

П. КОНСИН, Н. КРИСТОФЕЛЬ

ВИБРОННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ КРИСТАЛЛОВ С УЧЕТОМ ВЫРОЖДЕННОСТИ УЧАСТВУЮЩИХ ЗОН И КОЛЕБАНИЙ

Исследованы особенности вибронных фазовых переходов в модели работ [1, 2] при вырожденности активных колебательных мод и электронных состояний. Главными физическими эффектами являются принципиальная возможность последовательного существования нескольких несимметричных фаз и расщепление частот активной моды в низкосимметричной фазе (фазах).

В работах [1-3] рассмотрена термодинамика фазовых переходов типа смещения, вызываемых смешиванием двух близких невырожденных электронных зон так называемой мягкой оптической ветвью колебаний. В данной работе наша модель обобщается на случай вырожденных электронных зон, смешиваемых вырожденным колебанием. Оказывается, что главными физическими эффектами от учета этого обстоятельства являются возможность существования нескольких (а не одной) низкосимметричных фаз с различной симметрией и расщепление частот активных мягких колебаний в низкосимметричных фазах. На основании теоретического исследования адиабатического потенциала сегнетоэлектриков при $T=0$ авторы [4, 5] также указывают на существование нескольких низкосимметричных фаз. Однако, как мы увидим ниже, действительное положение вещей является более сложным, чем можно было ожидать на основании [4, 5].

Изучим сначала случай двухатомной решетки типа NaCl. Такой структурой обладает в параэлектрической фазе ряд узкощельных сегнетоэлектриков, например GeTe [6, 7]. Рассчитаем возмущенный электронный спектр, возникающий вследствие смешивания предельными оптическими колебаниями симметрии F_{1u} двух электронных зон симметрии Δ_1 (межзонное электрон-фононное взаимодействие). Эти две зоны (нумеруемые $\gamma=1,2$) считаем разделенными энергетическим зазором Δ по каждой координатной оси \mathbf{k} -пространства. В точке $\mathbf{k}=0$ обе зоны имеют симметрию F_{1u} . Нижнюю зону считаем при $T=0$ заполненной, а верхнюю — пустой. Выбор такой модели основан на результатах [5].

Генетически существование двух зон симметрии Δ_1 связано с внешними p -электронами атомов двух подрешеток. Соответствующие волновые функции выберем в виде блоховских сумм

$$\Psi_{1\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \varphi_{1\alpha} e^{i\mathbf{k}\alpha \cdot \mathbf{a}_n},$$

$$\Psi_{2\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m \varphi_{2\alpha} e^{i\mathbf{k}\alpha \cdot (\mathbf{a}_m + \mathbf{a})}.$$
(1)

Здесь $\varphi_{1\alpha}$ и $\varphi_{2\alpha}$ — p -функции атомного типа, 1 и 2 нумеруют две решетки Бравэ, a_n — вектор решетки, N — число элементарных ячеек, $\alpha = x, y, z$. Законы дисперсии в невозмущенных зонах обозначим через $\varepsilon_{1\alpha}(\mathbf{k})$ и $\varepsilon_{2\alpha}(\mathbf{k})$.

Введем линейное по нормальным координатам y_β активной сегнето-электрической оптической моды ($\beta = 1, 2, 3$) электрон-фононное взаимодействие

$$V = \langle \Psi_{\gamma\alpha} | \mathcal{U} | \Psi_{\gamma'\alpha'} \rangle,$$

$$\mathcal{U} = \sum_{\beta} \frac{\partial H_e}{\partial y_{\beta}|_0} y_{\beta}, \quad (2)$$

где H_e — электронный гамильтониан. Колебания y_β отвечают смещению подрешеток кристалла относительно друг друга по осям типа [100].

Секулярное уравнение, определяющее перенормированный ($\bar{\varepsilon}$) электрон-фононным взаимодействием энергетический спектр электронов, имеет следующий вид: (строки и столбцы нумеруются в порядке $1x, 1y, 1z, 2x, 2y, 2z$)

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_{1x} - \bar{\varepsilon} & 0 & 0 & iy_1 C \sin k_x a_x & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{1y} - \bar{\varepsilon} & 0 & 0 & iy_2 C \sin k_y a_y & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{1z} - \bar{\varepsilon} & 0 & 0 & iy_3 C \sin k_z a_z \\ -iy_1 C \sin k_x a_x & 0 & 0 & \varepsilon_{2x} - \bar{\varepsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -iy_2 C \sin k_y a_y & 0 & 0 & \varepsilon_{2y} - \bar{\varepsilon} & 0 \\ 0 & 0 & -iy_3 C \sin k_z a_z & 0 & 0 & \varepsilon_{2z} - \bar{\varepsilon} \end{vmatrix} = 0, \quad (3)$$

где

$$C = \sqrt{N} \langle \Psi_{1\alpha} | \mathcal{U} | \Psi_{2\alpha} \rangle \quad (4)$$

— матричный элемент, отвечающий, по-видимому, наиболее сильному электрон-фононному взаимодействию в системе σ -типа.

Из (3) следует

$$\bar{\varepsilon}_{1,2} = \frac{\varepsilon_{1x} + \varepsilon_{2x}}{2} \mp \left\{ \left(\frac{\varepsilon_{2x} - \varepsilon_{1x}}{2} \right)^2 + \frac{C^2}{N} y_1^2 \sin^2 k_x a_x \right\}^{\frac{1}{2}},$$

$$\bar{\varepsilon}_{3,4} = \frac{\varepsilon_{1y} + \varepsilon_{2y}}{2} \mp \left\{ \left(\frac{\varepsilon_{2y} - \varepsilon_{1y}}{2} \right)^2 + \frac{C^2}{N} y_2^2 \sin^2 k_y a_y \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

$$\bar{\varepsilon}_{5,6} = \frac{\varepsilon_{1z} + \varepsilon_{2z}}{2} \mp \left\{ \left(\frac{\varepsilon_{2z} - \varepsilon_{1z}}{2} \right)^2 + \frac{C^2}{N} y_3^2 \sin^2 k_z a_z \right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Введем величину средней щели $\varepsilon_{2\alpha} - \varepsilon_{1\alpha} = \bar{\Delta}$ и, выбрав $\varepsilon_{1\alpha}(k_{\text{экстр}}) = 0$, напомним $\varepsilon_{1\alpha} + \varepsilon_{2\alpha} = \Delta$, что оправдано в случае близких эффективных масс электронов и дырок и близости экстремумов валентной зоны и зоны проводимости в \mathbf{k} -пространстве. Ради последовательности надо усреднить также члены электрон-фононного взаимодействия в (5) на актуальном участке взаимодействия в \mathbf{k} -пространстве, определяющем Δ . Эти процедуры существенно упрощают теорию, позволяя добиться аналитических результатов. В дальнейшем мы предполагаем величину C измененной на результат указанного усреднения.

Теперь, аналогично [1], нетрудно написать выражение для свободной энергии системы в зависимости от актуальных колебаний; при этом химический потенциал равняется $\Delta/2$. Имеем

$$F(y_\beta) = -Nk_B T \sum_{\beta=1}^3 \ln \left\{ \left[1 + \exp \left(-\frac{1}{k_B T} \left[\frac{\bar{\Delta}^2}{4} + \frac{C^2}{N} y_\beta^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right) \right] \times \right. \\ \left. \times \left[1 + \exp \left(\frac{1}{k_B T} \left[\frac{\bar{\Delta}^2}{4} + \frac{C^2}{N} y_\beta^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right) \right] \right\} + \frac{M\omega^2}{2} \sum_{\beta=1}^3 y_\beta^2, \quad (6)$$

где ω — частота актуальных колебаний при отсутствии вибронного взаимодействия (высокотемпературный предел в симметричной фазе).

Равновесные значения координат актуальных колебаний при температуре T определяются из условия

$$\frac{\partial F}{\partial y_\beta} \Big|_{y_\beta} = 0. \quad (7)$$

Отсюда получаем, отбрасывая решение $y_{\beta 0}^2 = 0$, отвечающее минимуму F в параэлектрической фазе,

$$6 \text{ конфигураций типа } y_{10}^2 = y_0^2(T), \quad y_{20} = y_{30} = 0, \quad (8)$$

$$12 \text{ конфигураций типа } y_{10}^2 = y_{20}^2 = y_0^2(T), \quad y_{30} = 0, \quad (9)$$

$$8 \text{ конфигураций типа } y_{10}^2 = y_{20}^2 = y_{30}^2 = y_0^2(T). \quad (10)$$

Здесь

$$y_0^2(T) = \frac{[f_2(y_0) - f_1(y_0)]^2 C^2}{M^2 \omega^4} - \frac{\bar{\Delta}^2}{4C^2}, \quad (11)$$

причем

$$f_{2,1}(y_0) = \left\{ \exp \left[\pm \frac{1}{k_B T} \sqrt{\frac{\bar{\Delta}^2}{4} + \frac{C^2}{N} y_0^2} \right] + 1 \right\}^{-1}. \quad (12)$$

Температурная область существования поляризованного состояния кристалла определяется условием

$$y_0^2(T) \geq 0, \quad (13)$$

где знак равенства отвечает температуре Кюри:

$$k_B T_C = \frac{\bar{\Delta}}{2} \left[\ln \frac{2C^2 + M\omega^2 \bar{\Delta}}{2C^2 - M\omega^2 \bar{\Delta}} \right]^{-1}. \quad (14)$$

Решения (8—10) отвечают искажению решетки соответственно по осям [100], [110] и [111]. Однако можно убедиться, что минимум F обеспечивает только (10), в то время как (8) и (9) отвечают седловым точкам, независимо от $T \leq T_C$. Поэтому на первый взгляд должна реализоваться только одна низкосимметричная фаза тригональной симметрии, отвечающая (10). Действительно, согласно [6] для GeTe только одна такая фаза и наблюдается.

Однако, основываясь на известном существовании нескольких низкосимметричных фаз у ряда сегнетоэлектриков, интересно изучить возможность стабилизации решетки и в конфигурациях типа (8), (9), а также взаимные переходы между ними. Очевидным поводом к тому мог бы послужить неучтенный до сих пор «собственный» ангармонизм активных колебаний y_β . Разложим $F(y_\beta)$ в ряд около $y_\beta = 0$ до членов 4-го порядка включительно и добавим указанный ангармонический вклад 4-го порядка. Тогда свободная энергия примет вид, внешне совпадающий с видом, фигурирующим в феноменологической теории [8, 9]:

$$F = \frac{\alpha}{2} \sum_{\beta} y_{\beta}^2 + A \sum_{\beta} y_{\beta}^4 + \frac{B}{2} \sum_{\beta, \beta'} y_{\beta}^2 y_{\beta'}^2, \quad (15)$$

где

$$\alpha(T) = M\omega^2 + \frac{2C^2}{\Delta} [f_2(0) - f_1(0)], \quad (16)$$

а f_{ν} по-прежнему дано (12). Величина A складывается из двух частей: A' и A'' , где

$$A' = -\frac{C^4}{N\Delta^2} \left[\frac{1}{4k_B T} \sec h^2 \frac{\bar{\Delta}}{4k_B T} + \frac{f_2(0) - f_1(0)}{\Delta} \right] \quad (17)$$

— вклад от (6), т. е. вибранный ангармонизм; $A' > 0$ и растет с понижением температуры. Величины A'' и B описывают «собственный» ангармонизм.

Применение условия (7) к (15) дает, кроме $y_{\beta 0} = 0$, следующие стационарные точки (кратностей, указанных в (8—10)):

$$y_{10}^2 = -\frac{\alpha}{4A}, \quad y_{20} = y_{30} = 0, \quad (18)$$

$$y_{10}^2 = y_{20}^2 = -\frac{\alpha}{2(2A+B)}, \quad y_{30} = 0, \quad (19)$$

$$y_{\beta 0}^2 = -\frac{\alpha}{4(A+B)}. \quad (20)$$

Температура фазового перехода из высокосимметричной фазы получается из $\alpha(T_c) = 0$ и по-прежнему дана (14). α определяет частоту мягкой сегнетоэлектрической моды в параэлектрической фазе, перенормированную электрон-фононным взаимодействием. Выясним, определяют ли (18)—(20) минимумы свободной энергии, и если да, то для нахождения частот колебаний в низкосимметричной фазе разложим (15) в ряд около конфигураций (18)—(20) до квадратичных членов включительно и диагонализуем полученные выражения введением новых координат Q_{β} . Ситуация аналогична рассмотренной в [10].

Имеем

$$F = F_{100} - \alpha Q_1^2 - \frac{\alpha}{2} \left(\frac{B}{2A} - 1 \right) (Q_2^2 + Q_3^2), \quad (21)$$

$$F = F_{110} - \alpha \frac{2A}{2A+B} \left[Q_1^2 + \left(1 - \frac{B^2}{4A^2} \right) Q_2^2 \right] - \frac{\alpha}{2} \left(\frac{2B}{2A+B} - 1 \right) Q_3^2, \quad (22)$$

$$F = F_{111} - \alpha \frac{A}{A+B} \left\{ Q_1^2 + \left[1 - \frac{B^2}{4A^2} \right] (Q_2^2 + Q_3^2) \right\}, \quad (23)$$

где

$$\begin{aligned} F_{100} &= -\frac{\alpha^2}{16A}, \\ F_{110} &= -\frac{\alpha^2}{4(2A+B)}, \\ F_{111} &= -\frac{3\alpha^2}{16(A+B)}. \end{aligned} \quad (24)$$

Чтобы F_{100} и т. д. отвечали минимумам, квадратичные формы (21)—(23) должны быть положительно определенными, что зависит от конкретных

соотношений параметров A и B . F_{100} является минимумом, если $B \geq 2A$; F_{110} — если $B = 2A$ и F_{111} — если $(A+B) > 0$, $2A > B$. Эти условия* ввиду температурной зависимости A , вообще говоря, не исключают друг друга. Величина A уменьшается с ростом температуры. Поэтому существует принципиальная возможность перехода кристаллом при $T < T_c$ ряда низкосимметричных фаз, причем в рассмотренном случае наиболее вероятна последовательность (с ростом температуры) тригональная \rightarrow орторомбическая \rightarrow тетрагональная. Конечно, в зависимости от конкретного случая, может наблюдаться и только одна низкосимметричная фаза. Наличие фазовых переходов между различными низкосимметричными минимумами F можно было бы доказать аналогично теории, изложенной в ([11] гл. 14, § 119), однако с той лишь существенной разницей, что как сами минимумы (также в смысле возникновения) свободной энергии, так и частоты колебаний в нашем случае зависят от температуры.

Необходимо еще отметить следующее интересное обстоятельство, связанное с наличием ориентационно вырожденных эквивалентных конфигураций в пределах каждой из низкосимметричных фаз (ср. [2]). Может оказаться, что температура, достаточная для переходов между эквивалентными минимумами, будет достигнута раньше, чем температура перехода в следующую низкосимметричную фазу. Тогда спонтанная поляризация будет стремиться к нулю раньше, чем будет достигнута T_c для перехода в следующую (более высокотемпературную) низкосимметричную фазу, так как усреднение по ориентационно вырожденным минимумам F приводит к изотропности.

Важным следствием теории для вырожденных активных колебаний в низкосимметричной фазе (фазах) является расщепление их частот согласно (19) и (20). Например, в тетрагональной фазе имеем следующие частоты колебаний активной моды ($\alpha < 0$ при $T < T_c$):

$$M\Omega_1^2 = -2\alpha, \quad (25)$$

$$M\Omega_{2,3}^2 = -\alpha \left(\frac{B}{2A} - 1 \right).$$

Качественное поведение этих кривых (в предположении, что других низкосимметричных фаз нет) проиллюстрировано на рисунке**. Подобное поведение вырожденных частот наблюдалось, например, с помощью методов комбинационного рассеяния в SrTiO_3 [12].

Обсудим еще кратко случай типа BaTiO_3 , так как наличие нескольких низкосимметричных фаз в этом случае реально. Согласно [13], основное состояние комплекса $[\text{TiO}_6]^{8-}$ имеет симметрию A_{1g} , а ближайшее возбужденное состояние симметрии F_{1u} отделено от него при $\mathbf{k} = 0$ щелью Δ . Эти зоны могут смешиваться F_{1u} -колебаниями, причем секулярное уравнение, аналогичное (3), имеет вид

$$\begin{vmatrix} -\bar{\varepsilon} & Vy_1 & Vy_2 & Vy_3 \\ Vy_1 & \Delta - \bar{\varepsilon} & 0 & 0 \\ Vy_2 & 0 & \Delta - \bar{\varepsilon} & 0 \\ Vy_3 & 0 & 0 & \Delta - \bar{\varepsilon} \end{vmatrix} = 0, \quad (26)$$

* Определенно, свое влияние оказывают и члены разложения более высокого порядка, так что приведенным условиям не следует придавать слишком буквального значения.

** Отвечающем некоторому конкретному выбору параметров.

где

$$V = \langle \Psi_0 | \mathcal{U} | \Psi_x \rangle = \langle \Psi_0 | \mathcal{U} | \Psi_y \rangle = \langle \Psi_0 | \mathcal{U} | \Psi_z \rangle.$$

Перенормированный электронный спектр имеет вид ($C = \sqrt{N} V$)

$$\bar{\varepsilon}_{1,2} = \frac{\Delta}{2} \mp \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \frac{C^2}{N} \sum_{\beta} y_{\beta}^2}, \quad (27)$$

$$\bar{\varepsilon}_{3,4} = \Delta.$$

Свободную энергию при $T=0$ (т. е. адиабатический потенциал) системы, добавив сразу вклад собственного ангармонизма активной моды, можно записать в виде

$$H = N \left(\frac{\Delta}{2} - \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \frac{C^2}{N} \sum_{\beta} y_{\beta}^2} \right) + \frac{1}{2} M \omega^2 \sum_{\beta} y_{\beta}^2 + \quad (28)$$

$$+ A'' \sum_{\beta} y_{\beta}^4 + \frac{B''}{2} \sum_{\beta\beta'} y_{\beta}^2 y_{\beta'}^2,$$

которое при разложении до членов четвертого порядка включительно, если опустить несущественную постоянную, примет вид

$$H = \frac{\alpha}{2} \sum_{\beta} y_{\beta}^2 + (A' + A'') \sum_{\beta} y_{\beta}^4 + \frac{(B' + B'')}{2} \sum'_{\beta, \beta'} y_{\beta}^2 y_{\beta'}^2. \quad (29)$$

Здесь

$$\alpha = M \omega^2 - \frac{2C^2}{\Delta}, \quad (30)$$

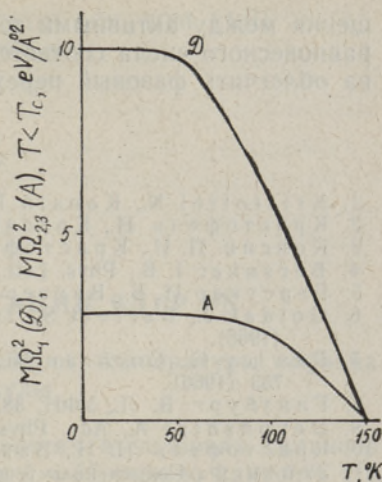
$$\begin{cases} A' = \frac{C^4}{N \Delta^3}, \\ B' = 2A'. \end{cases} \quad (31)$$

При $\alpha > 0$ минимум H имеет место для $y_{\beta 0} = 0$, а при $\alpha < 0$ (если $\frac{2C^2}{M \omega^2 \Delta} > 1$) возможны низкосимметричные конфигурации типа (18) — (20).

Различие по сравнению со случаем типа GeTe заключается, в частности, во вкладе электрон-фононного ангармонизма и в последний член (29). Это способствует прохождению системой нескольких низкосимметричных фаз и благоприятствует появлению тетрагональной фазы (в ущерб тригональной).

Аналогичная ситуация наблюдается при смешивании зон F_{1u} и F_{2g} колебаниями F_{1u} . Подобные зоны имеются в SrTiO_3 [14].

Наконец, следует отметить, что с точки зрения микромеханизма сегнетоэлектрического типа фазовых переходов, рассмотренного в [1, 2], представляется существенным исследование влияния оптического погло-



Качественное поведение расщепленных частот активной моды в низкосимметричной фазе.

шения между активными зонами на температуру Кюри. Генерация неравновесного числа соответствующих элементарных возбуждений должна облегчить фазовый переход, т. е. понизить температуру Кюри.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kristoffel N., Konsin P., Phys. stat. sol., **21**, K39 (1967); **28**, 731 (1968).
2. Кристофель Н., Консин П., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **16**, 429 (1967).
3. Консин П. И., Кристофель Н. Н., ФТТ, **10**, 2250 (1968).
4. Bersuker I. V., Phys. Lett., **20**, 589 (1966).
5. Берсукер И. В., Вехтер Б. Г., ФТТ, **9**, 2632 (1967).
6. Goldak J., Barrett S., Innes D., Youdelis W., J. Chem. Phys., **44**, 3323 (1966).
7. Pawley G., Cochran W., Cowley R., Dolling G., Phys. Rev. Lett., **17**, 753 (1966).
8. Гинзбург В. Л., УФН, **38**, 490 (1949).
9. Devonshire A., Adv. Phys., **3**, 85 (1954).
10. Кристофель Н. Н., Завт Г. С., ФТТ, **9**, 1582 (1967).
11. Зейтц Ф., Современная теория твердого тела, М.—Л., 1949.
12. Fleury P., Scott J., Worlock J., Phys. Rev. Lett., **21**, 16 (1968).
13. Shukla G., Sinha K., J. Phys. Chem. Sol., **27**, 1837 (1966).
14. Kahn A., Leyendecker A., Phys. Rev., **135**, A1321 (1964).

*Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
26/XII 1968

P. KONSIN, N. KRISTOFFEL

**ELEKTRONVÖNKUMISE FAASIÜLEMINEKUD KRISTALLIDES, ARVESTADES
OSAVÖTVATE TSOONIDE JA VÖNKUMISTE KÖDUMIST**

Uuritakse elektronvõnkumise faasiüleminekute iseärasusi töodes [1,2] antud mudelis aktiivsete võnkumiste ja elektronseisundite ködumise juhul. Peamiste füüsikaliste efektidena selgusid mitme järjestikuse madalsümmeetrilise faasi printsiipaalne võimalikkus ja aktiivse võnkumise sageduste lõhenemine.

P. KONSIN, N. KRISTOFFEL

**VIBRONIC PHASE TRANSITIONS OF CRYSTALS WITH TAKING INTO ACCOUNT
THE DEGENERACY OF PARTICIPATING BANDS AND VIBRATION MODES**

The specific features of vibronic phase transitions of ferroelectrical type are considered in the model [1,2] if active electron states and vibrations are degenerated. The main physical effects consist in the possibility of several successive low-symmetry phases and the splitting of the frequencies of the active mode in them.