выражения для констант межзонного электрон-фононного взаимодействия в модели ЛКАО, используя (3). Введем блоховские функции

$$\psi_{1\alpha}(\vec{\varrho}) = N^{-1/2} \sum_n \varphi_{1\alpha}(\vec{\varrho} - \mathbf{a}_n - \mathbf{s})\, e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}_n+\mathbf{s})},$$

$$\psi_{2\beta}(\vec{\varrho}) = N^{-1/2} \sum_n \varphi_{2\beta}(\vec{\varrho} - \mathbf{a}_n)\, e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}_n}, \tag{12}$$

где $\varphi_{1\alpha}$ и $\varphi_{2\beta}$ — волновые функции атомов (ионов) в состояниях α, β (например, s, p-типа), дающих генетически начало двум зонам.

На основе (3) и (12) матричный элемент межзонного вибронного взаимодействия запишется в виде

$$V_{12}\begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ \mathbf{k},\ \mathbf{k}' \end{pmatrix} = V\begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ \mathbf{k},\ \mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{g} \end{pmatrix} = V\begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ \mathbf{k},\ \mathbf{k}-\mathbf{q} \end{pmatrix} =$$
$$= -4\pi i e N^{-1/2} \sum_{\mathbf{G}}{}' \mathbf{P}_{\perp}(\mathbf{q}) \frac{\mathbf{G}}{|\mathbf{q}+\mathbf{G}|^2+\lambda^2} \sum_n e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}_n+\mathbf{s})} \times \tag{13}$$
$$\times \int \overset{*}{\varphi}_{1\alpha}(\vec{\varrho} - \mathbf{a}_n - \mathbf{s})\, e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\vec{\rho}} \varphi_{2\beta}(\vec{\varrho})\, d\tau_\rho.$$

В случае, когда атомные функции $\varphi_{1\alpha}$ и $\varphi_{2\beta}$ имеют противоположную четность, (13) принимает вид

$$V_{12}\begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ \mathbf{k},\ \mathbf{k}-\mathbf{q} \end{pmatrix} = 4\pi e N^{-1/2} \sum_{\mathbf{G}}{}' \mathbf{P}_{\perp}(\mathbf{q}) \frac{\mathbf{G}}{|\mathbf{q}+\mathbf{G}|+\lambda^2} \times$$
$$\times \sum_n (\cos\mathbf{k}(\mathbf{a}_n+\mathbf{s}) \int \overset{*}{\varphi}_{1\alpha}(\vec{\varrho} - \mathbf{a}_n - \mathbf{s}) \sin(\mathbf{q}+\mathbf{G})\vec{\varrho}\varphi_{2\beta}(\vec{\varrho})\, d\tau_\rho + \tag{14}$$
$$+ \sin\mathbf{k}(\mathbf{a}_n+\mathbf{s}) \int \overset{*}{\varphi}_{1\alpha}(\vec{\varrho} - \mathbf{a}_n - \mathbf{s}) \cos(\mathbf{q}+\mathbf{G})\vec{\varrho}\varphi_{2\beta}(\vec{\varrho})\, d\tau_\rho).$$

Если $\varphi_{1\alpha}$ и $\varphi_{2\beta}$ одинаковой четности, то

$$V_{12}\begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ \mathbf{k},\ \mathbf{k}-\mathbf{q} \end{pmatrix} = 4\pi i e N^{-1/2} \sum_{\mathbf{G}}{}' \mathbf{P}_{\perp}(\mathbf{q}) \frac{\mathbf{G}}{|\mathbf{q}+\mathbf{G}|^2+\lambda^2} \times \tag{15}$$
$$\times \sum_n (\sin\mathbf{k}(\mathbf{a}_n+\mathbf{s}) \int \overset{*}{\varphi}_{1\alpha}(\vec{\varrho} - \mathbf{a}_n - \mathbf{s}) \sin(\mathbf{q}+\mathbf{G})\vec{\varrho}\varphi_{2\beta}(\vec{\varrho})\, d\tau_\rho -$$
$$- \cos\mathbf{k}(\mathbf{a}_n+\mathbf{s}) \int \overset{*}{\varphi}_{1\alpha}(\vec{\varrho} - \mathbf{a}_n - \mathbf{s}) \cos(\mathbf{q}+\mathbf{G})\vec{\varrho}\varphi_{2\beta}(\vec{\varrho})\, d\tau_\rho).$$

При $\mathbf{q} = 0$ для центрально-симметричных структур вторые члены под знаком сумм в (14) и (15) выпадают.

Отсюда видно, что предельное нечетное колебание смешивает также атомные уровни одинаковой четности, если актуальная область взаимодействия в $\mathbf{k}$-пространстве смещена из точки $\mathbf{k} = 0$. Кроме того, из выражений (13)—(15) следует, что интегралы $\mathbf{S}$, определяемые (9), порядка интегралов перекрывания атомных функций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кристофель Н. Н., Консин П. И., В сб.: Титанат бария, М., 1973, с. 11.
2. Kristoffel N., Konsin P., Ferroelectrics, **6**, 3 (1973).
3. Берсукер И. Б., Вехтер Б. Г., Музалевский А. А., Физ. и хим. твердого тела, в. 2, 4 (1972).
4. Гаврилов А. Е., Жуков О. К., Изв. ВУЗов, Физика, № 3, 149 (1973).
5. Берсукер И. Б., Вехтер Б. Г., Изв. АН СССР, Сер. физ., **33**, 199 (1969).
6. Кристофель Н. Н., Консин П. И., ФТТ, **13**, 2513 (1971).
7. Консин П., Кристофель Н., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **22**, 173 (1973).
8. Кристофель Н. Н., Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах, М., 1974.
9. Kristoffel N., Konsin P., Phys. stat. sol., **28**, 731 (1968).
10. Винецкий В. Л., Ицковский М. А., Кукушкин Л. С., ФТТ, **13**, 76 (1971).
11. Борн М., Кунь Х., Динамическая теория кристаллических решеток, М., 1958.
12. Benyon A., Grassie A. D. C., J. Vac. Sci. Technol., **10**, 678 (1973).
13. Кристофель Н., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **23**, 65 (1974).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
3/III 1975

N. KRISTOFFEL, P. KONSIN

SENJETTELEKTRIKUTE VIBROONTEOORIA TSOONIDEVAHELISE ELEKTRON-FOONONINTERAKTSIOONI MAATRIKSELEMENDIST

On uuritud kuloniliste vastasmõjude osa senjettelektrikute vibroonteooria transversaalse optilise võnkumise elektron-foononinteraktsiooni konstandis.

N. KRISTOFFEL, P. KONSIN

ON THE MATRIX ELEMENT OF THE INTERBAND ELECTRON-PHONON INTERACTION OF THE VIBRONIC THEORY OF FERROELECTRICS

The contribution of the Coulomb interactions to the transversal optic mode electron-phonon interaction constant which appears in the vibronic theory of ferroelectrics is considered.