

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 сегнето-электриков.

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 $0,1 \text{ эв} \cdot \text{Å}^{-1}$. В процессе детального сравнения вибронной теории для BaTiO_3 с экспериментом константа V_{12} была оценена полуэмпирически лежащей в интервале $0,5 \div 1 \text{ эв} \cdot \text{Å}^{-1}$ [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 $T \rightarrow T_c$. 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 $V_{12}^2(\mathbf{q})/\omega_q^2$, где ω_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

$$H_{э.-ф.} = \sum_{\mathbf{q}} \sum'_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ \sigma, \sigma'}} V_{\sigma\sigma'} \left(\begin{array}{c} \mathbf{q} \\ \mathbf{k}, \mathbf{k}' \end{array} \right) a_{\sigma\mathbf{k}}^+ a_{\sigma'\mathbf{k}'} y_{\mathbf{q}}, \quad (1)$$

где $V_{\sigma\sigma'} \left(\begin{array}{c} \mathbf{q} \\ \mathbf{k}, \mathbf{k}' \end{array} \right)$ — матричный элемент оператора электрон-фононного взаимодействия $(M_{\mathbf{q}} y_{\mathbf{q}})$, деленного на $y_{\mathbf{q}}$ -нормальную координату активной оптической ветви, на блоховских функциях $\psi_{\sigma\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = N^{-1/2} u_{\sigma\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ 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 расщепления цепочки уравнений электронных функций Грина в [6, 9] для актуального длинноволнового участка мягкой моды ($\mathbf{q} \rightarrow 0$) делается аппроксимация

$$V_{\sigma\sigma'} \left(\begin{array}{c} \mathbf{q} \\ \mathbf{k}, \mathbf{k}' \end{array} \right) = V_{\sigma'\sigma} \left(\begin{array}{c} \mathbf{q} \\ \mathbf{k}, \mathbf{k}' \end{array} \right) = V_{12} \left(\begin{array}{c} \mathbf{q} \\ \mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{q} \end{array} \right) \approx V \left(\begin{array}{c} \mathbf{q} \\ \mathbf{k}, \mathbf{k} \end{array} \right) \approx V(\mathbf{q}). \quad (2)$$

Вид дальнедействующей 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 $\mathbf{q} \rightarrow 0$, 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

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

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

$$\begin{aligned} V_{12} \left(\begin{array}{c} \mathbf{q} \\ \mathbf{k}, \mathbf{k}' \end{array} \right) &= V \left(\begin{array}{c} \mathbf{q} \\ \mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{q} + \mathbf{g} \end{array} \right) = V \left(\begin{array}{c} \mathbf{q} \\ \mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{q} \end{array} \right) = \\ &= -4\pi i e N^{-1/2} \mathbf{P}_{\perp}(\mathbf{q}) \int u_{1\mathbf{k}}^*(\vec{\mathbf{q}}) \vec{\mathbf{f}}_{\mathbf{q}}(\vec{\mathbf{q}}) u_{2, \mathbf{k}-\mathbf{q}}(\vec{\mathbf{q}}) d\tau_{\rho}, \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$f_{\mathbf{q}}(\vec{q}) = \sum_{\mathbf{G}}' \frac{G e^{i\vec{p}\mathbf{G}}}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2 + \lambda^2}. \quad (5)$$

При выводе (4) использовано свойство $u_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r}) = e^{-i\vec{p}\mathbf{g}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 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{q}).

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 $\mathbf{q} \rightarrow 0$ имеем

$$V^2 \left(\begin{matrix} \mathbf{q} \rightarrow 0 \\ \mathbf{k}, \mathbf{k} \end{matrix} \right) = \frac{16\pi^2 e^2}{N} |\mathbf{P}_{\perp}(0)| \int u_{1\mathbf{k}}^*(\vec{q}) f_{10}(\vec{q}) u_{2\mathbf{k}}(\vec{q}) d\tau_{\rho}, \quad (6)$$

и, воспользовавшись макроскопическим соотношением [10, 11]

$$P_{\perp\alpha}(0) P_{\perp\beta}(0) = (4\pi v)^{-1} \omega_{\perp}^2 (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \delta_{\alpha\beta} \approx \frac{Z^{*2} e^2}{M v^2} \delta_{\alpha\beta}, \quad (7)$$

получаем

$$V^2 \left(\begin{matrix} \mathbf{q} \rightarrow 0 \\ \mathbf{k}, \mathbf{k} \end{matrix} \right) = \frac{16\pi^2 Z^{*2} e^4}{N M v^2} \frac{G_1^2}{[G_1^2 + \lambda^2]^2} |S_{\mathbf{k},\mathbf{k}}|^2, \quad (8)$$

где

$$S_{\mathbf{k},\mathbf{k}} = \sum_n \frac{G_{1n}}{G_1} \int u_{1\mathbf{k}}^*(\vec{q}) e^{i\vec{v}\mathbf{G}_{1n}} u_{2\mathbf{k}}(\vec{q}) d\tau_{\rho}. \quad (9)$$

В (7) ω_{\perp}^2 — 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 $\omega_{\perp}^2 (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})$ не несет в себе аномальностей, присущих для сегнетоэлектриков ω_{\perp} и ϵ_0 в отдельности.

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

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

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

Из (9) видно также, что $S_{k,k} \neq 0$ в центрально-симметричных решетках, если смешиваемые зоны обладают противоположными четностями в соответствующих точках k -пространства. Интеграл в (9) должен быть порядка интеграла перекрытия 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 $\sqrt{MV}(\mathbf{q} \rightarrow 0)$ получаются оценки ($\lambda \approx 0$) около $0,5 \text{ эв} \cdot \text{А}^{-1}$, т. е. по порядку они совпадают с величинами, определенными полуэмпирически.

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

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

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

$$V_{12} \left(\begin{array}{c} \mathbf{q} \\ \mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{K} \end{array} \right) = -4\pi i e N^{-1/2} \mathbf{P}_{\perp}(\mathbf{q}) \frac{\mathbf{g} - \mathbf{K}}{|\mathbf{g} - \mathbf{K}|^2 + \lambda^2} \times \\ \times \int u_{1k}^*(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{g}} u_{2, k+K}(\vec{q}) d\tau_{\rho}. \quad (10)$$

В пределе $\mathbf{q} \rightarrow 0$, когда $\mathbf{K} = \mathbf{g}'$, из (10) для $\sum_{\mathbf{K}} V_{12} \left(\begin{array}{c} \mathbf{q} \rightarrow 0 \\ \mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{K} \end{array} \right)$ 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 $\mathbf{K} \approx \mathbf{g}'$, $\mathbf{q} \rightarrow 0$, $\mathbf{k} = \mathbf{k}_F \approx \mathbf{g}'/2$, $\mathbf{k}_F + \mathbf{K} \approx \mathbf{k}'_F$ (\mathbf{k}_F — Ферми-вектор), и аналогично (10) получаем

$$\sum_{\mathbf{g}} V_{11} \left(\begin{array}{c} \mathbf{q} \rightarrow 0 \\ \mathbf{k}_F, \mathbf{k}_F + \mathbf{g} \end{array} \right) = -4\pi i e N^{-1/2} \mathbf{P}_{\perp}(0) \int u_{1k_F}^*(\vec{q}) f_{10}(\vec{q}) u_{1k_F}(\vec{q}) d\tau_{\rho}. \quad (11)$$

Поскольку в центрально-симметричных решетках $u_{1k_F}^* u_{1k_F}$ преобразуется по четному представлению, а $f_{10}(\vec{q})$ — по нечетному, $V_{11} \left(\begin{array}{c} \mathbf{q} \rightarrow 0 \\ \mathbf{k}_F, \mathbf{k}_F \end{array} \right) = 0$. 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 сегнето-

электрическими), междолинное рассеяние рассматриваемого типа в центрально-симметричных кристаллах оказывается разрешенным (вид оператора M_{\perp}^q другой).

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

$$\begin{aligned}\psi_{1\alpha}(\vec{q}) &= N^{-1/2} \sum_n \varphi_{1\alpha}(\vec{q} - \mathbf{a}_n - \mathbf{s}) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}_n + \mathbf{s})}, \\ \psi_{2\beta}(\vec{q}) &= N^{-1/2} \sum_n \varphi_{2\beta}(\vec{q} - \mathbf{a}_n) e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}_n},\end{aligned}\tag{12}$$

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

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

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

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

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

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

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., Kõnsin 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., Kõnsin 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. Вепуоп А., 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.