

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА



С326

К-825

613/2-76

23/II - 76

P17 - 9268

Н.Н.Кристофель, П.И.Консин

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД
ПОЛУМЕТАЛЛ - ДИЭЛЕКТРИК,
ИНДУЦИРОВАННЫЙ МЕЖЗОННЫМ
ЭЛЕКТРОН-ФОНОНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

1975

P17 - 9268

Н.Н.Кристофель, П.И.Консин

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД
ПОЛУМЕТАЛЛ - ДИЭЛЕКТРИК,
ИНДУЦИРОВАННЫЙ МЕЖЗОННЫМ
ЭЛЕКТРОН-ФОНОННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

Кристоффель Н.Н., Консин П.И.

P17 - 9268

Сегнетоэлектрический фазовый переход полуметалл-диэлектрик, индуцированный межзонным электрон-фононным взаимодействием

Показано, что при определенном предположении о механизме возникновения сегнетоэлектричества возможен фазовый переход полуметалл-диэлектрик.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований
Дубна 1975

Kristoffel N., Konsin P.

P17 - 9268

Ferroelectric Semimetal-Dielectric Phase
Transition Induced by the Interband
Electron-Phonon Interaction

In the framework of the vibronic theory of the displacive ferroelectric phase transitions a semiconductor with the zero initial forbidden gap is considered. It is shown that a semimetal-dielectric type phase transition in the system can arise, which is accompanied by the originating spontaneous polarization (structural transition). The induced forbidden gap, Curie temperature, frequencies of the soft mode in both phases, low-symmetry lattice distortion, etc., are calculated.

The investigation has been performed at the Laboratory of Theoretical Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research
Dubna 1975

Согласно вибронной теории сегнетоэлектрических фазовых переходов /см., например, ^{1/} /, ведущим взаимодействием, приводящим к переходу типа смещения, является межзонное электрон-фононное взаимодействие. В случае систем с узкой запрещенной зоной это взаимодействие способно обеспечить также необходимый для стабилизации структурного фазового перехода ангармонизм. В результате вибронного взаимодействия перестраиваются фононный и электронный спектры системы. Возникающая при этом мягкая фонон-электронная ветвь элементарных возбуждений определяет диэлектрические свойства системы ^{2/}. Электрон-фононное взаимодействие индуцирует зависящее от температуры спонтанное искажение решетки /поляризацию/ и увеличение запрещенной щели ^{3/}, зависящее от этого искажения.

В некоторых системах затравочная щель может быть исчезающе малой и вследствие этого электропроводность /при достаточно высоких температурах/ будет полуметаллической. Рассмотрим теперь в схеме вибронной теории структурных фазовых переходов случай, когда затравочная щель $\Delta = 0$, т.е. исходный кристалл представляет собой полупроводник с нулевой щелью.

Гамильтониан системы имеет вид ^{1/}

$$H = \sum_{\sigma, k} \epsilon_{\sigma}(\vec{k}) a_{\sigma k}^{+} a_{\sigma k} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} (M^{-1} P_{\vec{q}} P_{-\vec{q}} + M \omega_{\vec{q}}^2 y_{\vec{q}} y_{-\vec{q}}) + N_0^{-1/2} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \sum_{\vec{q}} V_{\sigma\sigma'}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}) a_{\sigma k}^{+} a_{\sigma' k'} y_{\vec{q}}$$

где $\epsilon_{\sigma}(\vec{k})$ - исходные энергетические спектры зон $\sigma = 1, 2$, $a_{\sigma\vec{k}}^{+}$ и $a_{\sigma\vec{k}}$ - , соответственно, операторы рождения и уничтожения электронов; \vec{k} - их волновой вектор. $y_{\vec{q}}$ и $P_{\vec{q}}$ - , соответственно, нормальные координаты и импульсы активных колебаний с затравочными частотами $\omega_{\vec{q}}$ и приведенной малой M ; \vec{q} - волновой вектор фононов. $V_{\sigma\sigma'}$ - константы межзонного электрон-фононного взаимодействия; N_0 - число элементарных ячеек в кристалле. Для простоты участвующие зоны и колебания считаются невырожденными /ср. /4/ /.

В /2/ на основе гамильтониана /1/ методом двухвременных функций Грина найден перенормированный межзонным электрон-фононным взаимодействием спектр системы

$$\bar{\epsilon}_{1,2} = \frac{1}{2} [\epsilon_1(\vec{k}) + \epsilon_2(\vec{k})]_{\mp} \left\{ \frac{1}{4} [\epsilon_2(\vec{k}) - \epsilon_1(\vec{k})]^2 + N_0^{-1} \sum_{\vec{q}} V^2(\vec{q}) y_{\vec{q}} y_{-\vec{q}} \right\}^{1/2} \quad /2/$$

При получении выражения /2/ для актуального в сегнетоэлектрическом фазовом переходе длинноволнового участка активной моды ($\vec{q} \rightarrow 0$) * положено $V_{\sigma\sigma'}(\vec{q}) = V(\vec{q})$. В работе /5/ , где рассмотрен вклад кулоновских взаимодействий в константу межзонного электрон-фононного взаимодействия для сегнетоактивной поперечной оптической моды, показано, что $V_{\sigma\sigma'}$ может быть представлена в таком виде при $\vec{q} \rightarrow 0$. При получении спектра /2/ предполагалось, что $y_{\vec{q}}$ - с-числа.

Сегнетоэлектрический фазовый переход возникает вследствие динамической неустойчивости кристалла относительно предельного оптического колебания. Этому соответствует когерентное искажение решетки - относительно сдвиги ионных подрешеток как целых относительно друг друга. При этом существенно, чтобы функция $V^2(\vec{q}) \omega_{\vec{q}}^{-2}$

* В антисегнетоэлектриках, видимо, максимально мягкие фононы возникают на границе зоны Бриллюэна.

имела максимум при $\vec{q} = 0$ /2/. Выполнимость такого условия является разумным для поперечной оптической моды /5/. Поскольку в дальнейшем будут рассматриваться возможность сегнетоэлектрического фазового перехода в системе и его когерентные свойства, то в /2/ можно положить $\vec{q} = 0$.

Согласно /2/, свободную энергию системы можно записать в виде

$$F(T, y_0) = -NK_B T \sum_{\vec{k}} \ln \left[1 + \text{ch} \frac{\hat{\Delta}_{\vec{k}}(y_0)}{K_B T} \right] + \frac{M\omega_0^2}{2} y_0^2, \quad /3/$$

где

$$\hat{\Delta}_{\vec{k}}(y_0) = \left[\frac{\bar{\Delta}_{\vec{k}}^2}{4} + N_0^{-1} V^2(0) y_0^2 \right]^{1/2}. \quad /4/$$

Здесь $\bar{\Delta}_{\vec{k}} = \epsilon_2(\vec{k}) - \epsilon_1(\vec{k})$ представляет собой эффективную щель, причем то обстоятельство, что $\Delta = 0$, имеет следствием * $\bar{\Delta}(\min) = \epsilon_{2\min} - \epsilon_{1\max} = 0$. N - число электронов, заполняющих при $T=0$ зону $\bar{\epsilon}_1$ полностью.

Будем считать объединенную плотность электронных состояний постоянной и введем энергетическую переменную $E = \bar{\Delta}_{\vec{k}}$, изменяющуюся от 0 до суммарной ширины разрешенных зон E_0 . Тогда при $T=0$ выражение для свободной энергии /3/ принимает вид

$$F(0, y_0) = -\frac{N}{2E_0} \int_0^{E_0} [E^2 + 4N_0^{-1} V^2(0) y_0^2]^{1/2} dE + \frac{M\omega_0^2}{2} y_0^2 = -\frac{N}{4} \left\{ [E_0^2 + 4N_0^{-1} V^2(0) y_0^2]^{1/2} + \frac{4V^2(0)}{N_0 E_0} y_0^2 \text{Arsh} \frac{E_0 \sqrt{N_0}}{2|V(0) y_0|} \right\} + \frac{M\omega_0^2}{2} y_0^2. \quad /5/$$

* Для рассмотрения не прямой щели $\Delta=0$ необходим более детальный учет всех волновых векторов задачи.

Равновесные значения y_{00} при $T=0$ находим, минимизируя адиабатический потенциал /5/

$$\left. \frac{\partial F(0, y_0)}{\partial y_0} \right|_{y_{00}} = 0. \quad /6/$$

Нетривиальное решение /6/ определяется уравнением /решение $y_{00} = 0$ отвечает минимуму свободной энергии в парафазе/

$$\tau \operatorname{Arsh} \frac{E_0 \sqrt{N_0}}{2 |V(0) y_{00}|} = 1, \quad /7/$$

где

$$\tau = \frac{2\bar{V}^2(0)}{M \omega_0^2 E_0}, \quad \bar{V}(0) = \sqrt{\frac{N}{N_0}} V(0). \quad /8/$$

Решение уравнения /7/ имеет вид

$$N^{-1/2} y_{00}(T=0) = \pm \frac{E_0}{2V(0)} \left(\operatorname{sh} \frac{1}{\tau} \right)^{-1}. \quad /9/$$

При $\tau \ll 1$ когерентное искажение решетки /9/ принимает вид

$$N_0^{-1/2} y_{00}(T=0) = \pm \frac{E_0}{V(0)} e^{-\frac{1}{\tau}}. \quad /10/$$

В таких условиях $E_0 \gg 2V(0) \frac{y_{00}}{\sqrt{N_0}}$, что естественно ожидать для ряда систем.

Искажение решетки индуцирует запретную щель в электронном спектре, равную, на основании /4/,

$$E_g = 2N_0^{-1/2} V(0) y_{00}. \quad /11/$$

С учетом /9/ и /11/ при $T=0$ она равна

$$E_g(T=0) = E_0 \left(\operatorname{sh} \frac{1}{\tau} \right)^{-1}. \quad /12/$$

При $\tau \ll 1$, $E_g(T=0) \ll E_0$, согласно формуле /12/,

$$E_g(T=0) = 2E_0 e^{-1/\tau}. \quad /13/$$

Из /9/ - /13/ следует, что как искажение решетки, так и индуцированная щель при $T=0$ зависят от характеристического параметра τ /аналогичный параметр появляется в вибронной теории и при $\Delta \neq 0$ /17/ /. При $\tau \rightarrow 0$ искажение решетки и щель стремятся к нулю, а при $\tau \rightarrow \infty$ они стремятся к бесконечности.

Можно показать, что индуцированная щель максимальна при $T=0$ и убывает с ростом температуры, как и в теории сверхпроводимости и пайерлсовского перехода /6/. Искажение решетки, а следовательно и щель, как можно видеть из /3/, /6/, определяются при $T \neq 0$ уравнением

$$\int_0^{E_0} [E^2 + 4N_0^{-1} V^2(0) y_{00}^2]^{-1/2} \operatorname{th} \frac{[E^2 + 4N_0^{-1} V^2(0) y_{00}^2]^{1/2}}{4K_B T} dE = \tau^{-1}. \quad /14/$$

Из /14/ для температуры фазового перехода второго рода, при которой $y_{00} = 0$, получается выражение

$$K_B T_c = \frac{E_0 a}{\pi} e^{-1/\tau}, \quad /15/$$

где $\ln a = C$, C - постоянная Эйлера. При $\tau \rightarrow 0$ $T_c \rightarrow 0$ и

$$\text{при } \tau \rightarrow \infty \quad K_B T_c = \frac{E_0 a}{\pi}.$$

Остановимся теперь на общей картине фазового перехода. При $T > T_c$ система находится в высокосимметричной фазе, не обладает спонтанной поляризацией и запретная щель $E_g = 0$, т.е. кристалл является полуметаллом. При $T = T_c$ происходит структурный фазовый переход второго рода, обусловленный межзонным электрон-фононным взаимодействием и одновременно возникает ненулевая энергетическая щель. Поскольку активное колебание является

оптическим, то ниже T_c возникает, вообще говоря, спонтанная поляризация

$$P_s(T) = \frac{\bar{e}}{v\sqrt{N_0}} y_{00}(T), \quad /16/$$

где \bar{e} - эффективный заряд, v - объем элементарной ячейки. Величина P_s , естественно, через \bar{e} зависит существенно от характера химической связи в кристалле.

Следует особо подчеркнуть, что одновременно с сегнетоэлектрическим фазовым переходом в системе происходит переход полуметалл-диэлектрик /полупроводник/. Индуцированная межзонным электрон-фононным взаимодействием величина щели зависит от искажения решетки,

причем при $\frac{y_{00}}{\sqrt{N_0}} \rightarrow 0$ также $E_g \rightarrow 0$.

Диэлектрическая восприимчивость системы может быть найдена аналогично ^{/2/} путем расчета фурье-компонент запаздывающих двухвременных функций Грина $\langle\langle y_q(t); y_{-q}(0) \rangle\rangle$. При этом используются интерполяционные расщепления для функций типа

$$\langle\langle a_{\sigma k}^+(t) a_{\sigma k}^-(t) y_q(t); y_{-q}(0) \rangle\rangle.$$

В результате получаем статическую диэлектрическую восприимчивость в высокосимметричной фазе

$$\chi_{bc} = \epsilon^{-2} [vM\Omega_{bc}^2(0)]^{-1}, \quad /17/$$

где

$$M\Omega_{bc}^2(0) = M\omega_0^2 - \frac{2V^2(0)}{E_0} \ln \frac{E_0 a}{\pi K_B T}. \quad /18/$$

Следовательно, в системе имеется мягкая фонон-электронная мода, квадрат частоты которой выше T_c определяется /18/. При $T=T_c$ частота $\Omega_{bc}(0) = 0$.

В низкосимметричной фазе диэлектрическая восприимчивость равна

$$\chi_{nc} = \bar{e}^2 [vM\Omega_{nc}^2]^{-1}, \quad /19/$$

причем частота мягкой моды дана выражением

$$M\Omega_{nc}^2 = \frac{8V^4(0)}{E_0} \cdot \frac{y_{00}^2}{N_0} \int_0^{E_0} \frac{dE}{\Lambda^2(E, y_{00})} \times \quad /20/$$

$$\times \left[\Lambda^{-1}(E, y_{00}) \operatorname{th} \frac{\Lambda(E, y_{00})}{4K_B T} - \frac{1}{4K_B T} \operatorname{ch}^{-2} \frac{\Lambda(E, y_{00})}{4K_B T} \right], \quad /21/$$

$$\Lambda(E, y_{00}) = [E^2 + 4N_0^{-1} V^2(0) y_{00}^2]^{1/2}.$$

Отметим, что Ω_{bc} и Ω_{nc} могут быть получены путем разложения свободной энергии /3/ в ряд соответственно по y_0 около равновесных положений $y_{00}=0$ и $y_{00} \neq 0$.

Для $T=0$ из /20/ с учетом /12/ следует

$$M\Omega_{nc}^2(T=0) = \frac{2V^2(0)}{E_0} \left[1 + \left(\operatorname{sh} \frac{1}{\tau} \right)^{-2} \right]^{-1/2}, \quad /22/$$

что при $E_g(T=0) \ll E_0$ с учетом /13/ сводится к

$$M\Omega_{nc}^2(T=0) = \frac{2V^2(0)}{E_0} \left[1 + 4e^{-\frac{2}{\tau}} \right]^{-1/2}. \quad /23/$$

Зависимости $E_g(T=0)$ и T_c от τ при различных E_0 приведены на рис. 1-2. Температурные зависимости частот мягкой моды в обеих фазах и низкосимметричного искажения решетки иллюстрируются соответственно на рис. 3 и 4.

Изложенная теория, по-видимому, может быть привлечена для объяснения аномальных электрических свойств, обнаруженных в ТТФ-ТСNQ ^{/7/}. Именно, по оси a здесь наблюдается пик микроволновой диэлектрической проницаемости, что естественно связать с сегнетоэлектрическим фазовым переходом ^{/8/}. Аномальный пик проводимости ^{/7/}, возможно, можно было бы интерпретировать как следствие возникновения индуцированной щели и про-

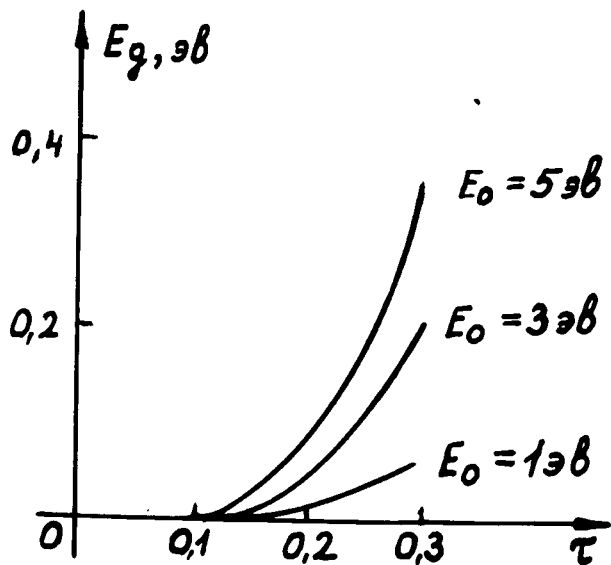


Рис. 1. Зависимость максимальной индуцированной щели от τ .

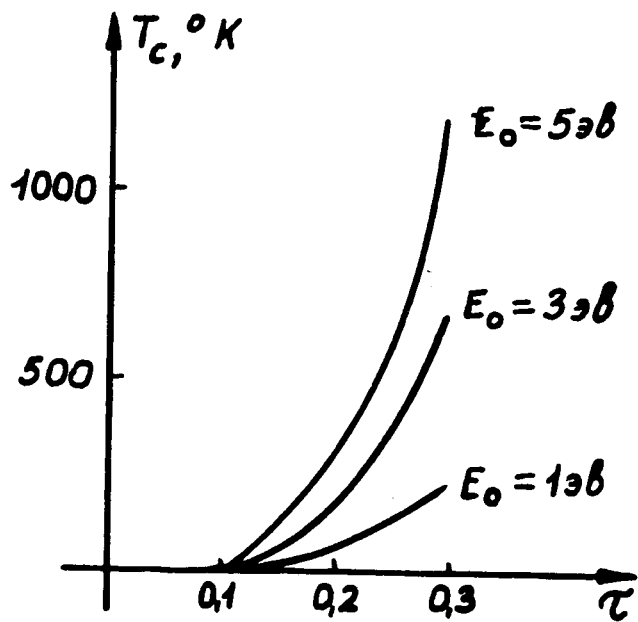


Рис. 2. Зависимость температуры фазового перехода от τ .

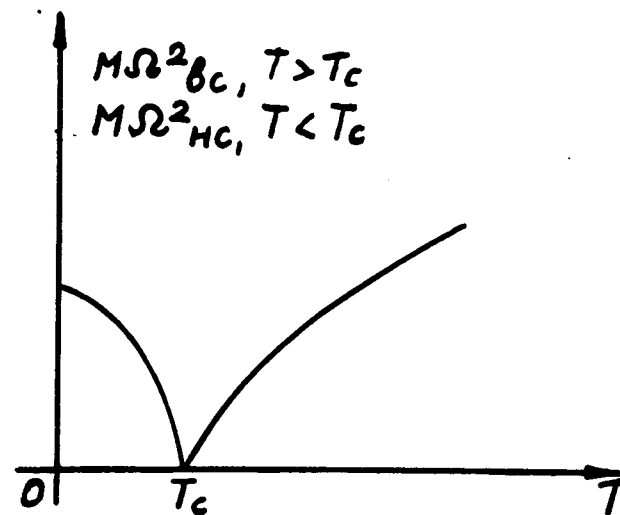


Рис. 3. Схематическая температурная зависимость квадрата частоты мягкой моды.

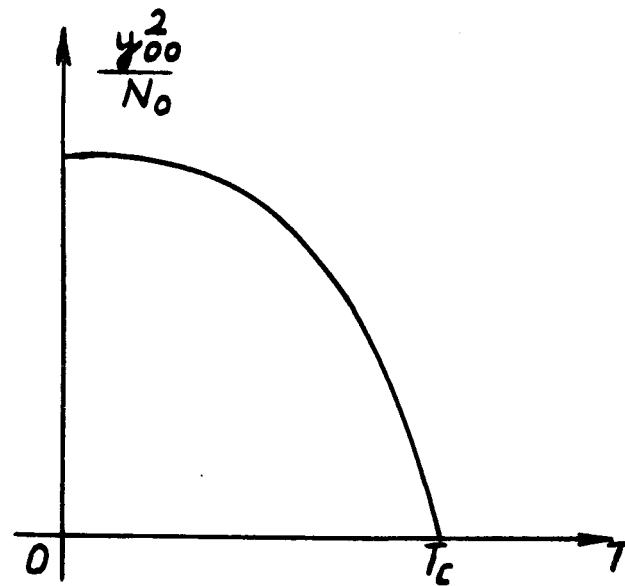


Рис. 4. Схематическая температурная зависимость когерентного искажения.

цессов рассеяния на мягкой моде. Сегнетоэлектрический фазовый переход происходит в TTF-TCNQ при $\approx 53 \text{ K}$ ^{/8/}. Пики проводимости по осям а и б наблюдаются при $\approx 70 \text{ K}$ и 60 K , т.е. выше. Возможно, что спадание проводимости, обусловленное возникновением щели E_g , может происходить уже при более высоких температурах, так как вследствие мягкости решетки в этой области температур щель может иметь "флуктуационную" природу ^{/3/}.

Необходимо отметить, что существенными могут оказаться, в особенности вблизи бесщелевого состояния, неучтенные здесь межэлектронные корреляции /в частности, процессы экранирования для P_s ^{/19/} и электрондырочное спаривание ^{10/}. Известно, что в модели Хаббарда для широких зон корреляции не являются существенными ^{9/}. В нашей модели вклад в рассматриваемый нами эффект дает относительно широкий участок энергетического спектра E_s . Поэтому можно думать, что учет корреляционных эффектов не изменит существенно сделанные в настоящей работе выводы.

Наконец, следует учесть и собственную ангармоничность активных колебаний /см. ^{11/} /.

Авторы приносят благодарность В.К.Федянину за ценные обсуждения.

Литература

1. N.Kristoffel, P.Konsin. *Ferroelectrics*, 6, 3 (1973).
2. N.Kristoffel, P.Konsin. *Phys.Stat.Sol.*, 28, 731(1968).
3. П.И.Консин, Н.Н.Кристофель. *Изв. АН ЭССР, сер. физ., мат.* 22, 173 /1973/.
4. П.И.Консин, Н.Н.Кристофель. *Изв. АН ЭССР, сер. физ.-мат.* 18, 439 /1969/.
5. Н.Н.Кристофель, П.И.Консин. *Изв. АН ЭССР. сер. физ.-мат.*, 25, 20 /1975/.
6. Л.Н.Булаевский. *УФН*, 115, 263 /1975/.
7. L.V.Coleman, M.I.Cohen, D.I.Sandman, F.G.Yamagishi, A.F.Garito, A.I.Heeger. *Solid State Comm.*, 12, 1125 1973.
8. M.H.Cohen, J.A.Hertz, P.M.Horn, V.K.S.Shante. *Intern. J. Quant. Chem. Symp.* No. 8, 491 1974.
9. D.Adler. *Solid State Phys.*, 21, 1 1968
10. B.I.Halperin, T.M.Rice, *ibid.*, p. 115.

Рукопись поступила в издательский отдел
29 октября 1975 года.