

УДК 537.226

П. КОНСИИ

**ВЛИЯНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
НА ФОРМУ КРАЯ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ**

(Представил В. Хижняков)

Развита теория края оптического поглощения сегнетоэлектриков, которая учитывает линейное и квадратичное вибронные взаимодействия с сегнетоактивными оптическими колебаниями, а также взаимодействие электронов с акустическими и несегнетоактивными оптическими колебаниями. Полученная формула для коэффициента поглощения служит основой для выделения ширины запрещенной зоны в сегнетоэлектриках, где выполняется правило Урбаха. Данная теория позволяет однозначно сопоставить параметры края Урбаха с шириной запрещенной зоны.

В ряде классов сегнетоэлектриков (оксиды со структурой типа перовскита и сульфиды сурьмы и др.) край оптического поглощения подчиняется правилу Урбаха [1-4]. До сих пор не существует теории, позволяющей однозначно сопоставить параметры края Урбаха с шириной запрещенной зоны. В [5] на основании вибронной теории сегнетоэлектричества рассчитана температурная зависимость ширины запрещенной зоны E_g BaTiO_3 в удовлетворительном согласии с экспериментальными зависимостями $E_g(T)$ при различных значениях коэффициента поглощения μ [1]. При этом удалось выделить инвариантную часть E_g , независящую от μ и температурная зависимость которой определяется индуцирующим сегнетоэлектрические фазовые переходы типа смещения межзонным электрон-фононным взаимодействием. В [6] создана теория температурной зависимости ширины запрещенной зоны сегнетоэлектриков-полупроводников $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, определяемой электрон-фононными взаимодействиями.

Параметр наклона края поглощения сегнетоэлектриков типа BaTiO_3 и SbSI в [3-4] аппроксимируется формулой Мара [7-8], полученной для несегнетоэлектрических кристаллов на основе предположения о существовании локализованных экситонов в них. Однако применение этой формулы в данном случае проблематично, поскольку не доказано существование локализованных экситонов в сегнетоэлектриках. Кроме того, в [7-8] не учитывается, естественно, влияние структурных фазовых переходов на край поглощения.

В данной работе развита теория края оптического поглощения сегнетоэлектриков, основанная на электрон-фононных взаимодействиях.

Рассчитаем аналогично [5] ширину запрещенной зоны сегнетоэлектриков типа BaTiO_3 . При этом учтем линейное и квадратичное вибронные взаимодействия с сегнетоактивными оптическими колебаниями, а также взаимодействие электронов с акустическими и несегнетоактивными оптическими колебаниями. Тогда для тетрагональной фазы имеем

$$E_g^c(T) = \left\{ [\Delta + \delta(T) + D(2\varepsilon_{xx0} + \varepsilon_{zz0}) + N_0^{-1}(K_2 - K_1)y_0^2(T)]^2 + \right. \\ \left. + \frac{4V^2(0)}{N_0} y_0^2(T) \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

где (для случая диэлектрического заполнения зон)

$$\delta(T) = \frac{2}{N_0} \sum_{\mathbf{q}, j} \left\{ \sum_{\sigma=1,2} (-1)^\sigma \frac{2[V_{\sigma\sigma}^j(\mathbf{q})]^2 \Delta_{\sigma\sigma}(\mathbf{k}_0, \mathbf{q})}{[\Delta_{\sigma\sigma}(\mathbf{k}_0, \mathbf{q})]^2 - (\hbar\omega_{\mathbf{q}j})^2} + \right. \\ \left. + \frac{[V_{12}^j(\mathbf{q})]^2}{\Delta_{21}(\mathbf{k}_0, \mathbf{q})} \right\} \langle y_{\mathbf{q}j} y_{-\mathbf{q}j} \rangle, \quad (2)$$

$$\Delta_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}_0, \mathbf{q}) = \varepsilon_\sigma(\mathbf{k}_0) - \varepsilon_{\sigma'}(\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}), \quad (3)$$

$$\langle y_{\mathbf{q}j} y_{-\mathbf{q}j} \rangle = \frac{\hbar}{M_j \omega_{\mathbf{q}j}} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}j}}{2k_B T}. \quad (4)$$

Здесь предположено $\Delta_{21}(\mathbf{k}_0, \mathbf{q}) \gg \hbar\omega_{\mathbf{q}j}$ и введены следующие обозначения: Δ — затравочная ширина запрещенной зоны; $V_{\sigma\sigma'}^j$, K_σ и $D = D_2 - D_1$ — константы линейного (V) и квадратичного внутризонного (K) электрон-фононных взаимодействий и деформационного потенциала (D); y_0 — спонтанное искажение решетки; $\varepsilon_{\alpha\alpha 0}$ ($\alpha = x, y, z$) — компоненты спонтанных деформаций; ε_σ — затравочные энергетические спектры валентной зоны ($\sigma = 1$) и зоны проводимости ($\sigma = 2$); \mathbf{k}_0 — волновой вектор электронов в точках экстремумов зон (в BaTiO_3 $\mathbf{k}_0 = 0$); j — индекс колебательной ветви; $\omega_{\mathbf{q}j}$ — фононные частоты; \mathbf{q} — волновой вектор; M_j — массовый фактор; $V(0)$ — константа ведущего сегнетоэлектрический фазовый переход межзонного электрон-фононного взаимодействия; N_0 — число элементарных ячеек.

В парафазе ширина запрещенной зоны равна

$$E_g^n(T) = \Delta + \delta^n(T). \quad (5)$$

В [6, 5] показано, что зависимость $E_g^n(T)$ сегнетоэлектриков можно объяснить, используя аппроксимацию

$$\delta^n(T) = -\sigma_0(T) + \sigma_1^n(T). \quad (6)$$

Первый член в правой части (6) описывает обусловленный вибронами взаимодействиями регулярный вклад в E_g , т. е. не испытывающий аномалий при структурных фазовых переходах, второй член выражает вклад в E_g^n , связанный с межзонным электрон-фононным взаимодействием с сегнетоактивной колебательной ветвью. В сегнетоэлектриках типа BaTiO_3 $\sigma_1^n(T)$ описывает отклонение от прямолинейной температурной зависимости ширины запрещенной зоны в парафазе в окрестности фазового перехода.

Согласно [6, 5] и (2), $\sigma_0(T)$ и $\sigma_1^n(T)$ можно записать в виде

$$\sigma_0(T) = B \frac{\hbar\omega_0}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}, \quad (7)$$

$$\sigma_1^n(T) = C \frac{\hbar\omega_s^n}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega_s^n}{2k_B T}, \quad (8)$$

где

$$B = \left(\frac{\bar{V}_e^2}{E_2} - \frac{\bar{V}_m^2}{E_1} \right) (M_0 \omega_0^2)^{-1}, \quad C = \frac{\bar{V}^2}{E_3 M_s (\omega_s^n)^2}. \quad (9)$$

В (7)–(9) \bar{V}_B и \bar{V}_M — эффективные константы соответственно внутривибронного вибронного взаимодействия (\bar{V}_B) со всеми активными колебательными ветвями и межзонного электрон-фононного взаимодействия (\bar{V}_M) с акустическими и несегнетоактивными оптическими колебаниями; \bar{V} — усредненная по q константа ведущего фазовый переход межзонного электрон-фононного взаимодействия; $E_{1,2,3}$ — средние энергии $\bar{\Delta}_{\sigma\sigma'}$ (предполагается $\bar{\Delta}_{\sigma\sigma'} \gg \hbar\omega_{qj}$); ω_0 — эффективная частота колебаний, вибронное взаимодействие с которыми обуславливает регулярный вклад $\sigma_0(T)$ в E_g ; ω_s^n — усредненная по q частота мягких колебаний в парафазе; $M_{0,s}$ — соответствующие массовые факторы.

Разложим теперь выражение для ширины запрещенной зоны (1) в ряд по $y_0(T)$ (спонтанная поляризация $P_s = \frac{\bar{e}}{v\sqrt{N_0}} y_0(T)$, где \bar{e} — эффек-

тивный заряд, отвечающий сегнетоактивному колебанию, v — объем элементарной ячейки) и деформациям. Спонтанное искажение решетки $y_0(T)$ и деформации $\varepsilon_{\alpha\alpha 0}$ вычисляются путем минимизации свободной энергии, полученной на основе вибронной теории сегнетоэлектричества (см., напр., [9–11]). С удержанием членов до 4-го порядка* включительно в разложении (1) имеем

$$E_g^c = \Delta_0 + \delta_0, \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta_0 = & \Delta + D(2\varepsilon_{xx0}(T) + \varepsilon_{zz0}(T)) + N_0^{-1}(K_2 - K_1)y_0^2(T) + \\ & + \frac{2V^2(0)}{N_0\Delta} y_0^2(T) \left\{ 1 - \frac{V^2(0)}{N_0\Delta^2} y_0^2(T) - \frac{1}{\Delta} \times \right. \\ & \left. \times [D(2\varepsilon_{xx0}(T) + \varepsilon_{zz0}(T)) + N_0^{-1}(K_2 - K_1)y_0^2(T)] \right\}, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \delta_0 = & \left[1 - \frac{2V^2(0)}{N_0\Delta^2} y_0^2(T) \right] \delta^c(T) = s(T) \delta^c(T) = \\ & = s(T) (-\sigma_0(T) + \sigma_1^c(T)) \end{aligned} \quad (12)$$

с

$$\sigma_1^c(T) = \frac{\bar{V}^2 \hbar \omega_s}{2E_3 M_s (\omega_s^c)^2} \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega_s}{2k_B T}. \quad (13)$$

В (13) ω_s^c — усредненная по q частота мягких колебаний в сегнетофазе.

Формулы (1) и (10) записаны для случая, когда свет поляризован по оси спонтанной поляризации c (BaTiO_3). Для света, поляризованного по оси a , с учетом правил отбора можно записать аналогичную (10) формулу для оптической запрещенной щели E_g , но только коэффициенты перед $y_0(T)$ и $\varepsilon_{\alpha\alpha 0}(T)$ в (10) будут другими. Поскольку температурная зависимость E_g^c в этом случае аналогична зависимости $E_g^c(T)$, определяемой формулами (1) и (10), то мы ее здесь не приводим.

* Члены более высокого порядка вносят незначительный вклад в E_g .

Введем теперь эффективную нормальную координату ξ колебаний, вибронное взаимодействие ($\bar{V}_{v,m}$) с которыми обуславливает регулярный вклад $\sigma_0(T)$ в ширину запрещенной зоны. Тогда с учетом (5), (10) запишем коэффициент поглощения в полуклассическом приближении в виде

$$\mu^{n,c}(E) = \mu_0 \left[\frac{1}{2\pi \langle \xi^2 \rangle} \right]^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \left\{ E - \left[\Delta_0 + s(T) \sigma_1^{n,c}(T) - s(T) B \frac{M_0 \omega_0^2}{2} \frac{1}{\xi^2} \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \exp \left[- \frac{\xi^2}{2 \langle \xi^2 \rangle} \right]. \quad (14)$$

В (14) E — энергия фотона, μ_0 — нормировочный множитель. При $B > 0$ E_g^n увеличивается с понижением температуры. Такое поведение E_g наблюдается в оксидах со структурой типа перовскита и в других сегнетоэлектриках [1, 12]. Вычисляя интеграл в (14) аналогично [13], получаем для коэффициента поглощения следующее выражение (для света данной поляризации)

$$\mu^{n,c}(E) = \mu_0^{n,c} \exp \left\{ - \frac{[E_g^{n,c}(T) + s(T) \sigma_0(T) - E]}{2s(T) \sigma_0(T)} \right\}. \quad (15)$$

Согласно (5), величина $\sigma_0(T)$ может быть определена из температурной зависимости ширины запрещенной зоны в парафазе вдали от точки Кюри, где можно пренебречь вторым членом в (6). В (15) $E^*(T) = E_g^{n,c}(T) + s(T) \sigma_0(T)$ определяет собственно инвариантную часть запрещенной щели с температурно зависимым вкладом ведущего фазовый переход межзонного электрон-фононного взаимодействия**, содержащего как вклад от $y_0(T)$ в сегнетофазе, так и динамические вклады ($s\sigma_1^{n,c}$) соответственно в обеих фазах.

Скачок ширины запрещенной зоны при температуре фазового перехода равен

$$\Delta E_g(\mu) = E_g(\mu) - E_g(\mu) = \Delta_0(y_0(T_0), \varepsilon_{\alpha\alpha}(T_0)) - \Delta + + 2\sigma_0(T_0) \left(\ln \frac{\mu_0^n}{\mu} - s(T_0) \ln \frac{\mu_0^c}{\mu} \right) + s(T_0) \sigma_1^c(T_0) - \sigma_1^n(T_0). \quad (16)$$

Часто $\Delta E_g(\mu) > 0$ [12], но при определенных отношениях $\mu_0^{n,c}/\mu$ величина $\Delta E_g(\mu) \leq 0$. Кроме того, взаимодействие электронов с акустическими колебаниями может привести к $\Delta E_g(\mu) < 0$. Отметим, что интерес представляет сравнение E_g различных веществ, измеренных при одинаковых $\mu^{n,c}/\mu$ (ср. [4]). С учетом результатов [10] формула (15) может быть применима и к антисегнетоэлектрикам.

Необходимо подчеркнуть, что формула (15) служит основой для выделения ширины запрещенной зоны E_g в сегнетоэлектриках, где выполняется правило Урбаха. Данная теория позволяет однозначно сопоставить параметры края Урбаха с шириной запрещенной зоны $E_g(T)$.

Автор глубоко благодарен Н. Кристофелю за обсуждение результатов работы.

** Исчезающего в «обычном» кристалле.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Wemple, S. H.* Phys. Rev. B, 2, № 7, 2679—2689 (1970).
2. *Якубовский М. А., Заметин В. И., Рабкин Л. М., Фесенко Е. Г.* ФТТ, 22, вып. 8, 2472—2474 (1980).
3. *Заметин В. И., Якубовский М. А., Рабкин Л. М.* ФТТ, 24, вып. 1, 260—262 (1982).
4. *Заметин В. И., Якубовский М. А.* ФТТ, 25, вып. 1, 254—257 (1983); *Якубовский М. А.* Экспериментальное исследование влияния фазовых переходов на форму края оптического поглощения оксидов семейства перовскита. Канд. дис. Ростов-на Дону, 1985.
5. *Консин П., Кристофель Н.* Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., 22, № 2, 173—178 (1973).
6. *Консин П. И.* ФТТ, 24, вып. 5, 1321—1327 (1982).
7. *Mahr, H.* Phys. Rev., 132, № 5, 1880—1884 (1963).
8. *Kurik, M. V.* Phys. status solidi (a), 8, № 1, 9—41 (1971).
9. *Кристофель Н. Н., Консин П. И.* Успехи физ. наук, 120, вып. 3, 507—510 (1976).
10. *Konsin, P.* Phys. status solidi (b), 86, № 1, 57—66 (1978); *Ferroelectrics*, 45, 45—50 (1982).
11. *Консин П.* Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., 34, № 4, 380—387 (1985); 35, № 1, 71—76 (1986).
12. *Фридкин В. М.* Сегнетоэлектрики-полупроводники. М., «Наука», 1976.
13. *Тоузаша, Y.* Progr. Theor. Phys. (Kyoto), 22, 455—457 (1959).

*Институт физики
Академии наук Эстонской ССР*

*Поступила в редакцию
7/V1987*

P. KONSIN

SENJETTELEKTRILISTE FAASISIRETE MÖJU OPTILISE NEELDUMISE ÄÄRE KUJULE

On arendatud senjettelektrikute optilise neeldumise ääre teooriat. Seejuures on võetud arvesse lineaarne ja ruuduline vibroonne interaktsioon senjettelektriliste optiliste võnkumistega ja elektronide interaktsioon akustiliste ja mittesenjettelektriliste optiliste võnkumistega. Neeldumiskoeffitsiendi jaoks saadud valem on alus keelutsooni laiuse väljaeraldamiseks senjettelektrikutes, kus kehtib Urbachi reegel. Käsitlevat teooria võimaldab üheselt seada vastavusse Urbachi ääre parameetrid keelutsooniga.

P. KONSIN

INFLUENCE OF FERROELECTRIC PHASE TRANSITIONS ON THE SHAPE OF OPTICAL ABSORPTION EDGE

A theory of the optical absorption edge of ferroelectrics has been developed. Thereby linear and quadratic vibronic interaction with ferroelectric optical vibrations and the interaction of electrons with acoustical and nonferroelectric optical vibrations have been taken into account. The obtained formula for the absorption coefficient serves as the basis for the separation of the forbidden gap in the ferroelectrics where the Urbach rule is fulfilled. The developed theory allows the Urbach edge parameters to be uniquely put in accordance with the forbidden gap.