

П. КОНСИН, Н. КРИСТОФЕЛЬ

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ В ШИРОКОЩЕЛЬНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

В схеме вибронной теории фазовых переходов в широкощельных сегнетоэлектриках рассчитана температурная зависимость ширины запретной щели для кубической и тетрагональной фаз систем типа BaTiO_3 . Она связана существенно с активным в фазовом переходе электрон-фононным взаимодействием. Рассмотрено также влияние внешнего электрического поля на эту зависимость. Произведено полуэмпирическое определение параметров теории (для BaTiO_3) и получено хорошее согласие с экспериментом.

1. Зависимость щели от спонтанной поляризации и влияние внешнего электрического поля

В работах [1-5] авторами была развита вибронная теория сегнетоэлектрических фазовых переходов (см. также [6,7]). В широкощельных сегнетоэлектриках типа BaTiO_3 , согласно [5], динамическая неустойчивость обуславливается межзонным электрон-фононным взаимодействием (могущим эффективно проявиться благодаря тому, что «затравочные» частоты активной колебательной ветви малы из-за компенсации сил близко- и дальнего действия), а стабилизация решетки и актуальные для фазового перехода температурные зависимости обеспечиваются фононным ангармонизмом. В настоящем сообщении, следуя схеме работ [1-5], найдена температурная зависимость актуальной, т. е. существенно зависящей от фазового перехода, щели между валентной зоной и зоной проводимости в кристаллах типа BaTiO_3 . Она оказалась существенно связанной с межзонным электрон-фононным взаимодействием, активным в фазовом переходе.

В кристалле BaTiO_3 , согласно [8], основное состояние комплекса $[\text{TiO}_6]^{8-}$ симметрии A_{1g} отделено от нижайшего возбужденного электронного состояния симметрии F_{1u} щелью, величину которой при $\mathbf{k} = 0$ обозначим через Δ . Зоны, генетически связанные с этими уровнями, могут смешиваться оптическими колебаниями симметрии F_{1u} с волновым вектором $\mathbf{q} = 0$. Для конкретности примем, что состояние симметрии Δ_1 лежит ниже состояния симметрии Δ_5 , на которые расщепляется состояние F_{1u} в результате электрон-фононного взаимодействия [3]. Если имеет место обратное расположение расщепившихся компонентов, то величину $V(0)$ следует умножить на $\sqrt{2}$. В дипольном приближении для света, поляризованного по оси [100] (ось c), разрешены прямые переходы $\Delta_1 \longleftrightarrow \Delta_1$ [9] между верхней и нижней зонами (состояния с симметрией A_{1g} и Δ_1 являются совместными). Формула для оптической

актуальной щели между зонами E_g в такой системе, подверженной кооперативному псевдоэффекту Яна—Теллера, с использованием результатов [3] имеет вид

$$E_g = \left\langle \frac{\bar{\Delta}}{2} + \left[\frac{\bar{\Delta}^2}{4} + N^{-1} \sum_{\mathbf{q}} V^2(\mathbf{q}) (y_{\mathbf{q}0} + y_{\mathbf{q}})^2 \right]^{1/2} \right\rangle = \\ = \bar{\Delta} + \frac{V^2(0)}{N\bar{\Delta}} y_{00}^2 + \sum_{\mathbf{q}} \frac{V^2(\mathbf{q})}{N\bar{\Delta}} \langle y_{\mathbf{q}}^2 \rangle - \dots \quad (1)$$

Знак $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по нормальным координатам $y_{\mathbf{q}}$ активной колебательной моды, отсчитываемым от равновесных значений $y_{\mathbf{q}0}$. В парафазе $y_{\mathbf{q}0} = 0$, в сегнетофазе $y_{\mathbf{q}=0,0} = y_{00} \neq 0$, $y_{\mathbf{q} \neq 0,0} = 0$. Величина $V(\mathbf{q})$ — константа межзонного электрон-фононного взаимодействия, N — число элементарных ячеек.

Ситуация аналогична, когда F_{1u} -колебание смешивает зоны симметрии F_{2g} и F_{1u} . Такие зоны согласно расчету, проведенному методом ЛКАО в [10], имеются в SrTiO_3 . В этом случае межзонное электрон-фононное взаимодействие расщепляет зону проводимости F_{2g} и валентную зону F_{1u} . В направлении [100] F_{2g} -зоне отвечают Δ_5, Δ'_2 -состояния, F_{1u} -зоне — Δ_1, Δ_5 . Оптическая актуальная щель тогда определяется переходами $\Delta_5 \longleftrightarrow \Delta_5$ и по-прежнему дается формулой (1). В случае, если Δ_4 лежит энергетически выше Δ'_2 , а Δ_1 — выше Δ_5 , то константа $V(\mathbf{q})$ в (1) и остальных формулах, приводимых ниже, умножается на $\sqrt{2}$.

Затравочная щель $\bar{\Delta}$ с учетом ее «собственной» температурной зависимости от внутризонных процессов рассеяния выражается формулой [11]

$$\bar{\Delta} = \Delta - BkT, \quad (2)$$

где коэффициент B будет в дальнейшем определен полуэмпирически.

В выражении (1) из-за наличия множителя N^{-1} опущен член $\sum V^2(0) (N\bar{\Delta})^{-1} \cdot y_{00} \langle y_0 \rangle$. Средние значения от квадратов нормальных координат даны классическим выражением

$$\langle y_{\mathbf{q}}^2 \rangle = \frac{kT}{M\Omega^2(\mathbf{q}, T)}. \quad (3)$$

(M — подходящий массовый фактор), поскольку частоты $\Omega(\mathbf{q}, T)$ мягкой моды малы.

Второй член в разложении (1) соответствует влиянию спонтанной поляризации

$$P_s = \frac{\bar{e}}{v\sqrt{N}} y_{00} \quad (4)$$

(v — объем элементарной ячейки, \bar{e} — эффективный заряд) на величину запрещенной зоны. Третий член в разложении (1) учитывает через электрон-фононное взаимодействие «мягкость» решетки, обусловленную активной модой. Он вносит существенный вклад в температурную зависимость щели E_g вблизи точки фазового перехода, приводя к ее увеличению.

Для парафазы температурная зависимость запрещенной зоны на основе (1)—(3) запишется в виде

$$E_g(T > T_0) = \Delta - BkT + \sum_{\mathbf{q}} \frac{V^2(\mathbf{q}) kT}{N(\Delta - BkT) M\Omega_{\text{куб}}^2(\mathbf{q}, T)}. \quad (5)$$

Щель, отвечающая направлению оси спонтанной поляризации в тетрагональной фазе, выражается как

$$E_g^{\parallel}(T < T_0) = \Delta - BkT + \frac{V^2(0)y_{00}^2(T)}{N(\Delta - BkT)} + \sum_{\mathbf{q}} \frac{V^2(\mathbf{q})kT}{N(\Delta - BkT)M\Omega_{\parallel}^2(\mathbf{q}, T)}. \quad (6)$$

В точке фазового перехода T_0 актуальная щель испытывает скачок

$$\Delta E_g^{\parallel}(T_0) = E_g^{\parallel}(T_0) - E_g(T_0) = \frac{V^2(0)y_{00}^2(T_0)}{N\bar{\Delta}(T_0)} + \sum_{\mathbf{q}} \frac{V^2(\mathbf{q})kT_0}{N\Delta(T_0)} \left(\frac{1}{M\Omega_{\parallel}^2(\mathbf{q}, T_0)} - \frac{1}{M\Omega_{\text{куб}}^2(\mathbf{q}, T_0)} \right). \quad (7)$$

Формулы для $y_{00}(T)$, $\Omega_{\text{куб}}^2(\mathbf{q}, T)$ и других величин в случае широкощельного сегнетозлектрика приведены в [5].

Рассмотрим теперь зависимость актуальной щели от внешнего электрического поля E в тетрагональной фазе. Поле E индуцирует дополнительную поляризацию и обуславливает через активное электрон-фононное взаимодействие изменение ширины щели. В случае электрического поля, направленного по оси c , это изменение величины щели на основе (1) определяется формулой

$$\Delta E_g(E) = \frac{V^2(0)}{N\Delta} (2y_{00}y_i(E) + y_i^2(E)), \quad (8)$$

где $y_i(E)$ — вызванное полем смещение равновесной нормальной координаты предельного активного колебания. Обычно индуцированная поляризация мала по сравнению со спонтанной, и в (8) можно пренебречь членом, квадратичным по $y_i(E)$. Используя (4) и выражение для индуцированной поляризации в слабых полях $P_i = \chi_c E$ (χ_c — диэлектрическая восприимчивость по оси c), из (8) получаем

$$\Delta E_g(E) = \frac{2V^2(0)}{\Delta} \cdot \frac{v^2}{e^2} P_s \chi_c E. \quad (9)$$

Согласно полученной формуле добавка $\Delta E_g(E)$ зависит от частоты внешнего поля ω через $\chi_c(\omega)$. При частотах выше частоты пьезорезонанса величина $\chi_c(\omega)$ в 2—10 раз меньше, чем в свободном кристалле [12]. Во столько же раз уменьшается и величина $\Delta E_g(E)$.

На щель, отвечающую направлению оси c , оказывают влияние акустические колебания через возникновение деформации решетки. Поскольку «акустическая деформация» пропорциональна спонтанной поляризации, то это влияние можно учесть перенормировкой $V(0)$ в (1), причем $V(0)_{\text{перенорм}} > V(0)$. «Акустическая деформация» по оси c возникает в результате взаимодействия мягкой оптической моды с поперечными акустическими колебаниями [14]. Однако константы электрон-фононного взаимодействия для последних малы [15] и соответствующая перенормировка $V(0)$ также мала (что подтвердится ниже). О слабом влиянии «акустической деформации» на щель прямо говорят измерения щели в электрическом поле и индуцированной поляризации в $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ [13]. Оказалось, что добавка к щели зависит только от индуцированной поляризации. Таким образом, в формуле (9), в противоположность (1), под $V(0)$ следует понимать величину, не перенормированную акустическими колебаниями.

2. Сопоставление с экспериментом

Перейдем теперь к численным оценкам, используя новые экспериментальные данные по температурной зависимости щели в BaTiO_3 [16], полученные на особо чистых кристаллах. Поскольку в BaTiO_3 , как и в других перовскитах, край собственного поглощения подчиняется правилу Урбаха [11], то экспериментальное значение запрещенной зоны обладает некоторой неопределенностью. Поэтому в [16] приводятся два варианта наиболее вероятной температурной зависимости щели соответственно при коэффициентах поглощения $\alpha = 20$ и $\alpha = 3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, но предпочтение отдается последнему случаю.

На основе данных [16], коэффициент B и константу Δ в выражении (2) можно определить из температурной зависимости E_g в кубической фазе при температурах, значительно превышающих T_0 . В итоге мы получили при $\alpha = 20 \text{ см}^{-1}$ значения $B = 10,5$, $\Delta = 3,4 \text{ эв}$ и при $\alpha = 3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ $B = 5,5$, $\Delta = 3,4 \text{ эв}$. Таким образом, различие двух вариантов заключается в разных значениях коэффициентов B . Значения же «чистой» щели оказываются одинаковыми, что указывает на внутреннюю согласованность теории. Зависимость коэффициента B от длины волны поглощения объясняется различием рассеяния на фононах в зонах при различных энергиях. Подчеркнем, что при вычитании вклада $-BkT$ из значений ширины щели получается инвариантная часть E_g , не зависящая от α . В частности, скачки щели в точке фазового перехода и отклонения от прямолинейности зависимости $E_g(T)$ в кубической фазе одинаковы при обоих значениях α . Температурная зависимость инвариантной части E_g согласно (5) и (6) связана с межзонным электрон-фононным взаимодействием, ответственным [5] за фазовый переход.

Найдем сначала предельную константу электрон-фононного взаимодействия $V(0)$, исходя из выражения для скачка щели (7). Учтем, что в точке фазового перехода $\Omega_{\parallel}^2(0, T_0) = 4\Omega_{\text{куб}}^2(0, T_0)$ [5], а отклонение от прямолинейной зависимости E_g при $T = T_0$, т. е. значение величины
$$\sum_q \frac{V^2(\mathbf{q})kT_0}{N\Delta(T_0)M\Omega_{\text{куб}}^2(\mathbf{q}, T_0)},$$
 равно, по данным [16], $0,015 \text{ эв}$. Прини-

мая, что в тетрагональной фазе обусловленный «мягкостью» решетки по оси c вклад в E_g при $T = T_0$ в 4 раза меньше, чем соответствующий вклад в кубической фазе, и что $\Delta E_g = 0,036 \text{ эв}$ [16], получаем $V^2(0)/\Delta(T_0) = 0,51 \text{ эв} \cdot \text{Å}^{-2}$ и $V(0) = 1,2 \text{ эв} \cdot \text{Å}^{-1}$. Это значение $V(0)$ больше значения $V(0) = 0,6 \text{ эв} \cdot \text{Å}^{-1}$, оцененного нами в [5] на основании данных [17]. Полученному значению $V^2(0)/\Delta(T_0)$, если учесть формулу для точки Кюри и найденные в [5] параметры, соответствует затравочная предельная гармоническая частота $\omega_0 = 1,1 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ (в [5] было $\omega_0 = 0,5 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$). Значение характеристического параметра [5] теории $\tau = \frac{2V^2(0)}{M\omega_0^2\Delta(T_0)}$ теперь равно 1,04. Полученное значение за-

травочной частоты по-прежнему мало, что указывает на значительную компенсацию вкладов в нее сил близко- и дальнего действия [18]. Параметры, определяющие температурную зависимость низкосимметричного искажения решетки $y_{00}(T)$, остаются прежними, так что результаты работы [5] и их согласие с экспериментом в этом отношении не изменяются. Зависимость $y_{00}(T)$ из [5] может быть, следовательно, привлечена для расчета $E_g(T)$. Рассчитанные изменения щели в зависимости

от температуры в кубической и тетрагональной фазах для $\alpha = 3 \cdot 10^3$ и $\alpha = 20 \text{ см}^{-1}$ приведены на рисунке. При этом в формуле (5) третий член аппроксимирован выражением

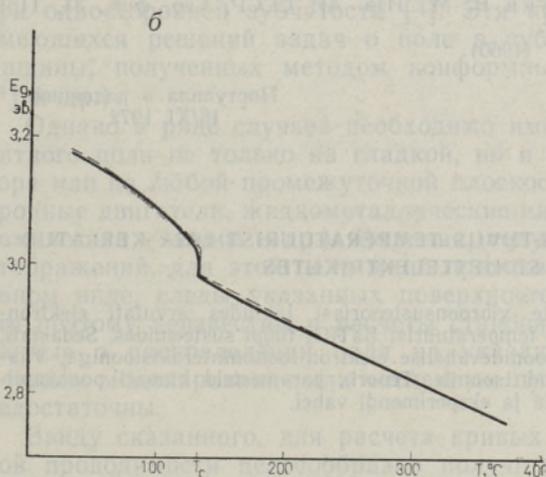
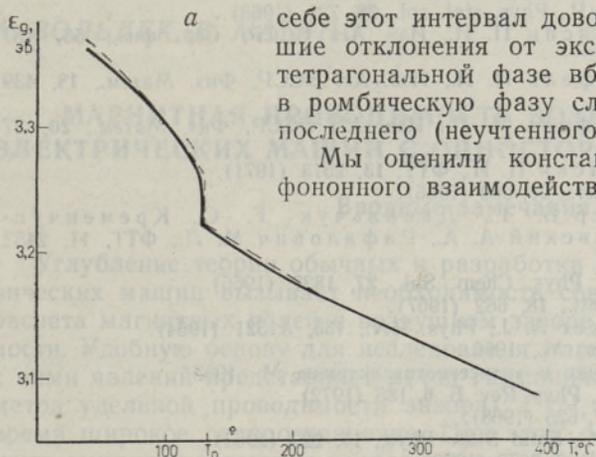
$$\sum_{\mathbf{q}} \frac{V^2(\mathbf{q})}{N\bar{\Delta}(T)M\Omega_{\text{куб}}^2(\mathbf{q}, T)} \approx \sum_{\mathbf{q}} \frac{D(\mathbf{q}, T)T}{T - T_c(\mathbf{q})} \approx \frac{CT}{T - T_c}, \quad (10)$$

где, согласно данным [16], при $T = T_0$ $C = 4 \cdot 10^{-4}$ эв. Для низкосимметричной фазы последний член в (6) был опущен. Из рисунка видно, что теоретические кривые хорошо согласуются с экспериментальными. Член (10) обуславливает в парафазе нелинейное поведение $E_g(T)$ на относительно близком от T_0 расстоянии (сам по себе этот интервал довольно значителен). Небольшие отклонения от экспериментальных кривых в тетрагональной фазе вблизи T_0 и точки перехода в ромбическую фазу следует приписать действию последнего (неучтенного) члена в (6).

Мы оценили константу межзонного электрон-фононного взаимодействия $V(0)$, используя также экспериментальные

данные для BaTiO_3 [16] по зависимости $\Delta E_g(E)$ от электрического поля и формулу (9). Величина $V(0)$ оказалась равной $1,1 \text{ эв} \cdot \text{\AA}^{-1}$, что хорошо согласуется с приведенным выше значением ($1,2 \text{ эв} \cdot \text{\AA}^{-1}$), полученным на основе зависимости актуальной щели от температуры в отсутствие поля. Проведенная оценка показывает, что вклад, вносимый «акустической деформацией» в спонтанное ($E = 0$) изменение щели, и соответствующая перенормировка $V(0)$ действительно малы.

Щель, отвечающая направлению, перпендикулярному спонтанной поляризации, при $T = T_0$ также испытывает скачок, хотя и гораздо меньший ($\sim 0,01$ эв), и обнаруживает слабую температурную



Температурная зависимость запретной щели в BaTiO_3 .
 а — для коэффициента поглощения $\alpha = 3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$;
 б — для $\alpha = 20 \text{ см}^{-1}$.

Сплошные кривые — теория; штрихованные — эксперимент.

зависимость [16]. Такое поведение можно объяснить пьезоэлектрическим взаимодействием мягкой моды с продольными акустическими колебаниями [14], приводящим к деформации решетки вдоль оси a . Константы

электрон-фононного взаимодействия с продольными акустическими колебаниями, вообще говоря, не малы [15]. Естественно, что на величину измеряемой оптической щели в направлении оси a оказывает влияние изменение правил отбора. Для света, поляризованного вдоль оси a , разрешены переходы $\Delta_5 \leftrightarrow \Delta_1$ [9]. Однако это обстоятельство не является существенным, поскольку сама величина расщепления мала.

Таким образом, в схеме вибронной теории с единой точки зрения объясняются как возникновение сегнетоэлектрической неустойчивости (фазового перехода), так и температурная зависимость актуальной щели.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kristoffel N., Konsin P., Phys. stat. sol., **28**, 731 (1968).
2. Кристофель Н. Н., Консин П. И., Изв. АН СССР, Сер. физ., **53**, 187 (1969).
3. Консин П. И., Кристофель Н. Н., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **18**, 439 (1969).
4. Консин П. И., Кристофель Н. Н., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **20**, 37 (1971).
5. Кристофель Н. Н., Консин П. И., ФТТ, **13**, 2513 (1971).
6. Bersuiker I. V., Phys. Letters, **20**, 589 (1966).
7. Берсукер И. В., Вехтер Б. Г., Данильчук Г. С., Кременчугский Л. С., Музалевский А. А., Рафалович М. Л., ФТТ, **11**, 2452 (1969).
8. Shukla G., Sinha K., J. Phys. Chem. Sol., **27**, 1837 (1966).
9. Brews J. R., Phys. Rev. Lett., **18**, 662 (1967).
10. Kahn A. H., Leyendecker A. J., Phys. Rev., **135**, A1321 (1964).
11. Нокс Р., Теория экситонов, М., 1966.
12. Кенциг В., Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, М., 1968.
13. Manlief S. K., Fan H. Y., Phys. Rev. B, **6**, 185 (1972).
14. Dvořák V., Phys. Rev., **167**, 525 (1968).
15. Sham L. J., Ziman J. M., Solid State Phys., **15**, 223 (1963).
16. Wemple S. H., Phys. Rev. B, **2**, 2679 (1970).
17. Верховская К. А., Фридкин В. М., Изв. АН СССР, Сер. физ., **31**, 1151 (1967).
18. Cochran W., Adv. Phys., **9**, 387 (1960).

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
16/XI 1972

P. KONSIN, N. KRISTOFFEL

KEELATUD TSOONI LAIUSE SÖLTUVUS TEMPERATUURIST LAIA KEELATUD TSOONIGA SENJETELEKTRIKUTES

Senjettelektriliste faasiüleminekute vibroonsusteooriast lähtudes arvatati elektron-spektri keelatud tsooni laiuse sõltuvus temperatuurist BaTiO_3 tüüpi süsteemides. Sedastati, et see sõltuvus on oluliselt seotud tsoonidevahelise elektron-foononinteraktsiooniga. Vaadeldakse ka elektrivälja mõju keelatud tsoonile. Teooria parameetrid hinnati poolempiriliselt ning saadi hea kooskõla teooria ja eksperimendi vahel.

P. KONSIN, N. KRISTOFFEL

TEMPERATURE DEPENDENCE OF FORBIDDEN GAP IN BROAD GAP FERROELECTRICS

In the framework of the vibronic theory of phase transitions in broad gap ferroelectrics, the temperature dependence of the forbidden gap is calculated for cubic and tetragonal phases in crystals of the type BaTiO_3 . This dependence is essentially connected with the electron-phonon interaction active in the phase transition. The influence of external electric field on band gap is also considered. The parameters of the theory are estimated semiempirically for BaTiO_3 , and a good agreement between the theory and experiment is obtained.