EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVI KÖIDE
FÜÜSIKA * MATEMAATIKA. 1967, NR. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVI
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1967, № 4

https://doi.org/10.3176/phys.math.1967.4.04

Н. КРИСТОФЕЛЬ, П. КОНСИН

О ВОЗМОЖНОСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СВЯЗИ С ЭЛЕКТРОН-ФОНОННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Несмотря на значительный успех феноменологической теории сегнетоэлектриков (см., например, [1–3]), более глубокие — микроскопические — причины перехода кристаллов в состояния со спонтанной поляризацией остаются в значительной степени не раскрытыми. Согласно теории Гинзбурга—Андерсона—Кохрана [1, 4, 5], переходу в сегнетоэлектрическое состояние должно сопутствовать обращение в ноль частоты определенных предельных оптических колебаний с понижением температуры до точки Кюри. Подобное спадание частоты с температурой было экспериментально обнаружено для ряда систем [6–10]. Следовательно, в сегнетоэлектрическом переходе существенно участвует фононная подсистема.

В работах [11, 12] было показано, что при определенных условиях в совершенных кристаллах в результате электронно-колебательного взаимодействия может иметь место аналог эффекта Яна—Теллера [13]. Следствием его является переход (2-го рода) кристалла в низкосимметричную конфигурацию. В [11, 12] указано на возможное объяснение сегнетоэлектрических свойств как результата эффекта Яна—Теллера.

Однако для вырожденных электронных состояний, на которых имеет место эффект Яна—Теллера, активны, вообще говоря, только четные колебания [11]. В кристаллах, обладающих центром инверсии, для возникновения состояния со спонтанной поляризацией необходимо искажение решетки по предельному ** колебанию нечетной симметрии.

Более вероятным механизмом искажения решетки с возникновением статического момента является псевдоэффект Яна—Теллера, заключающийся в смешивании двух близких электронных зон противоположной четности нечетными колебаниями *** [17–19]. В работах [18–19] было показано, что в кристаллах типа $BaTiO_3$ подобные уровни действительно имеются и указанный механизм может обеспечить искажение решетки, необходимое для сегнетоэлектрического перехода.

В настоящей работе на очень простой модели, преследуя цель качественного рассмотрения вопроса, будет показано, что электрон-фононное взаимодействие, заключающееся в смешивании двух близких электронных зон, приводит к свойствам системы, характерным для сегнетоэлектриков.

Близкие по общему смыслу механизмы привлекались при рассмотрении фазовых переходов в системах типа V_3Si [23] и полуметаллах [24]. Имеется также некоторая аналогия с несимметричным искажением решетки около примесных центров типа KCl-Li, где сильное ослабление короткодействующих сил между примесью и окружением приводит к нестабильности решетки по F_{1u}-колебаниям и к возможности выхода примеси из узла решетки с возникновением локального статического электрического момента [25].

---

* Для примесных центров этот эффект хорошо изучен, см., например, [14–16].

** В кристаллах, не обладающих оптическими ветвями колебаний, эффект невозможен.

*** Аналогичный механизм известен для примесных центров [20–22].

Пусть мы имеем в ионном кристалле две электронные зоны, разделенные энергетическим интервалом ε и настолько узкие, что дисперсией в них можно пренебречь. При $T=0$ нижнюю зону считаем полностью заполненной N-электронами (N — порядка числа элементарных ячеек кристалла), а верхнюю пустой, т. е. рассматривается система типа собственного ионного полупроводника. Зоны будем считать невырожденными. Они могут смешиваться предельным оптическим колебанием кристалла подходящей симметрии, если ввести электронно-колебательное взаимодействие, линейное по координате этого колебания $\frac{\partial H}{\partial y}\Big|_0 y$, где H — гамильтониан кристалла. Если кристалл обладает центром инверсии, предполагаем, что электронные зоны имеют противоположную четность и, следовательно, y — колебание нечетное. Предположение о невырожденности зон не является для наших целей существенным. Если зоны вырождены, то смешиваться они будут вырожденными колебаниями. Это приводит к возможности низкосимметричных искажений решетки разных симметрий, неэквивалентных энергетически (т. е. с изменением температуры кристалл может перейти несколько низкосимметричных фаз, как это наблюдается, например, в $BaTiO_3$). Сами эти низкосимметричные конфигурации легко определить, например, так, как это сделано для F_{1u}-колебаний при кубической симметрии в работах [5, 19, 25].

В принятой нами модели матричные элементы электронно-колебательного взаимодействия одноэлектронных состояний зон 1 и 2 имеют вид

$$V_{12}^{\vec{k}\vec{k}'} y_{\mu\vec{q}} = \delta_{\vec{k}\,\vec{k}'}^{\rightarrow\rightarrow} \delta_{\vec{q}\,0}^{\rightarrow} Vy, \tag{1}$$

причем $V \sim N^{-1/2}\mathcal{O}$. Одноэлектронные энергии (E_i) с учетом смешивания определяются из секулярного уравнения, имеющего структуру

$$N\left\{\begin{array}{cc:cc} -E & & Vy & \\ & \ddots & & \ddots \\ & -E & & Vy \\ \hdashline Vy & & \varepsilon-E & \\ & \ddots & & \ddots \\ & Vy & & \varepsilon-E \end{array}\right| = 0. \tag{2}$$

Из (2) находим следующие N-кратно вырожденные уровни для двух зон:

$$\left\{\begin{array}{l} E_1 = \frac{\varepsilon}{2} - \sqrt{\frac{\varepsilon^2}{4} + V^2 y^2} \\ E_2 = \frac{\varepsilon}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon^2}{4} + V^2 y^2} \end{array}\right. . \tag{3}$$

Прибавляя к (3) упругую энергию рассматриваемого колебания на один электрон в виде $\frac{1}{2N} M\omega^2 y^2$, находим, что чисто электронная энергия для первой зоны теперь равна

$$E_{1\min} = \frac{\varepsilon}{2} - \frac{\mathcal{O}^2}{2M\omega^2} - \frac{M\omega^2\varepsilon^2}{8\mathcal{O}^2}, \tag{4}$$

чему соответствует

$$y^2 = N\left(\frac{\mathcal{O}^2}{M^2\omega^4} - \frac{\varepsilon^2}{4\mathcal{O}^2}\right), \tag{5}$$

а значение $E_{2\min} = \varepsilon$ при $y = 0$.

Полная энергия N-электронов кристалла при температуре T в зависимости от колебательной координаты дана выражением

$$E = n_1E_1 + n_2E_2 + \tfrac{1}{2}M\omega^2y^2, \tag{6}$$

где числа заполнения зон $(n_1 + n_2 = N)$

$$\begin{cases} n_1 = Nf_1 = N(e^{-\frac{W}{\kappa T}} + 1)^{-1} \\ n_2 = Nf_2 = N(e^{+\frac{W}{\kappa T}} + 1)^{-1}, \end{cases} \tag{7}$$

а

$$W = \frac{1}{4}\left(\varepsilon + \frac{\mathcal{O}^2}{M\omega^2} + \frac{M\omega^2\varepsilon^2}{4\mathcal{O}^2}\right). \tag{8}$$

Анализ выражения (6), определяющего существенную для нас часть свободной энергии кристалла (фактически сечение адиабатического потенциала по активному колебанию), позволяет установить наличие сегнетоэлектрических свойств у данной модели. Минимизация (6) по y дает, что при соблюдении необходимого условия

$$\frac{M\omega^2}{2} \leqslant \frac{\mathcal{O}^2}{\varepsilon} \tag{9}$$

кристалл оказывается искаженным, поскольку равновесная конфигурация ядер его отвечает значениям

$$y_0^2 = N\left\{\frac{(f_1 - f_2)^2\mathcal{O}^2}{M^2\omega^4} - \frac{\varepsilon^2}{4\mathcal{O}^2}\right\}. \tag{10}$$

Имеются две эквивалентные низкосимметричные конфигурации с энергией

$$E(y_0) = N\left\{\frac{\varepsilon}{2} - \frac{(f_1 - f_2)^2\mathcal{O}^2}{2M\omega^2} - \frac{M\omega^2\varepsilon^2}{8\mathcal{O}^2}\right\}. \tag{11}$$

Согласно (10) смещение равновесного значения нормальной координаты пропорционально $\sqrt{N}$. Этому соответствуют конечные смещения равновесных положений ионов (см. [11]). Поскольку y — предельное колебание, искажение решетки будет заключаться в смещении подрешеток из различных ионов как целых друг относительно друга *. Следовательно, состоянию с $y_0 \neq 0$ отвечает спонтанная поляризация кристалла. Последняя имеется, в общем, только тогда, когда заполнение минимумов при $\pm y_0$ неодинаково, о чем будет сказано ниже.

Из (10) с учетом (7) следует, что значение (5) отвечает низкосимметричному искажению решетки при $T = 0$. С ростом температуры ве-

* По-видимому, этот результат должен сохраняться в общем случае [11]. Сильное рассеяние электронов активным предельным колебанием при $T > T_c$ обнаружено экспериментально [28].

личина искажения уменьшается и обращается в ноль при выполнении условия

$$\frac{2\mathcal{O}^2}{M\varepsilon}(f_2-f_1)+\omega^2=0. \tag{12}$$

При температуре $T=T_c$, определяемой (12), происходит фазовый переход второго рода между сегнетоэлектрическим и параэлектрическим состояниями. Условие (9) означает возможность сегнетоэлектрической фазы при $T=0$ и необходимо для существования сегнетоэлектрической фазы. Уменьшение y_0 с температурой является следствием теплового возбуждения электронов в верхнюю зону, где $y_0=0$.

По-видимому, отсюда следует, что системы рассматриваемого типа должны в известной степени обладать полупроводниковыми свойствами. Последние для ряда сегнетоэлектриков, действительно, обнаружены [26, 27]. Однако величина проводимости подлежит здесь специальному исследованию. Она может оказаться существенно меньшей, чем можно было бы ожидать из значений f_2 около T_c.

Из (6) можно также легко вычислить частоту (Ω) активных оптических колебаний в высокосимметричной и низкосимметричной (вокруг нового минимума) фазах

$$\left(\frac{\Omega_{в.с}}{\omega}\right)^2=\frac{2\mathcal{O}^2}{M\omega^2\varepsilon}(f_2-f_1)+1 \tag{13}$$

$$\left(\frac{\Omega_{н.с}}{\omega}\right)^2=1-\left(\frac{M\omega^2\varepsilon}{2\mathcal{O}^2(f_1-f_2)}\right)^2. \tag{14}$$

Из (13) видно, что учет смешивания электронных зон приводит к зависящей от температуры перенормировке частоты активного колебания. $\Omega_{в.с}$ уменьшается от своего высокотемпературного предела ω с понижением температуры и обращается в ноль в точке фазового перехода* T_c. Ниже точки T_c имеем частоту $\Omega_{н.с}$, которая начинает расти с дальнейшим понижением T, достигая значения $\Omega^2_{н.с}=\omega^2\left[1-\left(\frac{M\omega^2\varepsilon}{2\mathcal{O}^2}\right)^2\right]$ при $T=0$.

Раскладывая вблизи точки T_c (13) в ряд по степеням $(T-T_c)$ и (14) по степеням (T_c-T) и, ограничившись здесь линейными членами, находим

$$\left(\frac{\Omega_{н.с}}{\Omega_{в.с}}\right)^2=2 \qquad \text{около } T=T_c. \tag{15}$$

Соотношение (15) служит основой так наз. «закона двойки», который наблюдается для зависимостей обратных значений диэлектрических постоянных от температуры выше и ниже точки Кюри.

Область стабильности сегнетоэлектрической фазы определяется условием $y_0^2\geqslant 0$, что эквивалентно

$$kT\leqslant\frac{1}{4}\left(\varepsilon+\frac{\mathcal{O}^2}{M\omega^2}+\frac{M\omega^2\varepsilon^2}{4\mathcal{O}^2}\right)\left[\ln\frac{2\mathcal{O}^2+M\omega^2\varepsilon}{2\mathcal{O}^2-M\omega^2\varepsilon}\right]^{-1}. \tag{16}$$

Знак равенства в (16) определяет температуру Кюри T_c и отвечает (12).

* Как известно [5], условие $\Omega_{в.с}=0$ равноценно возникновению поляризационной катастрофы.

Чем более сильное электрон-фононное взаимодействие имеется, тем выше T_c и тем больше область существования сегнетоэлектрической фазы.

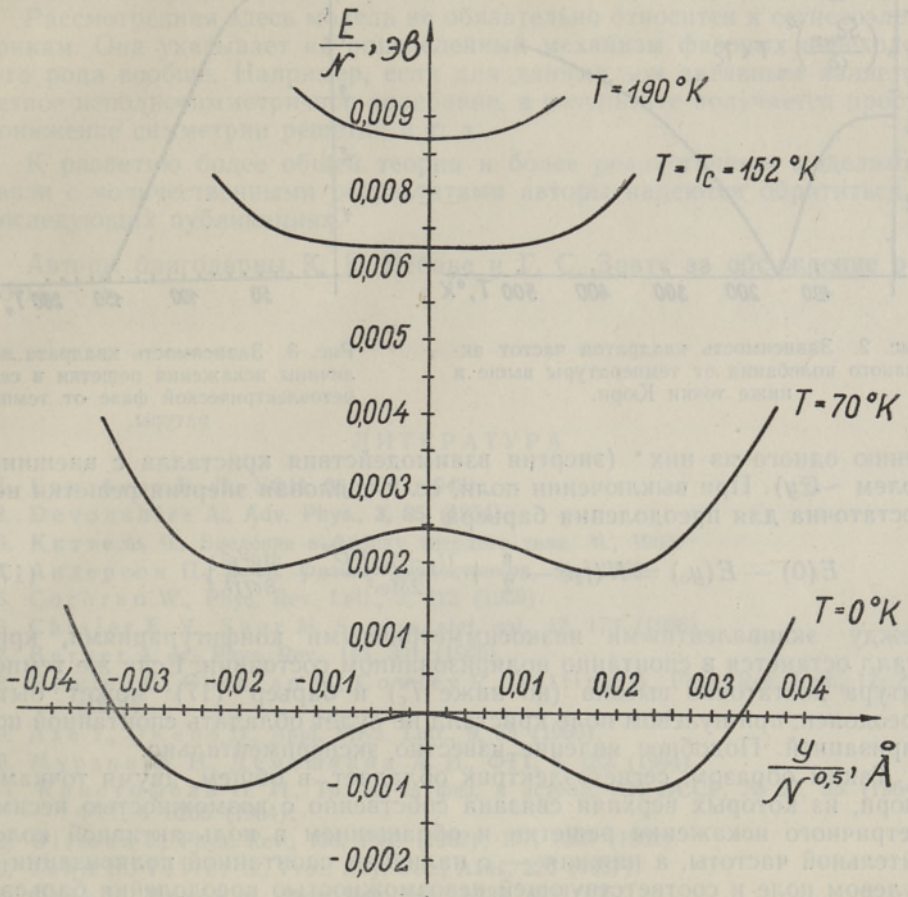

Рис. 1. Зависимость свободной энергии кристалла (адиабатического потенциала) от активной несимметричной колебательной координаты при различных температурах.

На рис. 1, 2 и 3 для значений параметров $\varepsilon = 0{,}05$ *эв*, $\frac{M\omega^2}{2} = 15$ *эв/Å*^{2}, $\mathcal{O} = 1$ *эв/Å* в целях иллюстрации приведены соответственно зависимости $E(y)$, частот активных колебаний и квадрата величины несимметричного искажения решетки от температуры (при принятых значениях параметров $T_c = 152°$ K они соответствуют по порядку ситуации примесного центра в ионном кристалле [15]).

Найденные зависимости свободной энергии кристалла от координаты активного несимметричного колебания и температуры отвечают зависимостям, фигурирующим в феноменологических теориях, и могут служить основой объяснения сегнетоэлектрических свойств.

Как уже отмечалось, для обнаружения сегнетоэлектрических свойств кристалла при $T < T_c$ необходимо еще неравновероятное нахождение системы в двух минимумах $E(\pm y_0)$. Последнее может быть вызвано приложенным к кристаллу внешним электрическим полем, которое делает минимумы неравноценными по энергии, либо даже приводит к исчезно-

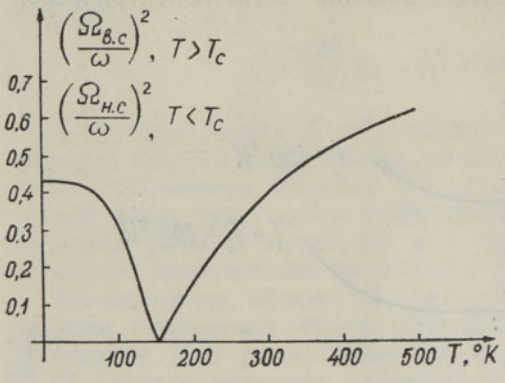

Рис. 2. Зависимость квадратов частот активного колебания от температуры выше и ниже точки Кюри.

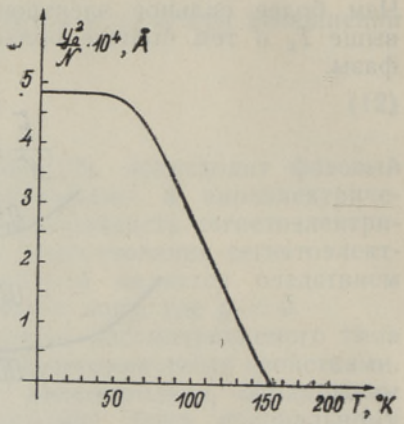

Рис. 3. Зависимость квадрата величины искажения решетки в сегнетоэлектрической фазе от температуры.

вению одного из них* (энергия взаимодействия кристалла с внешним полем $\sim(\mathcal{E}y)$. При выключении поля, если тепловая энергия решетки недостаточна для преодоления барьера

$$E(0) - E(y_0) = N\left(f_2\varepsilon - \frac{\varepsilon}{2} + \frac{(f_1 - f_2)^2\mathcal{V}^2}{2M\omega^2} + \frac{M\omega^2\varepsilon^2}{8\mathcal{V}^2}\right) \qquad (17)$$

между эквивалентными низкосимметричными конфигурациями, кристалл останется в спонтанно поляризованном состоянии. Если же температура достаточно высока (но ниже T_c) и барьер (17) может быть преодолен, при нулевом поле кристалл не будет обладать спонтанной поляризацией. Подобное явление известно экспериментально.

Таким образом, сегнетоэлектрик обладает, в общем, двумя точками Кюри, из которых верхняя связана собственно с возможностью несимметричного искажения решетки и обращением в ноль активной колебательной частоты, а нижняя — с наличием спонтанной поляризации в нулевом поле и соответствующей невозможностью преодоления барьера между ориентационно вырожденными низкосимметричными конфигурациями.

Вследствие обращения в ноль активной частоты следует также учитывать ангармонизм колебания y, т. е. наличие членов более высоких порядков по y в $E(y)$. Например, первый из ангармонических членов вида** Ay^4 может, в принципе, привести к ситуации, где вместо фазового перехода 2-го рода будем иметь переход 1-го рода, близкий к переходу 2-го рода и другим известным тонкостям перехода около точки Кюри, аналогично обычной феноменологической теории [3]. Наряду с этим учету подлежат, вообще говоря, электрон-фононные поправки и более высоких порядков, хотя сам эффект получается уже в нижайшем порядке.

В итоге рассмотрение нашей исключительно простой модели позволяет качественно получить важнейшие свойства сегнетоэлектриков. Нам

* Рост поляризации кристалла с приложенным полем при первоначальном равновероятном распределении электронов по минимумам отвечает прохождению «девственной» кривой на петле гистерезиса.

** Из соображений симметрии необоснованно использование кубического члена в [18], где, правда, и сам путь рассмотрения фазового перехода представляется нам неплодотворным.

думается, что возможную роль электрон-фононного взаимодействия для сегнетоэлектрических фазовых переходов при механизме «смещения» можно считать продемонстрированной.

Рассмотренная здесь модель не обязательно относится к сегнетоэлектрикам. Она указывает на определенный механизм фазовых переходов 2-го рода вообще. Например, если для данных зон активным является четное неполносимметричное колебание, в результате получается просто понижение симметрии решетки и т. д.

К развитию более общей теории и более реалистичным моделям в связи с количественными результатами авторы надеются обратиться в последующих публикациях.

Авторы благодарны К. К. Ребане и Г. С. Завту за обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург В. Л., УФН, **38**, 490 (1949).
2. Devonshire A., Adv. Phys., **3**, 85 (1954).
3. Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, М., 1963.
4. Андерсон П., В сб. Физика диэлектриков, М., 1960.
5. Cochran W., Phys. Rev. Lett., **3**, 412 (1959).
6. Chisler E. V., Shur M. S., phys. stat. sol., **17**, 173 (1966).
7. Barker A. Jr., Phys. Rev., **145**, 391 (1966).
8. Pawley G., Cochran W., Cowley R., Dolling G., Phys. Rev. Lett., **17**, 753 (1966).
9. Axe Y., O'Kane D., Appl. Phys. Lett., **9**, 58 (1966).
10. Мурзин В. Н., Демешкина А. И., ФТТ, **6**, 182 (1964).
11. Кристофель Н. Н., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, № 27, 85 (1964); ФТТ, **6**, 3266 (1964).
12. Birman J., Phys. Rev., **125**, 1959 (1962); **127**, 1093 (1962).
13. Jahn H., Teller E., Proc. Roy. Soc., **A161**, 220 (1937).
14. Öpik U., Pryce M., Proc. Roy. Soc., **A238**, 423 (1957).
15. Кристофель Н. Н., Опт. и спектр., **9**, 615 (1960).
16. Бир Г. Л., ЖЭТФ, **51**, 556 (1966).
17. Кристофель Н. Н., Докт. диссертация, Тарту, 1966.
18. Sinha K., Sinha A., Indian J. Pure Appl. Phys., **2**, 91 (1964).
19. Bersuker I. B., Phys. Lett., **20**, 589 (1966).
20. Киселев А. А., Доклад на VII совещании по теории полупроводников, Тарту, 1966.
21. Кристофель Н. Н., Опт. и спектр., 1967 (в печати).
22. Bron W., Wagner M., Phys. Rev., **145**, 689 (1966).
23. Labbe J., Friedel J., J. de Phys., **27**, 153; 303 (1966).
24. Копаев Ю. В., ФТТ, **9**, 2633 (1966).
25. Кристофель Н. Н., Завт Г. С., ФТТ, **9**, 1572 (1967).
26. Frederikse H., Thurber W., Hosler W., Phys. Rev., **134**, A442 (1964).
27. Nitsche R., Roetschi H., Wild P., Appl. Phys. Lett., **4**, 210 (1964).
28. Wemple S., Jayaraman A., DiDomenico M. Jr., Phys. Rev. Lett., **17**, 142 (1966).

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
2/III 1967

N. KRISTOFFEL, P. KONSIN

SEGNETOELEKTRILISTE FAASIÜLEMINEKUTE VÕIMALIKKUSEST SEOSES ELEKTRON-FOONON INTERAKTSIOONIGA

On näidatud, et lihtne, kahe lähedase optilise piirvõnkumise poolt lineaarses lähenduses segunevate elektrontsoonidega (pseudo Jahni-Telleri efekt) dielektriku mudel annab kristalli vabaenergia sõltuvuse võnkekoordinaadist ja temperatuurist, taolise, nagu eeldatakse fenomenoloogilises teoorias, ja kvalitatiivse seletuse põhilistele segnetoelektrilisse faasi ülemineku omadustele. On leitud aktiivse võnkumise sageduse olenevus temperatuurist ülal- ja allpool Curie' punkti ning kristalli madalasümmeetrilise moonutuse suuruse sõltuvus temperatuurist. On saadud ülemineku vajalik kriteerium ja Curie' temperatuur. Orientatsiooniliselt kõdunud madalasümmeetriliste konfiguratsioonide vahelise barjääri soojusliku ületamise võimalus tingib üldiselt teise madalama Curie' punkti olemasolu, millest ülalpool kristall ei ole nulliga võrdses väljas polariseerunud. Märgitakse anharmooniliste liikmete mõju. «Nihke»-mehhanismi korral on elektron-foonon interaktsioon tõenäoliselt segnetoelektrilise ülemineku jaoks otsustava tähtsusega. Esitatud mudel on teatud teist liiki faasidevaheliste üleminekute aluseks üldse.

N. KRISTOFFEL, P. KONSIN

ON THE POSSIBILITY OF FERROELECTRICAL PHASE TRANSITIONS IN CONNECTION WITH ELECTRON-PHONON INTERACTION

It is shown that a simple model of the dielectric crystal with two close electron bands mixed in the linear approximation by the cut-off optical vibration of the ions (pseudo Jahn-Teller effect) gives rise to the dependence of the free energy of the crystal on the coordinate of this vibration and on the temperature supposed in the phenomenological theory and explains the main features of ferroelectric transitions. The dependence of the frequency of the active vibration under and above the Curie point on the temperature and the magnitude of the unsymmetrical distortion of the crystal is obtained. The necessary criteria for the transition and the Curie temperature are also determined. The possibility of thermal transition between orientationally degenerated low-symmetry configurations may give rise to another (lower) Curie point, above which the polarization in the zero field is absent. The influence of anharmonic terms is mentioned. The vibronic interaction probably plays a fundamental role for the "displacement mechanism" of ferroelectric transition. The model given represents in general the principles of certain second-kind phase transitions.