

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

537.226.4

МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ ПРИРОДА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ В КРИСТАЛЛАХ***О. Е. Квятковский, Е. Г. Максимов*****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение	3
2. Модельные теории структурной неустойчивости в сегнетоэлектриках типа смещения	6
3. Микроскопическая теория динамики решетки	13
3.1. Вычисление электронного вклада в динамическую матрицу	3.2. Динамика решетки и диэлектрические свойства полярных диэлектриков и полупроводников
3.3. Анализ микроскопических теорий сегнетоэлектрической неустойчивости в кристаллах	
4. Сегнетоэлектрические свойства соединений A^4B^6	35
5. Заключение	44
Список литературы	45

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение сегнетоэлектричества является одной из наиболее обширных областей физики твердого тела. Описание свойств сегнетоэлектрических кристаллов и теории этого явления посвящено большое количество монографий и обзоров¹⁻⁷. Существует хорошо развитая феноменологическая теория сегнетоэлектричества, основанная на идеях Ландау об описании фазовых переходов II рода с помощью разложения свободной энергии по степеням параметра порядка.

Впервые соответствующая теория для сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах была сформулирована в работах Гинзбурга⁸ и в дальнейшем развивалась в работах целого ряда советских и зарубежных авторов. Подробное изложение феноменологической теории сегнетоэлектричества содержится в монографиях^{1,5,7,9} и в данном обзоре мы совершенно не будем касаться как вопросов феноменологической теории, так и того круга явлений, которые она описывает, ограничившись в основном вопросами микроскопической теории, связанными с природой самого явления сегнетоэлектричества, причинами его возникновения в кристаллах.

В настоящее время имеется большое число работ, посвященных проблеме сегнетоэлектрической неустойчивости в кристаллах. Первые качественные соображения о причинах возникновения спонтанно поляризованного состояния в некоторой области температур были высказаны еще в 30-х годах Курчатовым¹⁰. В дальнейшем идея о «поляризационной катастрофе», как причине возникновения сегнетоэлектричества в кристаллах, развивалась в работах Сканави, Слэттера и ряда других авторов. Однако в последние годы появились теории структурной неустойчивости в кристаллах, основанные на идеях, восходящих к работам Фрелиха о неустойчивости решетки в ме-

таллах¹¹. Использование различного языка и отсутствие какой-либо явной связи между этими двумя подходами приводит к мысли о различных физических механизмах сегнетоэлектрической неустойчивости, лежащих в их основе. Выяснение вопроса о природе сегнетоэлектрической неустойчивости в кристаллах затрудняется также отсутствием строгой микроскопической теории сегнетоэлектричества, позволяющей выйти за рамки модельного рассмотрения, а, в более общем плане, дающей возможность расчета коэффициентов феноменологического разложения для свободной энергии и, в частности, расчета температуры фазового перехода и ее зависимости от кристаллической и электронной структуры, характера химической связи и т. д. Построение такой теории является актуальной, но до сих пор не решенной задачей. Обсуждение моделей сегнетоэлектрической неустойчивости и возможностей строгой формулировки микроскопической теории сегнетоэлектриков в рамках микроскопической теории динамики решетки кристаллов и является целью данного обзора.

Сопровождающее сегнетоэлектрический фазовый переход аномальное поведение низкочастотной диэлектрической проницаемости (ДП) ϵ_0 при отсутствии какой-либо аномалии высокочастотной (электронной) ДП ϵ_∞ , помимо особенностей типа излома или слабого скачка, непосредственно указывает на существенную роль кристаллической решетки при формировании сегнетоэлектрических свойств. При этом близость фазового перехода в сегнетоэлектриках к фазовому переходу II рода означает, что кристаллическая структура поляризованной фазы может быть получена непрерывным искажением решетки параэлектрической фазы с величиной характерных атомных смещений, малой по сравнению с межатомным расстоянием a_0 . Поэтому естественным представляется связать искажение решетки при сегнетоэлектрическом фазовом переходе с потерей устойчивости одним из нормальных колебаний решетки в параэлектрической фазе в области температур, соответствующей поляризованному состоянию. Такая точка зрения позволяет обсуждать структурную неустойчивость на фононном языке, предполагая наличие собственного колебания с аномальной температурной зависимостью частоты вблизи точки фазового перехода.

Другая возможность связана с наличием ионов, имеющих отрицательную индивидуальную жесткость в центральном (симметричном) положении в параэлектрической фазе¹². Это означает, что потенциал, в котором двигался бы такой ион при закрепленных и равновесных положениях остальных ионах решетки, имеет несколько эквивалентных минимумов, смещенных из симметричного положения, вследствие чего движение такого иона было бы сильно ангармоничным, а фононный язык был бы неадекватным для описания такой ситуации.

Результаты экспериментального изучения показывают, что имеется две хорошо определенные группы сегнетоэлектриков, в одной из которых (сегнетоэлектрики типа порядок — беспорядок) реализуется квази-изинговская ситуация^{5,6,13}, а во второй группе (сегнетоэлектрики типа смещения) сегнетоэлектрическое состояние возникает вследствие потери устойчивости одним из дипольно-активных поперечных оптических колебаний решетки параэлектрической фазы при низких температурах^{1,5,6}.

Соответственно существенно различными оказываются теоретические представления, используемые при микроскопическом описании фазового перехода в этих двух группах сегнетоэлектриков⁵. Подробный обзор современных микроскопических теорий структурных фазовых переходов типа порядок-беспорядок содержится в статье¹³. Настоящая работа имеет целью обсуждение соответствующих вопросов для сегнетоэлектриков типа смещения.

В общей форме соображения о связи микроскопической теории сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах с динамикой решетки были сформулированы в работах Гинзбурга^{8,14}, Андерсона¹⁵ и Кокрена^{16,17}.

В работах Гинзбурга при построении феноменологической теории сегнетоэлектричества было впервые указано на то, что коэффициент при квадратичном члене разложения свободной энергии по степеням параметра порядка, т. е. поляризации, непосредственно связан с коэффициентом упругости кристалла относительно некоторого нормального колебания решетки, а обращению в нуль этого коэффициента в точке фазового перехода II рода должно соответствовать существование в системе критического колебания, частота которого стремится к нулю при $T \rightarrow T_c$.

Дальнейшая формулировка микроскопической теории сегнетоэлектрической неустойчивости на фононном языке с обсуждением роли решеточного ангармонизма в стабилизации критических колебаний при высоких температурах была дана в работе Андерсона¹⁵.

В работах Кокрена^{16,17} на основе соотношения Лиддена — Сакса — Теллера и его обобщения на случай многоатомных кристаллов, данного в работах¹⁷, было показано, что критическим должно быть одно из дипольно-активных поперечных оптических (ТО) колебаний решетки.

Высказанные в работах^{8,14-17} соображения получили непосредственное подтверждение при экспериментальном изучении фононных спектров ряда сегнетоэлектриков типа смещения методами инфракрасной спектроскопии, комбинационного рассеяния света и неупругого рассеяния тепловых нейтронов¹⁴, в результате которого были обнаружены «мягкие» ТО колебания решетки в этих кристаллах.

Формулировка микроскопической теории фазовых переходов в слабо-ангармонических сегнетоэлектриках типа смещения на языке решеточного (фононного) гамильтониана была завершена в работах Kvoka и Millera¹⁸ и Вакса^{5,19}, в которых было получено явное микроскопическое (в указанном выше смысле) выражение для коэффициентов феноменологического разложения Гинзбурга — Ландау для свободной энергии через параметры решеточного гамильтониана.

Фактически, однако, такая теория также является феноменологической, поскольку она основана на использовании решеточного гамильтониана, параметры которого (фононные частоты, векторы поляризации гармонического приближения и тензоры ангармонических коэффициентов) не могут быть определены в рамках этой схемы. В результате важнейшие свойства системы, приводящие к существованию сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах, а именно, неустойчивость критических ТО колебаний решетки при низких температурах и температурная зависимость ω_{TO} , приводящая к стабилизации ТО колебаний при высоких температурах *), в такой теории просто постулируются.

Сформулированные выше соображения о причинах неустойчивости критических ТО колебаний ниже T_c и о причинах стабилизации этих колебаний выше T_c , относятся фактически к области микроскопической теории динамики решетки. Это обусловливает, с одной стороны, характер возникающих в этой задаче трудностей, связанных с тем, что вопрос об относительной устойчивости тех или иных кристаллических структур требует знания полной энергии основного состояния (полной свободной энергии при $T > 0$ К) кристалла, как функции координат ядер²⁰. С другой стороны, это позволяет использовать в случае сегнетоэлектриков типа смещения мощные методы,

*) Имеется в виду, что при переходе от нормальных диэлектриков, например, щелочно-галоидных кристаллов, к сегнетоэлектрикам в последовательности: нормальный диэлектрик \rightarrow виртуальный сегнетоэлектрик ($T_c < 0$ К) \rightarrow сегнетоэлектрик ($T_c > 0$ К), наблюдается не только смягчение частоты критических ТО-колебаний при $T = 0$ К, но и изменение знака температурного коэффициента ω_{TO} и ε_0 . Такое согласованное поведение частот гармонического приближения и температурной ангармонической поправки к ω_{TO}^2 , по-видимому, не является случайным, однако в рамках теории, основанной на феноменологическом решеточном гамильтониане, объяснено быть не может.

развитые в динамике решетки в последние годы и обсуждаемые в последующих разделах работы.

Содержание обзора следующее: во втором разделе обсуждаются модельные теории структурной неустойчивости в сегнетоэлектриках типа смещения, третий раздел посвящен подробному изложению современной микроскопической теории динамики решетки и выводу точных выражений для силовой матрицы кристалла, определяющей его фононный спектр. Здесь же обсуждается соответствующая теория для полярных неметаллических кристаллов. В заключительном разделе обзора на примере сегнетоэлектриков-полупроводников из группы A^4B^6 рассматривается строгая микроскопическая формулировка задачи о причинах структурной неустойчивости этих соединений на основе полученных в разделе 3 точных микроскопических выражений.

2. МОДЕЛЬНЫЕ ТЕОРИИ СТРУКТУРНОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ ТИПА СМЕЩЕНИЯ

Важную роль при построении последовательной микроскопической теории сегнетоэлектрической неустойчивости играют простые модели, которые, в отличие от формальных общих выражений, содержат информацию о качественных особенностях и различиях кристаллической и электронной структуры и типа химической связи изучаемых соединений.

В настоящее время имеется два принципиально различных подхода к решению задачи о сегнетоэлектрической неустойчивости. Первый развивался в рамках атомной теории ионных диэлектриков и метода действующего локального поля и основан на идее о компенсации вкладов сил близкодействия и дальнодействующих дипольных сил (внутреннего поля) в квадрат частоты критических ТО колебаний решетки. Второй подход развивался в рамках зонной теории и основан на использовании электрон-фононного гамильтонiana Фрелиха и идее о приводящей к неустойчивости перенормировке спектра затравочных фононов за счет сильного межзонного электрон-фононного взаимодействия.

Все известные сегнетоэлектрики являются диэлектриками или полупроводниками с большей или меньшей степенью ионности, поэтому простейшей моделью, позволяющей учесть существенные стороны явления, является модель точечных (неперекрывающихся) поляризуемых ионов с зарядами $Z_s e$ и дипольными электронными поляризостатиями ионов α_s (s — индекс подрешетки).

В рамках этой модели диэлектрические свойства кубических кристаллов описываются следующей системой уравнений *)

$$\mathbf{P} = \sum_s \mathbf{P}_s^q, \quad \mathbf{P}_{si}^q = \frac{e}{v_0} Z_s^i \mathbf{U}_s^q + \frac{\alpha_s}{v_0} \mathbf{E}_{si}^q, \quad (2.1)$$

$$\mathbf{E}_{si}^q = \mathbf{E}_i^q + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}_{si}^q + \sum_{t, j} \gamma_{ij}^{st} \mathbf{P}_{tj}^q - \frac{e}{v_0} \sum_{t, j} \gamma_{ij}^{st} Z_t^i \mathbf{U}_{sj}^q, \quad (2.2)$$

где \mathbf{P}^q и \mathbf{E}^q — длинноволновые (макроскопические) компоненты поляризации и напряженности электрического поля, \mathbf{E}_s^q — решеточная фурье-компоненты локального поля \mathbf{E}_s^R , действующего на ион (\mathbf{R}, s) в искаженной решетке

$$\mathbf{E}_s^q = \sum_{\mathbf{R}} \exp[-i\mathbf{q}(\mathbf{R} + \mathbf{R}_s)] \mathbf{E}_s^R, \quad (2.3)$$

\mathbf{R} — вектор решетки, \mathbf{R}_s — базисный вектор. Далее \mathbf{U}_s^q — длинноволновые смещения ядер из равновесных положений, γ — тензор констант

*) Ниже мы ограничимся рассмотрением кубических в парафазе сегнетоэлектриков, к которым относится большинство известных сегнетоэлектриков типа смещения.

внутреннего поля, характеризующих отличие фактора внутреннего поля от лоренцева (равного $4\pi/3$) в конкретной кристаллической структуре, v_0 — объем элементарной ячейки.

В рамках этой модели влияние кристаллической структуры на диэлектрические свойства описывается тензором $\hat{\gamma}$, а влияние электронной структуры — дипольными поляризумостями ионов α_s , и, в определенной мере, величиной зарядов ионов, если рассматривать последние как эффективные заряды, отличающиеся от идеальных ионных зарядов, определяемых валентностью соответствующих атомов.

Учитывая феноменологическое соотношение²⁰⁻²²

$$\mathbf{P}^q = \frac{e}{v_0} \sum_s \hat{Z}(s) \mathbf{U}_s^q + \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi} \mathbf{E}^q, \quad (2.4)$$

где ϵ_∞ — высокочастотная (электронная) ДП кристалла, а $\hat{Z}(s)$ — тензор макроскопического (поперечного оптического) заряда, характеризующий вклад длинноволновых оптических смещений ионов в макроскопическую поляризацию в полярных кристаллах, получаем из (2.1), (2.2) следующие выражения для макроскопических параметров ϵ_∞ и \hat{Z}

$$\epsilon_\infty = 1 + \frac{4\pi}{v_0} \beta \left(1 - \frac{4\pi}{3v_0} \beta \right)^{-1}, \quad (2.5)$$

$$\hat{Z}(s) = \left(1 - \frac{4\pi}{3v_0} \beta \right)^{-1} \hat{\zeta}(s) = \frac{1}{3} (\epsilon_\infty + 2) \hat{\zeta}(s), \quad (2.6)$$

$$\hat{\zeta}(s) = \sum_t \left[\left(\hat{I} - \frac{1}{v_0} \hat{\alpha} \hat{\gamma} \right)^{-1} \right]^{ts} \sum_u \left(\hat{I} - \frac{1}{v_0} \hat{\alpha} \hat{\gamma} \right)^{su} Z_u^i, \quad (2.7)$$

$$\beta \delta_{ij} = \sum_{s, t} \left[\left(\hat{I} - \frac{1}{v_0} \hat{\alpha} \hat{\gamma} \right)^{-1} \hat{\alpha} \right]_{ij}^{st}, \quad (\hat{\alpha})_{ij}^{st} \equiv \delta_{st} \delta_{ij} \alpha_s; \quad (2.8)$$

здесь \hat{I} — единичный тензор. Соотношение (2.5) аналогично известной формуле Лорентц — Лорентца для ϵ_∞ , в которой однако в общем случае даже в кубических кристаллах β не равняется сумме поляризумостей ионов в ячейке. Заметим, что из условия электронейтральности элементарной ячейки кристалла $\sum_s Z_s^i = 0$ при использовании выражений (2.6), (2.7) автоматически следует правило сумм для $\hat{Z}(s)$

$$\sum_s Z_{ij}(s) = \frac{1}{3} (\epsilon_\infty + 2) \left(\sum_s Z_s^i \right) \delta_{ij} = 0. \quad (2.9)$$

Для описания низкочастотных диэлектрических свойств кристалла уравнения (2.1) и (2.2) необходимо дополнить уравнением²⁰ движения для ионов (ядер), которое в рассматриваемой модели имеет вид

$$M_s \omega^2 \mathbf{U}_{si}^q = \sum_{t, j} R_{s i, t j}(\mathbf{q}) \mathbf{U}_{t j}^q - Z_s^i e \mathbf{E}_{si}^q + \sum_{t, j} [Z_t^i e (\hat{\gamma} \hat{\alpha})_{ij}^{ts}] \mathbf{E}_{s j}^q, \quad (2.10)$$

где \hat{R} — вклад сил близкодействия в силовую матрицу, а второе и третье слагаемые в левой части уравнения описывают в дипольном приближении дальнодействующие кулоновские силы, действующие на ион в искаженной решетке (в линейном по \mathbf{U}_s^q приближении). Второе слагаемое определяется силой, действующей на ионный заряд, а третье — силой, действующей на индуцированный электронный дипольный момент иона²⁰.

Решая систему уравнений (2.1), (2.2), (2.10) с учетом соотношений (2.4) — (2.8), нетрудно получить следующие выражения для динамического (дисперсионного) уравнения, определяющего спектр и векторы поляризации

длинноволновых оптических фононов в гармоническом приближении, для силовой матрицы $\hat{\Phi}(\mathbf{q} \rightarrow 0)$ и низкочастотной ДП ε_0 *)

$$\omega^2 e_{si} = D_{si, t}(\mathbf{q}) e_{tj}, \quad \hat{D}_{st} = \frac{\hat{\Phi}_{st}}{(M_s M_t)^{1/2}}, \quad (2.11)$$

$$\hat{\Phi}_{st}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \hat{\Phi}_{st}(0) + \hat{Z}^+(s) \cdot \frac{4\pi e^2}{v_0} \hat{\mathcal{P}}^L \hat{Z}^*(t), \quad (2.12)$$

$$\hat{\mathcal{P}}_{ij}^L \equiv n_i n_j, \quad n_i = \frac{q_i}{q},$$

$$\hat{\Phi}_{st}(0) = \hat{R}_{st}(0) + \hat{C}_{st}(0), \quad (2.13)$$

$$\hat{C}_{st}(0) = -\frac{4\pi e^2}{v_0} \hat{Z}^+(s) \frac{\hat{I}}{\varepsilon_\infty + 2} \hat{Z}(t) + \hat{C}_{st}(0); \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} \hat{C}_{st}(0) = \frac{e^2}{v_0} \sum_u Z_u^i \left(\hat{I} - \frac{1}{v_0} \hat{\gamma} \hat{\alpha} \right)^{us} \left[\left(\hat{I} - \frac{1}{v_0} \hat{\gamma} \hat{\alpha} \right)^{-1} \hat{\gamma} \right]^{st} Z_t^i - \\ - \frac{e^2}{v_0} \sum_u Z_u^i \left(\hat{I} - \frac{1}{v_0} \hat{\gamma} \hat{\alpha} \right)^{us} \left[\left(\hat{I} - \frac{1}{v_0} \hat{\gamma} \hat{\alpha} \right)^{-1} \right]^{st} \sum_v \hat{\gamma}^{tv} Z_v^i, \end{aligned}$$

$$\varepsilon(\omega) \delta_{ij} = \varepsilon_\infty \delta_{ij} + \frac{4\pi e^2}{v_0} \sum_{s, t} \left\{ \frac{\hat{Z}(s)}{M_s^{1/2}} [(\hat{D} - \omega^2 \hat{I})^{-1}]^{st} \frac{\hat{Z}^+(t)}{M_t^{1/2}} \right\}_{ij}, \quad (2.15)$$

$$\varepsilon_0 \delta_{ij} = \varepsilon_\infty \delta_{ij} + \frac{4\pi e^2}{v_0} \sum_{s, t} \{ \hat{Z}(s) [\hat{\Phi}(0)^{-1}]^{st} \hat{Z}^+(t) \}_{ij}. \quad (2.16)$$

Выражения (2.5) — (2.8) и (2.11) — (2.16) эквивалентны соответствующим соотношениям в книге Борна и Куния ²⁰, гл. 5), и представлены здесь в форме, удобной для дальнейшего обсуждения.

Отметим, что в силу условия (2.9), кулоновский вклад в силовую матрицу автоматически удовлетворяет правилу сумм

$$\sum_s \Phi_{si, t}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \sum_t \Phi_{si, t}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = 0, \quad (2.17)$$

которое является следствием инвариантности полной энергии системы относительно адиабатически медленного смещения всех ядер кристалла как целого ²⁰ и обеспечивает существование звуковых колебаний решетки в диэлектриках.

Обсудим некоторые особенности полученных выражений. Прежде всего отметим, что полный кулоновский вклад в силовую матрицу состоит из двух частей: регулярной при $\mathbf{q} \rightarrow 0$, описываемой матрицей \hat{C} в (2.14), и неаналитической при $\mathbf{q} \rightarrow 0$ части, описываемой вторым слагаемым в (2.12). Неаналитическая часть связана с возникающим при продольных дипольно-активных оптических колебаниях решетки макроскопическим полем, и ответственна за расщепление между LO и TO частотами в полярных кристаллах. Частоты дипольно-активных TO колебаний определяются регулярной частью силовой матрицы (2.12). Принято считать ⁵, что ω_{TO}^2 имеет структуру вида

$$\omega_{TO}^2 = \omega_0^2 - \omega_{DD}^2, \quad (2.18)$$

где ω_0^2 — положительный вклад сил близкодействия (вклад \hat{R}), а $-\omega_{DD}^2$ — отрицательный вклад регулярной части диполь-дипольного взаимодействия

*) Длинноволновый предел $\mathbf{q} \rightarrow 0$ здесь и далее подразумевает выполнение неравенств $qa_0 \ll 1$, $qL \gg 1$, где L — размер кристалла. Для кристаллов с пьезоэффефтом в парафазе область низких частот предполагается расположенной выше области пьезоакустических резонансов: $\omega > v_{3B}q \gg v_{3B}L^{-1} \approx 10^4 - 10^5 \text{ с}^{-1}$.

(внутреннего поля) — вклад \hat{C} . Заметим, что при учете матрицы $\hat{\gamma}$ какое-либо строгое доказательство общего утверждения о знаках этих величин отсутствует, однако во многих ситуациях (2.18) выполняется, причем в нормальных диэлектриках ω_0^2 в несколько раз превышает ω_{DD}^2 , что и обеспечивает устойчивость ТО колебаний решетки в этих кристаллах. С точки зрения (2.18) нарушение устойчивости одного из ТО колебаний решетки происходит при выполнении условия

$$\omega_0^2 < \omega_{DD}^2 \quad (2.19)$$

и возможно либо за счет аномального уменьшения ω_0^2 , либо в результате аномального роста ω_{DD}^2 . Однозначный выбор между этими двумя возможностями затрудняется по целому ряду причин. Во-первых, это ограниченная применимость самой модели поляризуемых точечных ионов для описания кристаллов, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами, поскольку, как правило, эти соединения обладают более низкой ионностью, чем нормальные ионные кристаллы и являются скорее полупроводниками, чем диэлектриками. Так, например, в щелочно-галоидных кристаллах ширина запрещенной зоны $E_g \sim 7 - 10$ эВ, в то время как в сегнетоэлектриках со структурой перовскита $E_g \sim 1 - 4$ эВ, а в сегнетоэлектриках из группы A^4B^6 , со структурой $NaCl$ в парафазе, $E_g \sim 0,2 - 0,3$ эВ.

Во-вторых, имеется значительная неопределенность в выборе параметров модели: поляризуемостей и зарядов ионов и параметров, характеризующих близкодействие. Расчеты, проведенные для ряда соединений со структурой $NaCl$ и $CsCl$, для которых модельные параметры можно определить непосредственно по экспериментальным данным для ϵ_∞ , ω_{TO} и ω_{LO} ²⁰, показывают, что поляризуемости и заряды ионов отличаются от соответствующих значений для свободных ионов. В щелочно-галоидных кристаллах эти отличия оказались малыми. Так, при валентности, равной единице, ионный заряд Z^i , который входит в соотношения (2.6), (2.7) и (2.12) — (2.16), — порядка $0,8 - 0,9$ ²⁰. Это позволило Толпьюго²³ построить в приближении сильной связи микроскопическую теорию дипольных сил в щелочно-галоидных кристаллах со структурой типа $NaCl$, выбрав в качестве нулевого приближение неперекрывающихся ионов и учтя искажение волновых функций ионов за счет их перекрытия по теории возмущений. Однако такая теория едва ли применима для соединений A^4B^6 , в которых эффективный ионный заряд Z почти в четыре раза меньше валентности, равной двум.

Оставляя пока в стороне вопросы о применимости модели поляризуемых ионов для описания динамики решетки и диэлектрических свойств в сегнетоэлектриках типа смещения (мы вернемся к этому вопросу позднее), обсудим качественные выводы, которые можно сделать при рассмотрении причин неустойчивости ТО колебаний решетки в кубических ионных кристаллах в рамках этой модели.

Начнем с простейшего случая двухатомных кубических кристаллов, в которых внутреннее поле является лоренцевым²⁰, т. е. в уравнениях (2.5) — (2.10) и (2.14) следует положить $\hat{\gamma} = 0$. В результате для частот оптических колебаний решетки получаем

$$\omega_{TO}^2 = \omega_0^2 - \omega_{DD}^2, \quad (2.20)$$

$$\omega_{LO}^2 = \omega_{TO}^2 + \frac{Z^2}{\epsilon_\infty} \Omega^2, \quad \Omega^2 \equiv \frac{4\pi e^2}{\mu v_0}, \quad (2.21)$$

μ — приведенная масса ячейки,

$$\omega_{DD}^2 = (\epsilon_\infty + 2) \left(\frac{Z^i}{3} \right)^2 \Omega^2 = \frac{Z^2}{\epsilon_\infty + 2} \Omega^2. \quad (2.22)$$

В (2.22) учтено, что скалярный макроскопический заряд Z связан с эффективным ионным зарядом Z^i соотношением (см. (2.6), (2.7))

$$Z = \frac{1}{3} (\varepsilon_\infty - 2) Z^i, \quad Z = |Z_s|, \quad Z^i = |Z_s^i|. \quad (2.23)$$

Из выражений (2.20), (2.22), (2.23) видно, что росту вклада дипольных сил в ω_{TO} , т. е. неустойчивости ТО колебаний решетки, способствует рост электронной ДП ε_∞ ; при этом одновременно должен наблюдаться рост макроскопического заряда Z . Именно такая тенденция наблюдается в соединениях со структурой типа NaCl и CsCl . При этом, в соединениях A^4B^6 эта тенденция выражена наиболее сильно. Более подробно вопрос о влиянии дипольных сил на устойчивость ТО колебаний решетки в двухатомных кубических кристаллах обсуждается в разделе 4.

Перейдем к рассмотрению многоатомных кубических сегнетоэлектриков со структурой типа первовскита. Расчет внутренних полей в кристаллах с этой структурой, выполненный в работах^{24–26}, показал, что внутреннее поле в структуре первовскита не является лоренцевым, причем отдельные структурные константы внутреннего поля γ_{ij}^{st} достигают значений порядка 30, т. е. почти на порядок превышают лоренцов фактор $4\pi/3$. Учитывая, что электронная поляризуемость в этих соединениях не очень велика ($\varepsilon_\infty \sim 5–7$)²⁷, можно ожидать, что наличие аномально больших структурных констант внутреннего поля играет важную роль в сегнетоэлектрической неустойчивости этих соединений, приводя к аномально большому вкладу дипольных сил в одну из частот ТО колебаний решетки в кубической фазе. Впервые эти соображения были высказаны в работах Сканави^{26,28} и Слэтера²⁹. В этих работах в рамках одноионной модели были выполнены первые оценочные расчеты для титаната бария BaTiO_3 , подтвердившие это предположение. Было выяснено, что отличие внутреннего поля от лоренцова слабо влияет на величину ε_∞ вследствие приближенного равенства электронных поляризуемостей бария и кислорода, но сильно влияет на величину низкочастотной ДП ε_0 . Расчет, проведенный Слэтером, показал, что в одноионном приближении (сегнетоактивным считался ион титана) одновременный учет электронных поляризуемостей ионов бария и кислорода и отличия внутреннего поля от лоренцова приводит к увеличению дипольного вклада в частоту критического ТО колебания примерно в 16 раз, а учет отличия внутреннего поля от лоренцова в пренебрежении электронными поляризуемостями ионов, примерно в 6 раз, по сравнению с приближением, в котором внутреннее поле считалось лоренцевым, а ионы — жесткими.

Однако расчеты, проведенные в работах Сканави и Слэтера, нельзя считать вполне удовлетворительными, как вследствие использования в этих работах одноионного приближения, так и вследствие неточного расчета локального действующего (поляризующего) поля — не учитывалось последнее слагаемое в (2.2)³⁰, и неточного вычисления кулоновского вклада в силу, действующую на ион в искаженной решетке, — не учитывалась сила, действующая на индуцированный электронный дипольный момент иона (последнее слагаемое в (2.10)). Последовательный расчет частот оптических колебаний решетки в кубической фазе BaTiO_3 с помощью уравнений (2.11) — (2.14) был проведен в работах Дворжака и Яновеца^{31,32}. С помощью теоретико-группового анализа³³ длинноволновых колебаний решетки в структуре первовскита^{31,32} были найдены частоты всех четырех оптических ветвей спектра колебаний решетки в титанате бария (без учета расщеплений, связанных с макрополем). Три из них оказались дипольно-активными. Частота одного из дипольно-активных ТО колебаний решетки оказалась лежащей значительно ниже остальных трех частот и чувствительной к выбору параметров, характеризующих кулоновский вклад в динамическую матрицу. В процессе расчета варьировались как электронные поляризуемости ионов

α_s , так и эффективные ионные заряды Z_s^i . Величина ионных зарядов изменилась введением масштабного множителя r , общего для всех ионов

$$Z_s^i = r Z_s^v,$$

где Z_s^v — идеальные ионные заряды, соответствующие валентностям ионов ($Z_{\text{Ba}}^v = 2$, $Z_{\text{Ti}}^v = 4$, $Z_{\text{O}}^v = -2$). Оказалось, что при выборе в качестве α_s значений, найденных Слэтером из оптических данных, одна из дипольно-активных ТО частот обращается в нуль при $r = 0,226$, что хорошо согласуется с выводом Слэтера, что эффективный заряд титана равен скорее единице, чем четырем²⁹. С другой стороны, при полном пренебрежении электронными поляризациями ионов, т. е. в модели жестких ионов, неустойчивость наступает лишь при $r = 1,7$ ³². Частоты остальных трех оптических ветвей имеют нормальный порядок величины, слабо изменяясь при варьировании параметров дальнодействия. В работе³² рассматривалось также влияние на оптические частоты изменения постоянной решетки. Выяснилось, что изменение постоянной решетки сильно влияет на величину частоты критических ТО колебаний и слабо на остальные частоты. При этом в модели жестких ионов критическая частота понижалась при увеличении объема кристалла, в соответствии с экспериментальным фактом, чем сжатие кристалла стабилизирует кубическую фазу, понижая T_c ⁵. Однако в модели поляризуемых ионов наблюдалось увеличение частоты критических колебаний с ростом объема³². Возможное объяснение расхождения с экспериментальной зависимостью заключается в пренебрежении зависимостью поляризаций ионов α_s от объема. Действительно, как видно из формулы Лоренц — Лорентца, отсутствие зависимости α_s от объема всегда приводит к уменьшению ϵ_∞ с ростом объема из-за увеличения v_0 и следовательно, к уменьшению дипольного вклада в ω_{TO}^2 , т. е. к росту ω_{TO}^2 .

К сожалению, в работах^{31,32} не рассматривался случай лоренцева внутреннего поля, когда $\gamma = 0$. Поэтому о влиянии на устойчивость критических ТО колебаний аномально больших структурных констант внутреннего поля в перовскитах можно судить лишь на основе приближенных расчетов Слэтера и Сканави.

Таким образом, результаты рассмотрения двухатомных кубических кристаллов и соединений со структурой перовскита указывают на диполь-дипольное взаимодействие, как на возможную причину сегнето-электрической неустойчивости в сегнетоэлектриках типа смещения.

Рассмотрение дипольных кулоновских сил в качестве возможной причины неустойчивости решетки в сегнетоэлектриках типа смещения является, на наш взгляд, естественным, поскольку все известные сегнетоэлектрики являются ионными кристаллами, а сегнетоэлектрические свойства являются следствием неустойчивости именно дипольно-активного поперечного оптического колебания решетки, причем не наблюдается никакой тенденции к малости для дипольно-неактивных оптических частот, например, в перовскитах, что можно было бы ожидать, если бы существенную роль играла малость ω_0^2 , т. е. слабость близкодействия. Не наблюдается и заметного различия упругих постоянных в сегнетоэлектриках и в нормальных диэлектриках, что естественно, если главную роль играют дипольные силы, так как учет электронных поляризаций ионов существенно влияет на величину ω_{DD}^2 и ω_{TO}^2 , не влияя на упругие постоянные, по крайней мере, в центросимметричных кристаллах. Использование же модели точечных поляризуемых ионов для описания дипольных сил также представляется оправданным, по крайней мере на качественном уровне, так как эта модель содержит только параметры, имеющие непосредственный физический смысл, причем оперирует с минимальным числом таких параметров. Далее, модель точечных поляризуемых ионов является простейшей нетривиальной точно решаемой моделью, учитывающей прямое кулоновское взаимодействие, как электрон-ионное, так

и электрон-электронное, что важно, поскольку, как подчеркивалось во введении, устойчивость решетки определяется полной энергией кристалла с учетом взаимодействия. И, наконец, что немаловажно, рассматриваемая модель позволяет получать правильные порядковые оценки целого ряда величин^{5,8,29}, описывающих фазовый переход в сегнетоэлектриках типа смещения^{5,8,29}.

В то же время, наряду с соображениями в пользу модели поляризуемых точечных ионов можно привести, казалось бы, убедительные аргументы, основанные на физических соображениях и показывающие, что модель поляризуемых точечных ионов непосредственно неприменима для описания электронного вклада в диполь-дипольное взаимодействие в полупроводниках, т. е. в соединениях с сильно делокализованными валентными электронами^{21,34,35}. Особенно сложной в этом смысле является ситуация в узкощельных полупроводниковых соединениях из группы A^4B^6 , для описания которых модель поляризуемых точечных ионов заведомо непригодна. Попытки уточнения модели поляризуемых точечных ионов с учетом особенностей электронной структуры A^4B^6 ^{21,34,35} приводят к выводу об отсутствии связи между большими значениями ϵ_∞ в этих соединениях и сегнетоэлектрическими свойствами A^4B^6 . К такому же выводу, хотя и основанному на более формальных соображениях, пришли авторы работы³⁶.

Таким образом, для решения вопроса о роли дипольных сил в задаче о фазовом переходе в сегнетоэлектриках типа смещения необходимо выйти за рамки модельного рассмотрения диполь-дипольного взаимодействия в неметаллических кристаллах.

Обсудим теперь зонный подход к задаче о неустойчивости решетки в сегнетоэлектриках типа смещения. В различных вариантах зонного подхода³⁷⁻⁴⁰ исходным является представление о совокупности невзаимодействующих затравочных критических ТО фононов и валентных электронов. Затравочные ТО фононы описывают устойчивые колебания решетки. При включении межзонного электрон-фононного взаимодействия фрелиховского типа, т. е. первого порядка по смещениям ионов, происходит перенормировка частот критических ТО колебаний. При этом в гармоническом приближении, которому соответствует второй порядок теории возмущений по электрон-фононному взаимодействию, вклад валентных электронов в ω_{TO}^2 автоматически оказывается отрицательным, поскольку учет любого взаимодействия во втором порядке теории возмущений всегда понижает энергию основного состояния⁴¹. В результате происходит уменьшение перенормированной частоты колебаний по сравнению с затравочной. При достаточной величине электрон-фононного взаимодействия поправка может превзойти квадрат затравочной частоты и возникнет неустойчивость. Поскольку эти рассуждения полностью переносятся на случай любых других нормальных колебаний решетки и любого электрон-фононного взаимодействия фрелиховского типа, то даже в рамках приведенных рассуждений возникает ряд вопросов, например, почему именно дипольно-активные ТО колебания становятся неустойчивыми, почему они остаются устойчивыми в нормальных диэлектриках и полупроводниках, что такое затравочные фононы и т. д.

Кроме указанных, возникает также ряд вопросов, связанных с применимостью самого подхода, основанного на гамильтониане Фрелиха, для описания динамики решетки в неметаллических кристаллах. Неприменимость такого подхода в металлах хорошо известна^{42,43}. Недостатки рассматриваемого подхода к описанию динамики решетки сохраняются и для неметаллических кристаллов,— это относится, например, к вопросу о влиянии кулоновского межэлектронного взаимодействия на перенормировку фононных частот и связанному с ним вопросу об экранировке электрон-фононного взаимодействия. Кроме того, при обсуждении оптических колебаний в неметаллических кристаллах возникает вопрос о роли нефрелиховских, т. е. второго порядка по смещениям ионов, членов в электрон-фононном взаимодействии.

ствии, которые приводят к перенормировке фононных частот в первом порядке теории возмущений и, вообще говоря, стабилизируют ТО колебания. Мы, однако, отложим обсуждение этих вопросов и вернемся к ним после того, как дадим обзор современной микроскопической теории динамики решетки.

3. МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ

3.1. Вычисление электронного вклада в динамическую матрицу

Микроскопический подход к вычислению электронного вклада в динамику решетки основан на очень давней идее Борна и Оппенгеймера⁴⁴ об адиабатическом разделении медленного движения ядер и быстрого движения электронов при расчете энергии молекул. Позднее аналогичный расчет был обобщен на кристаллы. Суть этого приближения сводится к следующему. Учитывая существенную разницу скоростей электронов и ионов $(m/M)^{1/2}$, где m — масса электрона и M — масса ядра, можно получить две несвязанные (с точностью до малых неадиабатических поправок) системы электронов и ядер. Первая из них описывается уравнением Шрёдингера для электронов в поле произвольного расположения ядер

$$(T_e + V_{ee} + V_{ne}) \psi_v(r, R) = E_v(r, R) \psi_v(r, R), \quad (3.1)$$

здесь T_{ee} — кинетическая энергия электронов, V_{ee} — кулоновское межэлектронное взаимодействие и V_{ne} — электрон-ядерное взаимодействие. Ядерная же система описывается следующим уравнением

$$(T_n + V_{nn} + E_v(R)) \chi(R) = E\chi(R), \quad (3.2)$$

где T_n — кинетическая энергия ядер, V_{nn} — их кулоновское взаимодействие, и $E_v(R)$ — энергия электронов, возникающая из уравнения (3.1), которая входит в уравнение для ядер как дополнительная к V_{nn} потенциальная энергия.

Мы не будем за недостатком места останавливаться подробно на исследовании пределов применимости адиабатического приближения — этот вопрос подробно изложен, например, в обзорах Бровмана и Кагана⁴² и Максимова⁴³, а ограничимся кратким резюме существующих к настоящему времени представлений.

а) При вычислении фононных спектров кристаллов в рамках гармонического приближения неадиабатическими поправками можно пренебречь для кристаллов любого типа (диэлектриков, полупроводников и металлов). В неметаллических кристаллах неадиабатические поправки к частотам подавляющего большинства нормальных колебаний решетки малы по параметру ω/E_{av} , где ω — характерная фононная частота, а E_{av} — средняя ширина запрещенной зоны, имеющая величину порядка нескольких электрон-вольт и более. В металлах, в которых щель в спектре электронных возбуждений отсутствует, малость неадиабатических поправок к фононным частотам, как было показано в работах Бровмана и Кагана⁴⁵ и Честера⁴⁶, определяется параметром ω/ϵ_F , где ϵ_F — фермиевская энергия электронов. Это обусловлено тем, что в формировании фононного спектра в металлах принимают участие все электроны, содержащиеся под поверхностью Ферми, а неадиабатичность существенна лишь для электронов, находящихся в тонком слое с толщиной порядка ω вблизи поверхности Ферми.

Сказанное относится к фононному спектру кристалла в целом. Что касается отдельных малых групп фононных частот, то в полупроводниках возможны ситуации, когда эффекты неадиабатичности становятся существенными. Так, в чистых бесщелевых полупроводниках учет неадиабатичности

приводит к существенной перенормировке скорости звука для возбуждений с достаточно большой длиной волны⁴⁷. Другой случай реализуется в полярных полупроводниках при наличии свободных носителей и связан с сильным взаимодействием продольных оптических колебаний решетки с продольными возбуждениями плотности заряда носителей (плазмонами)⁴⁸. Заметим однако, что в этих и в других возможных случаях речь идет о влиянии неадиабатичности на частоты спектра возбуждений решетки, определяемые в гармоническом приближении из динамического уравнения

$$\omega^2 \mathbf{e}_\sigma = D_{\sigma\sigma'}(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{e}_{\sigma'}, \quad (3.3)$$

где $\hat{D}(\mathbf{q}, \omega)$ — динамическая матрица, а \mathbf{e}_σ — векторы поляризации. Частотная зависимость динамической матрицы определяется частотной зависимостью электронного вклада, который может быть выражен через полную продольную восприимчивость электронной подсистемы $\chi(\omega)$ (см. об этом ниже), и обусловлена запаздыванием электронного отклика на изменение потенциала ядер $\delta\hat{V}_{ne}$, вызванного их смещением из равновесных положений, иными словами, неадиабатичностью движения электронов. Таким образом, адиабатическому приближению соответствует использование статического значения $\hat{\chi}(0)$ при вычислении электронного вклада в \hat{D} . При учете ангармонических эффектов перенормированный взаимодействием фононный спектр определяется уравнением, аналогичным (3.5), с заменой \hat{D} на величину⁵

$$\hat{\Gamma}(\mathbf{q}, \omega) = \hat{D}(\mathbf{q}, \omega) + \hat{\Sigma}(\mathbf{q}, \omega), \quad (3.4)$$

где $\hat{\Sigma}(\mathbf{q}, \omega)$ — собственно энергетическая часть, описывающая эффекты фонон-фононного взаимодействия.

Для дальнейшего существенно следующее обстоятельство. Определяющие устойчивость кристалла относительно смещений ядер коэффициенты при квадратичных по смещениям ядер членах в разложении свободной энергии непосредственно выражаются через статические значения $\hat{\Gamma}(\mathbf{q}, 0)$ ⁵. Таким образом, в гармоническом приближении проблема устойчивости кристаллической решетки непосредственно сводится к вычислению фононного спектра кристалла в адиабатическом приближении, и вопрос о неадиабатических поправках к фононным частотам существенный при обсуждении спектра возбуждений системы, не имеет отношения к задаче об устойчивости решетки.

Поэтому использование рядом авторов (см. ⁴⁰ и цитированную там литературу) термина «вибронная теория сегнетоэлектричества», подчеркивающего существенную роль вибронных, т. е. связанных с неадиабатичностью электронной подсистемы, эффектов, является ничем не оправданной попыткой перенести в теорию кристаллов заимствованную из теории молекул терминологию. Тем более, что во всех работах, в которых эта терминология используется, все расчеты ведутся фактически в адиабатическом приближении, в смысле, указанном выше при обсуждении динамического уравнения (3.3).

6) Для электронной подсистемы эффекты, связанные с неадиабатичностью, во многих случаях играют определяющую роль. Это относится к кинетическим явлениям в металлах и полупроводниках, к полярному эффекту в диэлектриках, к температурной зависимости ширины запрещенной зоны в узкощельных полупроводниках и т. д.

Как ясно из изложенного выше, первая стадия любого микроскопического расчета динамики решетки состоит в вычислении энергии основного состояния электронной подсистемы как функции координат ядер, которые являются для электронов источником внешнего поля. Наиболее легко эта задача решается в случае нормальных металлов, где можно провести последовательную процедуру разложения в ряд теории возмущений по слабому

электрон-ионному псевдопотенциалу (см. обзор⁴²). Гораздо сложнее обстоит дело в случае переходных металлов, а также полупроводников и диэлектриков. В последние годы, однако, в решении этой задачи были достигнуты значительные успехи. В рамках последовательной стандартной теории многих тел были получены формально точные выражения для полного электронного вклада в гармонические и ангармонические силовые постоянные решетки через соответствующие линейные и нелинейные восприимчивости электронной подсистемы (см. работы^{43,49–54}). Мы вернемся к обсуждению этого подхода в дальнейшем, а сейчас нам хотелось бы остановиться на существующих методах расчетов полной энергии кристалла.

Для кристаллов, состоящих из насыщенных «элементарных» единиц (ионов, атомов или молекул с заполненными электронными оболочками), при вычислении энергии связи также могут быть применены методы теории возмущений. После выделения кулоновской энергии связи Маделунга в ионных соединениях, оставшаяся часть определяется силами близкодействия и связана в основном с перекрытием соседних ионов. В первом приближении энергия равна среднему значению гамильтониана, вычисленному с невозмущенными волновыми функциями свободных ионов. Эффект искажения волновых функций ионов приводит к поправкам более высокого порядка теории возмущений. Первые расчеты такого рода для щелочно-галоидных кристаллов были проведены Ландсхоффом⁵⁵ и Лёвдином⁵⁶. В ряде случаев, однако, эффект искажения волновых функций необходимо принимать во внимание с самого начала. Так обстоит дело в кристаллах с ван дер Ваальсовым взаимодействием, которое возникает во втором порядке теории возмущений, при рассмотрении оптических колебаний решетки²³ и т. д.

Наиболее общим и строгим методом расчета энергии основного состояния системы взаимодействующих электронов во внешнем статическом локальном потенциале является в настоящее время метод функционала плотности, предложенный в работах Кона, Хоэнберга и Шэма^{57,58} (см. также обзоры^{59,60} и сборник⁶¹), суть которого мы сейчас кратко изложим.

Основой данного метода служит доказанная Хоэнбергом и Коном следующая теорема:

1) Энергия основного состояния системы тождественных бессpinовых фермионов с произвольным взаимодействием, находящихся в скалярном локальном, статическом потенциале, является однозначным функционалом плотности числа частиц

$$E = E \{n(\mathbf{r})\}. \quad (3.5)$$

2) При фиксированном числе частиц, т. е. при условии

$$\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) = N,$$

этот функционал достигает своего минимального значения по отношению к вариации плотности $n(\mathbf{r})$, когда плотность совпадает с точным значением для основного состояния системы, т. е.

$$\frac{\delta E \{n\}}{\delta n} \Big|_{n=n_0(\mathbf{r})} = 0. \quad (3.6)$$

Впоследствии теорема Кона — Хоэнберга была обобщена на случай частиц со спином, на релятивистский случай, на случай конечных температур и т. д.⁶⁰. Функционал энергии $E \{n\}$ можно записать в следующем виде⁶²

$$E \{n\} = T \{n\} + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \tilde{E}_{\text{xc}} \{n\}; \quad (3.7)$$

здесь $T \{n\}$ — функционал кинетической энергии, второе слагаемое — энергия взаимодействия с внешним полем, которое в кристаллах можно

записать в виде

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} V_{\text{ne}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}),$$

где V_{ne} — электрон-ядерный потенциал, а \mathbf{R} — равновесные координаты ядер. Третье слагаемое в (3.7) — вклад прямого кулоновского межэлектронного взаимодействия (энергия Хартри) и последнее, четвертое слагаемое представляет собой обменно-корреляционный функционал, описывающий вклад обменно-корреляционного межэлектронного взаимодействия в потенциальную энергию системы.

К сожалению, более или менее точный вид выражений для функционалов кинетической и обменно-корреляционной энергии, необходимый для конкретных расчетов, известен лишь для однородного электронного газа. Для невзаимодействующего электронного газа функционал кинетической энергии имеет вид

$$T\{n\} = C_0 \int d\mathbf{r} n^{5/3}(\mathbf{r}). \quad (3.8)$$

Функционал обменно-корреляционной энергии в однородном случае можно записать в виде

$$\tilde{E}_{\text{xc}}\{n\} = \int d\mathbf{r} \varepsilon_{\text{xc}}(n(\mathbf{r})), \quad (3.9)$$

где $\varepsilon_{\text{xc}}(n)$ — функция плотности, известная из расчетов методом Монте-Карло в широком интервале плотностей⁶³. В простейшем случае учета только обменных эффектов

$$\varepsilon_{\text{xc}}(n) = C_2 n^{4/3}; \quad (3.10)$$

здесь C_0 и C_2 — константы, не зависящие от плотности. Использование выражений (3.8) — (3.10) немедленно приводит нас к функционалу теории Томаса — Ферми — Дирака, известному уже с 30-х годов

$$\begin{aligned} E_{\text{TFD}}\{n\} = & \\ = & C_0 \int d\mathbf{r} n^{5/3}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + C_2 \int d\mathbf{r} n^{4/3}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3.11)$$

Мы не будем останавливаться на изложении этой теории и ее приложений (см. ^{60,61,64}), а обсудим коротко лишь некоторые расчеты энергии основного состояния и ряда других статических свойств, проведенные этим методом для ряда ионных и молекулярных кристаллов. Основная идея этих расчетов, как и в методе Левдина⁵⁶, состоит в том, что эти кристаллы в первом приближении можно представить состоящими из элементарных единиц (ионов, атомов, молекул) с замкнутыми электронными оболочками. Это позволяет с хорошей точностью использовать для расчетов электронной плотности кристалла волновые функции свободных ионов, атомов или молекул, найденные, например, с помощью расчетов по методу Хартри — Фока, рассматривая полную электронную плотность, как суперпозицию плотностей отдельных элементарных единиц. Подставляя найденную плотность $n(\mathbf{r})$ в функционал (3.11), можно найти энергию основного состояния системы, а минимизируя ее по параметрам решетки, можно определить равновесные значения этих параметров. Энергия связи в этом приближении определяется выражением

$$\Delta E(\mathbf{R}) = E\left\{\sum_i n_i\right\} - \sum_i E\{n_i\}, \quad (3.12)$$

где суммирование проводится по всем ионам, атомам или молекулам. При этом, сумма межъядерного кулоновского взаимодействия совместно с элек-

трон-ионным и хартриевским электрон-электронным взаимодействиям для нейтральных атомов полагается равной нулю, а для ионов — заменяется энергией Маделунга для межионного взаимодействия. Рассматривая энергию связи как функцию параметров решетки и аппроксимируя полученную кривую простыми феноменологическими выражениями для парного межионного или межатомного взаимодействий, можно найти параметры этого взаимодействия «из первых принципов».

Первые расчеты такого рода были проведены еще в 30-х годах в работах Иенсена, Ленца и Гомбаша (см. обзор этих работ в книге²⁰). Отдельные расчеты этим методом для кристаллов проводились также в 50—60-х годах (см. ссылки на соответствующие работы в⁶⁵). Современный этап такого типа расчетов начался в 1970 г. с работы⁶⁶ о вычислении межатомных взаимодействий в рамках функционала (3.11). Дальнейшее развитие этот метод получил в работах^{65,67-71}, в которых обменно-корреляционный вклад в энергию учитывался более точно, чем в обменном приближении, с использованием полученной Кимом и Гордоном⁶⁵ интерполяционной формулы для $\varepsilon_{xc}(n)$ и приближения локальной плотности. В этих работах были проведены расчеты энергии связи, равновесных межатомных расстояний, давления полиморфных превращений, упругих постоянных и т. п. для большого числа ионных и молекулярных кристаллов и получено хорошее согласие с экспериментальными данными. Фононные спектры в этих работах не вычислялись. Это было сделано в работах⁷²⁻⁷⁵ в связи с обсуждением различных типов неустойчивости решетки в ионных кристаллах: плавления, перехода в суперионное состояние и структурной неустойчивости.

Рассматриваемый метод обладает рядом недостатков, например, использование выражения (3.10) для кинетической энергии, которое является весьма грубой аппроксимацией⁶⁰, а также несамосогласованность расчетов электронной плотности в смысле условия (3.6). В последние годы были развиты более строгие и последовательные подходы к вычислению свойств основного состояния кристаллов и фононных спектров, в которых эти и ряд других недостатков отсутствуют. К изложению этих подходов мы и перейдем.

С этой целью мы прежде всего кратко опишем более последовательный подход к самому методу функционала плотности, предложенный в работе Кона и Шэма⁸⁸. Чтобы избавиться от трудностей, связанных с тем, что неизвестен точный вид функционала кинетической энергии, они добавили и вычли из функционала (3.7) кинетическую энергию невзаимодействующих электронов той же плотности $T_0\{n\}$

$$E\{n\} = T_0\{n\} + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{xc}\{n\}. \quad (3.13)$$

Здесь E_{xc} — полная обменно-корреляционная энергия системы

$$E_{xc}\{n\} = \tilde{E}_{xc}\{n\} + T\{n\} - T_0\{n\}.$$

Далее, представляя электронную плотность в виде

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i n_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3.14)$$

где n_i — числа заполнения одночастичных состояний, равные нулю или единице, можно получить из условия минимума (3.6) следующие уравнения для волновых функций φ_i

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + V_{xc}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = E_i \varphi_i(\mathbf{r}); \quad (3.15)$$

здесь $V_{xc}(\mathbf{r})$ — обменно-корреляционный потенциал

$$V_{xc}\{n(x)\} = \frac{\delta}{\delta n} E_{xc}\{n\}. \quad (3.16)$$

Перепишем уравнение (3.15) в виде

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_{\text{eff}}(r) \right) \varphi_i(r) = E_i \varphi_i(r); \quad (3.17)$$

получаем обычное одночастичное уравнение Шрёдингера с эффективным потенциалом

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{ext}}(r) + V_H(r) + V_{\text{xc}}(r). \quad (3.18)$$

Полная энергия системы взаимодействующих электронов следующим образом выражается через решения уравнения (3.17)

$$E\{n\} = \sum_i n_i E_i - \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{xc}}\{n\} - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{\text{xc}}(\mathbf{r}). \quad (3.19)$$

Второе и четвертое слагаемые в этом равенстве возникают, как обычно, из-за необходимости вычитания дважды учтенных при суммировании одночастичных энергий прямого кулоновского и обменно-корреляционного взаимодействия. За недостатком места мы не будем останавливаться на более подробном обсуждении метода Кона — Шэма, а также основной в этом методе проблемы построения обменно-корреляционного потенциала $V_{\text{xc}}\{n\}$, — интересующиеся этими вопросами могут обратиться к работам^{68,78–78}, а также к книге⁶¹ и обзорам^{59,60,78}.

Метод Кона — Шэма вместе с соотношениями для энергии (3.13) или (3.19) при подходящем выборе выражения для обменно-корреляционного функционала E_{xc} (обычно используется приближение локальной плотности и результаты расчетов $\epsilon_{\text{xc}}(n)$ для однородного электронного газа) позволяет в принципе провести самосогласованный расчет из первых принципов свойств основного состояния кристалла, в том числе энергии и электронной плотности. Схема такого самосогласованного расчета приведена в обзоре⁸⁰.

Остановимся подробнее на интересующем нас вопросе о вычислении из первых принципов фононных спектров неметаллических кристаллов. В настоящее время существует два метода расчета: прямой метод «вмороженных»^{80–82} фононов и диэлектрический метод, основанный на точных микроскопических выражениях для силовой матрицы^{51–53}. Оба подхода используют метод функционала плотности, первый — для вычисления энергии основного состояния при заданной конфигурации ядер, а второй — для вычисления статической электронной восприимчивости.

Метод «вмороженных» фононов состоит в прямом построении (вычислении) адиабатического потенциала, в котором движутся ядра. Для этого вычисляется полная энергия основного состояния системы для неискаженной решетки и при наличии искажения, соответствующего одному из нормальных колебаний решетки, и находится их разность как функция параметров искажения. Такой подход позволяет находить не только частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении, но и вычислять параметры, характеризующие ангармонизм колебаний решетки^{80–83}. В последние годы был проведен ряд расчетов этим методом фононных спектров нескольких полупроводниковых и металлических кристаллов^{80–86}. Особый интерес представляют расчеты, выполненные из первых принципов, т. е. без подгоночных параметров, — задавались лишь заряды и массы ядер и тип кристаллической структуры (межатомные расстояния для равновесной конфигурации ядер также определялись в процессе расчета)^{80,82–85}. Точность таких расчетов, несмотря на использование ряда приближений, оказалась неожиданно высокой⁸⁰: вычисленные значения энергии связи, постоянной решетки, упругих постоянных и фононных частот отличались от экспериментальных значений на величину порядка процента или даже долей процента. В качестве примера мы приведем результаты расчета для кремния и германия, полученные в работе⁸⁴. Как видно из выражения (3.13) для функционала энергии, величина

$\omega^2(\mathbf{q})$, где \mathbf{q} — волновой вектор, может быть представлена в виде суммы следующих вкладов

$$\omega^2(\mathbf{q}) = \omega_{ii}^2 + \omega_e^2, \quad \omega_e^2 = \omega_{kin}^2 + \omega_{ei}^2 + \omega_H^2 + \omega_{xc}^2, \quad (3.20)$$

где ω_{ii}^2 — вклад от межионных взаимодействий (взаимодействий остов — остов), ω_e^2 — полный вклад валентных электронов, который состоит из ω_{kin}^2 — вклада от кинетической энергии электронов, ω_{ei}^2 — от взаимодействия электронов с ионными остовами, ω_H^2 и ω_{xc}^2 — хартриевской и обменно-корреляционный вклады от кулоновского взаимодействия между валентными

Таблица I. Вклады в силовые постоянные для фононов в точках Г и Х и величину $2a(c_{11} - c_{12})$ для кремния и германия⁸⁴. Все результаты даны в единицах эВ/А². См. также пояснения в тексте

	Si			Ge		
	LTO (Г)	ТА (Х)	$2a(c_{11} - c_{12})$	LTO (Г)	ТА (Х)	$2a(c_{11} - c_{12})$
k_{kin}	30,88	-17,49	-8,58	16,40	-10,76	-6,43
k'_{ei}	-72,28	58,06	57,99	-38,27	45,72	49,86
k_H	26,98	-19,39	-19,25	3,11	-15,64	-18,10
k_{xc}	-7,30	6,19	5,25	-0,40	4,67	4,81
k_e	-21,82	27,38	35,40	-19,15	23,99	30,13
k'_{ii}	48,26	-25,11	-28,14	42,70	-22,22	-24,90
k_{tot}	26,44	2,27	7,26	23,55	1,77	5,23
k_{tot}^{exp}	27,75	2,32	6,96	24,73	1,71	5,79

электронами. В табл. I приведены взятые из работы⁸⁴ значения соответствующих (3.20) модулей

$$\chi^2 = 2 \frac{\Delta E(\mathbf{U}^q)}{|\mathbf{U}^q|^2},$$

где \mathbf{U}^q — нормальная координата, для оптических колебаний решетки в точке Г и для поперечных акустических колебаний на границе зоны в точке Х для германия и кремния. Как видно из этой таблицы, многие из парциальных вкладов в фононные частоты велики по абсолютной величине и, вообще говоря, порядка самой фононной частоты или даже больше ее. Это показывает, что проблема «мягких» мод колебаний решетки в кристаллах очень непроста, поскольку при формировании фононного спектра происходит довольно тонкая компенсация различных вкладов. Далее, как можно видеть из расчетов поперечной акустической моды на краю зоны (ТА (Х)), электронный вклад в эту модуляция является стабилизирующим ($\omega_e^2 > 0$), в отличие от простейших моделей, в которых электронный вклад считается всегда дестабилизирующим.

Изложенный выше метод «вмороженных» фононов в принципе применим лишь для расчета нормальных мод с волновым вектором \mathbf{q} , соизмеримым с каким-либо вектором обратной решетки, так как только в этом случае искаженная структура остается периодической и одночастичные уравнения (3.15), (3.16) могут быть решены. При этом новая ячейка искаженной структуры должна быть не слишком велика (должна содержать не слишком много атомов)⁸¹. Определенные трудности возникают также при расчетах этим методом фононных спектров полярных кристаллов, из-за возникающего при продольных оптических колебаниях макроскопического поля⁸⁶. Мы не будем, однако, останавливаться на обсуждении этих вопросов, ограничившись лишь ссылкой на книгу⁸³ и обзор⁸², а перейдем к изложению наиболее универсального метода расчета фононных спектров в кристаллах, основан-

ного на результатах работ^{50–53}, в котором указанные выше трудности не возникают.

Суть метода заключается в непосредственном вычислении изменения энергии электронной системы δE с помощью стандартной многочастичной теории возмущений по изменению электрон-ядерного взаимодействия $\delta V_n(\mathbf{r})$, связанному со смещением ядер из положений равновесия. Как показано в работах^{50–53}, изменение энергии электронов во втором порядке по смещениям U_s^R можно выразить через продольную микроскопическую восприимчивость электронов $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, которая описывает линейный отклик плотности электронов на изменение внешнего потенциала

$$\delta \rho_e(\mathbf{r}) = \hat{\chi} \delta V_{\text{eff}} = \int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}'). \quad (3.21)$$

Учитывая в электронном гамильтониане слагаемые 1-го и 2-го порядка по смещениям, изменение потенциала можно записать как

$$\delta V_n = \delta V_n^1 + \delta V_n^2. \quad (3.22)$$

Тогда изменение энергии с точностью до 2-го порядка по U_s^R , как сказано в^{50–53}, можно записать в виде

$$\delta E^2 = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \delta V_n^1(\mathbf{r}) \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta V_n^1(\mathbf{r}') + \delta \tilde{E}^2, \quad (3.23)$$

слагаемое $\delta \tilde{E}^2$ возникает из учета в 1-м порядке теории возмущений члена δV^2 . Оно также может быть выражено через восприимчивость $\chi(r, r')$, мы, однако, здесь для экономии места не будем этого делать. Важно, что это слагаемое гарантирует трансляционную инвариантность величины δE^2 , так что при сдвиге ядер как целого $U_s^R = \text{const}$ изменение энергии обращается в нуль.

Изменение энергии δE^2 , записанное в виде (3.23), имеет простой физический смысл и представляет собой просто энергию кулоновского взаимодействия избыточного заряда электронов $\delta \rho_e$, возникающего под действием изменения потенциала δV_n с изменением этого потенциала. В полярных кристаллах δE^2 содержит расходящиеся при $U_s^R = \text{const}$ части. Аналогичные расходящиеся слагаемые содержит также вклад межъядерного взаимодействия. Особые вклады необходимо выделять и рассматривать отдельно^{51,52}, при этом для суммы этих вкладов также выполняется условие трансляционной инвариантности. Подробнее этот вопрос мы обсудим ниже.

Для определения фононного спектра кристалла в гармоническом приближении необходимо знать динамическую матрицу

$$\hat{D}_{st}(\mathbf{q}) = \frac{\hat{\Phi}_{st}(\mathbf{q})}{(M_s M_t)^{1/2}}, \quad (3.24)$$

где $\hat{\Phi}(\mathbf{q})$ — силовая матрица, являющаяся решеточным фурье-образом матрицы вторых производных от полной энергии системы по координатам ядер $\hat{\Phi}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$

$$\hat{\Phi}_{st}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}'} \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{R} - \mathbf{R}' + \mathbf{R}_s - \mathbf{R}_t)] \Phi_{st}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'). \quad (3.25)$$

Электронный вклад в силовую матрицу можно записать в следующем виде^{59–53}:

$$\Phi_{si, t j}^E(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = X_{si, t j}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - \delta_{RR'} \delta_{st} \sum_{\mathbf{R}'', \mathbf{U}} X_{si, u j}(\mathbf{R} - \mathbf{R}''), \quad (3.26)$$

где

$$\begin{aligned} X_{si, t j}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \\ = Z_s^n Z_t^n e^2 \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\partial}{\partial x_i} v_c(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{R}_s) \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial x_j'} v_c(\mathbf{r}' - \mathbf{R}' - \mathbf{R}_t). \end{aligned} \quad (3.27)$$

Вклады от $\delta V_{\text{ne}}^{(1)}$ и $\delta V_{\text{ne}}^{(2)}$ в силовую матрицу не являются независимыми, более того, как видно из (3.26), они выражаются через одну и ту же величину $X_{si, tij}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$.

Формулы (3.24) — (3.27) показывают, что для расчета электронного вклада в силовую матрицу в адиабатическом приближении необходимо знать статическую электронную восприимчивость $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega = 0)$ ⁵³). При переходе в импульсное представление χ с учетом периодичности кристалла превращается в матрицу по векторам обратной решетки \mathbf{K} и \mathbf{K}' , диагональную по приведенному волновому вектору \mathbf{q} , изменяющемуся в пределах первой зоны Бриллюэна

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{K}'} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \exp[i(\mathbf{q} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}] \chi(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}') \exp[-i(\mathbf{q} + \mathbf{K}') \cdot \mathbf{r}']. \quad (3.28)$$

Матрица $\chi(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}')$ может быть, в принципе, вычислена либо с использованием обычной теории многих тел, либо в рамках метода функционала плотности (напомним, что речь идет о статической восприимчивости). С этой целью, задав в уравнении Шредингера (3.17) в методе Кона — Шэма слабое изменение внешнего потенциала δV_{ext} и учитывая соотношение (3.14), можно с помощью обычной теории возмущений найти соответствующее изменение плотности заряда электронов и, таким образом, электронную восприимчивость.

До сих пор мы ограничивались гармоническим приближением при описании динамики решетки, достаточным, как правило, для обсуждения устойчивости решетки при $T = 0$ К. Однако целый ряд свойств, в частности, стабилизация критических ТО колебаний выше T_c и структура низкотемпературной фазы, полностью определяются ангармонизмом колебаний решетки⁵⁴. Обычное описание ангармонических эффектов в кристаллах основано на использовании феноменологического решеточного гамильтонiana⁵⁵:

$$\hat{H}_{\text{ph}} = \hat{H}_{\text{ph}}^{(0)} + \hat{V}_{\text{int}}, \quad \hat{V}_{\text{int}} = \hat{V}_3 + \hat{V}_4 + \dots, \quad (3.29)$$

где, например,

$$\hat{V}_3 = \frac{1}{3!} \Phi_{\alpha\beta\gamma}^{(3)} \hat{U}_\alpha \hat{U}_\beta \hat{U}_\gamma. \quad (3.30)$$

$\alpha \equiv (\mathbf{R}, \mathbf{R}_{s,i})$, $\hat{U}_{si}^{\mathbf{R}}$ — оператор смещения ядер (\mathbf{R}, \mathbf{R}_s). Тензоры ангармонических коэффициентов $\hat{\Phi}^{(m)}$ являются производными адиабатического потенциала $V_{\text{ad}} = V_{\text{nn}} + E_0 \{ \mathbf{R} \}$ m -го порядка по смещениям ядер. Электронный вклад в $\hat{\Phi}^{(m)}$ может быть найден так же, как вклад в силовую матрицу $\hat{\Phi} \equiv \hat{\Phi}^{(2)}$, с помощью точных микроскопических выражений для изменения E_0 в m -м порядке по $\mathbf{U}_{si}^{\mathbf{R}}$.

Как показывает соответствующий анализ⁵³, в отличие от силовой матрицы $\hat{\Phi}^{(2)}$, микроскопические выражения для электронного вклада в $\hat{\Phi}^{(3)}$ и $\hat{\Phi}^{(4)}$ содержат нелинейные восприимчивости, которые входят в выражения для $\delta \rho_e^{(2)}$ и $\delta \rho_e^{(3)}$ ⁵⁴. Микроскопические выражения для $\hat{\Phi}^{(3)}$ и $\hat{\Phi}^{(4)}$ не изучались столь же подробно, как выражение для $\hat{\Phi}^{(2)}$ в работах^{43, 49–53}. Ряд результатов был получен в работе Мейсснера⁵⁴ для эффективной динами-

⁵³⁾ Можно показать^{43, 49, 60}, что точное выражение для силовой матрицы отличается от полученного выше лишь заменой статической восприимчивости $\hat{\chi}(0)$ в первом слагаемом в (3.26) (вклад от $\delta V_{\text{ne}}^{(1)}$) на $\hat{\chi}(\omega)$, при этом второе слагаемое в (3.26) (вклад от $\delta \hat{V}_{\text{ne}}^{(2)}$) по-прежнему выражается через статическую восприимчивость $\hat{\chi}(0)$.

ской матрицы $\hat{\Gamma}$ (см. (3.4)) в рамках некоторой самосогласованной процедуры учета ангармонизма. В частности, в⁵⁴ было показано, что соответствующая эффективная силовая матрица имеет структуру, аналогичную (3.26), гарантирующую выполнение акустического правила сумм (2.17).

Полученные выше соотношения являются общими и относятся к системе голые ядра плюс все электроны кристалла. При конкретных расчетах обычно рассматривается система «голые ионные оставы плюс все валентные электроны» и используется метод псевдопотенциала, который определяется либо эмпирически, либо на основе расчетов из первых принципов. Соответственно в соотношения (3.23) и (3.27) вместо потенциала ядер входит псевдопотенциал для данного сорта атомов и вместо полной электронной восприимчивости — восприимчивость валентных электронов, что, разумеется, является уже некоторым приближением. Считается, однако, что основные трудности связанны не с этим приближением, а с проблемой вычисления электронной восприимчивости. Действительно, за исключением простых металлов, для которых недиагональные элементы поляризационного оператора $\pi(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}')$ (см. ниже) с $\mathbf{K} \neq \mathbf{K}'$ малы и могут быть учтены в рамках теории возмущений по слабому псевдопотенциалу, в остальных случаях, и особенно в полупроводниках и диэлектриках, приходится иметь дело с большим числом блоховских зон и с большой размерностью матриц по векторам обратной решетки. Так в полупроводниках с s- и p-электронами, в которых также можно ввести псевдопотенциальное описание зонной структуры, приходится учитывать до 20—40 блоховских зон и до 300 векторов обратной решетки. Несмотря на сложность эта задача, однако, не безнадежно трудна и на пути ее решения достигнуты определенные успехи (см.⁸³), как при расчете закона дисперсии фононных частот в широкой области волновых векторов⁸⁷, так и при вычислении частот оптических колебаний решетки при $\mathbf{q} = 0$ ⁸⁸.

Самое же существенное достоинство изложенного выше «диэлектрического» подхода заключается в том, что он позволяет получить целый ряд точных и строгих соотношений как для диэлектрических функций отклика, так и для силовой матрицы кристаллов всех типов — металлов, диэлектриков и полупроводников. Вся специфика электронной структуры кристалла при этом содержится в матрице электронной восприимчивости $\hat{\chi}$. В соответствии с целями обзора мы переходим к более подробному рассмотрению данного подхода и, в частности, структуры матрицы $\hat{\chi}$ и силовой матрицы, для неметаллических кристаллов. При этом прежде всего нас будут интересовать полярные кристаллы, т. е. такие, в которых возможны дипольно-активные оптические колебания решетки.

3.2. Динамика решетки и диэлектрические свойства полярных диэлектриков и полупроводников

Полярными принято называть кристаллы, у которых отличен от нуля тензор макроскопического (поперечного оптического) заряда $\hat{Z}(s)$ (см. (2.4)). Иными словами, в полярных кристаллах среди длинноволновых оптических колебаний решетки имеются дипольно-активные колебания, которые сопровождаются появлением длинноволновой (макроскопической) поляризации \mathbf{P}^q и макроскопического поля \mathbf{E}^q , приводящего к расщеплению СО и ТО частот колебаний решетки. К полярным относятся прежде всего ионные кристаллы, однако полярными могут быть и кристаллы с нулевой ионностью, — известными примерами являются кристаллы графита⁸⁹ и элементов VI группы (Se, Te)⁹⁰.

При построении теории динамики решетки в полярных диэлектриках и полупроводниках возникают трудности, связанные с выделением вклада

макроскопического поля ЕЧ. В модели точечных ионов эти трудности проявляются в формальной расходимости некоторых решеточных сумм для дипольной решетки, приводящей к неаналитическому поведению силовой матрицы $\hat{\Phi}^{\Gamma}(\mathbf{q})$ при $\mathbf{q} \rightarrow 0$ ²⁰. Выделение регулярной при $\mathbf{q} \rightarrow 0$ части силовой матрицы может быть проведено в этом случае с помощью метода Эвальда и результат имеет вид²⁰

$$\begin{aligned}\Phi_{si, t j}^{\Gamma}(\mathbf{q}) &= e^2 \left[C_{si, t j}(\mathbf{q}) - \delta_{st} \sum_u C_{si, u j}(0) \right] + \\ &+ \frac{4\pi e^2}{v_0} \frac{q_i q_j}{q^2} Z_s Z_t \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_t)], \quad (3.34) \\ C_{si, t j}(\mathbf{q}) &= Q_{si, t j}(\mathbf{q}) Z_s Z_t \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_t)],\end{aligned}$$

где $Z_s e$ — заряды ионов, а $\hat{Q}(\mathbf{q})$ — регулярно при $q \rightarrow 0$ (выражение для \hat{Q} приведено в²⁰). Выражение (3.42) описывает также вклад голых ядер в силовую матрицу, если заменить заряды ионов на заряды ядер $Z_s^n e$.

Процедура выделения вклада макроскопического поля в электронную часть силовой матрицы была впервые проведена в работах^{51,52}. Ввиду важности результатов, мы приведем их вывод, следя в основном работе⁵¹. Для этого воспользуемся полученными ранее точными микроскопическими выражениями (3.25) — (3.27) для электронного вклада в силовую матрицу. Переходя к разложению по векторам обратной решетки (см. (3.28)), находим

$$\Phi_{si, t j}^E(\mathbf{q}) = X_{si, t j}(\mathbf{q}) - \delta_{st} \sum_u X_{si, u j}(0), \quad (3.32)$$

где

$$\begin{aligned}X_{si, t j}(\mathbf{q}) &= Z_s^n Z_t^n e^2 \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_t)] \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{K}'} \exp(i\mathbf{K}\mathbf{R}_s)(\mathbf{q} + \mathbf{K})_i v_c(\mathbf{q} + \mathbf{K}) \times \\ &\times \chi(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}') v_c(\mathbf{q} + \mathbf{K}')(\mathbf{q} + \mathbf{K})_j \exp(-i\mathbf{K}'\mathbf{R}_t), \quad (3.33) \\ v_c(\mathbf{q} + \mathbf{K}) &= \frac{4\pi}{v |\mathbf{q} + \mathbf{K}|^2}.\end{aligned}$$

Рассмотрим подробнее свойства матрицы $\chi(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}')$. Оператор электронной восприимчивости χ описывает линейный отклик плотности заряда электронов системы на изменение внешнего поля

$$\delta\rho_e^{(1)}(\mathbf{r}) = \hat{\chi} \delta V_{\text{ext}} \equiv \int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta V_{\text{ext}}(\mathbf{r}'). \quad (3.34)$$

Введем также поляризационный оператор $\hat{\pi}$, описывающий линейную реакцию плотности электронного заряда на изменение полного действующего поля $\delta V_{\text{tot}}^{(1)}$, и оператор продольной микроскопической электронной ДП $\hat{\Delta}\Pi \hat{\varepsilon}$:

$$\delta\rho_e^{(1)}(\mathbf{r}) = \hat{\pi} \delta V_{\text{tot}}^{(1)} \equiv \int d\mathbf{r}' \pi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta V_{\text{tot}}^{(1)}(\mathbf{r}'), \quad (3.35)$$

$$\delta V_{\text{tot}}^{(1)}(\mathbf{r}) = \hat{\varepsilon}^{-1} \delta V_{\text{ext}} \equiv \int d\mathbf{r}' \varepsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta V_{\text{ext}}(\mathbf{r}'), \quad (3.36)$$

где $\varepsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — ядро оператора, обратного к $\hat{\varepsilon}$. Учитывая, что

$$\delta V_{\text{tot}}^{(1)}(\mathbf{r}) = \delta V_{\text{ext}} + \hat{v}_c \delta\rho_e^{(1)} \equiv \delta V_{\text{ext}} + \int d\mathbf{r}' v_c(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta\rho_e^{(1)}(\mathbf{r}'), \quad (3.37)$$

получаем соотношения, связывающие $\hat{\chi}$, $\hat{\varepsilon}$ и $\hat{\pi}$, которые в \mathbf{K} -представлении имеют вид

$$\begin{aligned}\chi(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}') &= \pi(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}') + \\ &+ \sum_{\mathbf{K}''} \pi(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}'') v_c(\mathbf{q} + \mathbf{K}'') \chi(\mathbf{q} + \mathbf{K}'', \mathbf{q} + \mathbf{K}'), \\ \varepsilon(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}') &= \delta_{\mathbf{K}, \mathbf{K}'} - v_c(\mathbf{q} + \mathbf{K}) \pi(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}'), \quad (3.38) \\ \varepsilon^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}') &= \delta_{\mathbf{K}, \mathbf{K}'} + v_c(\mathbf{q} + \mathbf{K}) \chi(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}').\end{aligned}$$

Как видно из первого из соотношений (3.38), выражение для χ содержит вклады длинноволновых фурье-компонент взаимодействия $v_c(\mathbf{q})$, особых при $\mathbf{q} \rightarrow 0$ и дающих вклад в макроскопическое поле. В результате исключения таких вкладов из χ получается величина $\tilde{\chi}$, удовлетворяющая уравнению

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}') &= \pi(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}') + \\ &+ \sum_{\mathbf{K}'' \neq 0} \pi(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}'') v_c(\mathbf{q} + \mathbf{K}'') \tilde{\chi}(\mathbf{q} + \mathbf{K}'', \mathbf{q} + \mathbf{K}'). \end{aligned} \quad (3.39)$$

Решая совместно уравнения (3.38) и (3.39), можно выразить фурье-компоненту матрицы χ через $\tilde{\chi}$, выделяя слагаемое с неаналитическим вкладом дальнодействующего макроскопического поля

$$\chi(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}') = \tilde{\chi}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}') + \tilde{\chi}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q}) \frac{V_c(\mathbf{q})}{\varepsilon^m(\mathbf{q})} \tilde{\chi}(\mathbf{q}, \mathbf{q} + \mathbf{K}'), \quad (3.40)$$

где $\varepsilon^m(\mathbf{q})$, так называемая макроскопическая ДП, определяемая соотношением

$$(\varepsilon^m(\mathbf{q}))^{-1} = \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \mathbf{q}) = 1 + V_c(\mathbf{q}) \chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}). \quad (3.41)$$

Учитывая (3.57), можно записать $\varepsilon^m(\mathbf{q})$ в следующем виде:

$$\varepsilon^m(\mathbf{q}) = 1 - V_c(\mathbf{q}) \tilde{\chi}(\mathbf{q}, \mathbf{q}). \quad (3.42)$$

Выделяя из суммы в (3.33) слагаемое с K и K' равным нулю и подставляя соотношения (3.40) в (3.33), получаем в результате несложных преобразований следующее выражение для полной силовой матрицы:

$$\Phi_{si, t j}(\mathbf{q}) = \Phi_{si, t j}^I(\mathbf{q}) + \Phi_{si, t j}^E(\mathbf{q}), \quad (3.43)$$

или

$$\begin{aligned} \Phi_{si, t j} &= \bar{\Phi}_{si, t j}(\mathbf{q}) - \delta_{st} \sum_U \bar{\Phi}_{si, u j}(0) + \\ &+ e^2 \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_t)] \left[(Z_s^n q_i + A_i^+(s, q)) \frac{V_c(q)}{\varepsilon^m(q)} (Z_t^n q_j + A_j(t, q)) \right], \end{aligned} \quad (3.44)$$

где

$$A_i^+(s, \mathbf{q}) = Z_s^n \sum_{\mathbf{K} \neq 0} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_s} (\mathbf{q} + \mathbf{K})_i V_c(\mathbf{q} + \mathbf{K}) \tilde{\chi}(\mathbf{q}, \mathbf{q} + \mathbf{K}) \quad (3.45)$$

и $\bar{\Phi}_{si, t j}(\mathbf{q})$ определяет аналитический при $\mathbf{q} \rightarrow 0$ вклад в силовую матрицу. Электронная составляющая этого вклада дается выражением (3.33) с заменой в ней матрицы χ на χ' и суммированием лишь по K и K' неравным нулю.

Выражения (3.44) — (3.45) являются общими и справедливы как для диэлектриков, так и для металлов⁵¹. Различия появляются лишь при переходе к длинноволновому пределу и связаны с различным для металлов и диэлектриков поведением величин $\tilde{\chi}(\mathbf{q}, \mathbf{q})$, $\chi(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q})$, $\chi(\mathbf{q}, \mathbf{q} + \mathbf{K})$ и $\varepsilon^m(\mathbf{q})$ при $\mathbf{q} \rightarrow 0$.

Как показано в работах^{51,52}, в полярных диэлектриках имеет место следующее равенство:

$$q_i Z_s^n + A_i(s, q) = q_j Z_{t j}(s), \quad (3.46)$$

где $\hat{Z}(s)$ — тензор макроскопического (поперечного оптического) заряда системы, определение которого было дано выше (см. 2.4). Учитывая (3.44) и (3.45), получаем следующее выражение для полной силовой матрицы в обла-

сти малых \mathbf{q} ^{51,52}

$$\hat{\Phi}_{st}(q \rightarrow 0) = \hat{\Phi}_{st}(0) - \delta_{st} \sum_v \hat{\Phi}_{sv}(0) + \hat{Z}^+(s) \frac{4\pi e^2}{V_0 \varepsilon_\infty} P^L \hat{Z}(t),$$

$$P_{ij}^L = \frac{q_i q_j}{q^2},$$
(3.47)

где $\varepsilon_\infty = \lim_{q \rightarrow 0} \varepsilon^m(q)$ и точное микроскопическое выражение для $\hat{Z}(s)$

$$Z_{ij}(s) = Z_s^n \delta_{ij} + Z_s^n \sum_{\mathbf{K} \neq 0} e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_s} k_i V_c(k) \tilde{\chi}_j^1(0, \mathbf{K}).$$
(3.48)

Для записи второго слагаемого в (3.48), мы воспользовались асимптотикой матрицы $\tilde{\chi}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + \mathbf{k})$ при малых \mathbf{q}

$$\tilde{\chi}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + \mathbf{k}) = q_j \tilde{\chi}^1(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + \mathbf{k}).$$
(3.49)

Кроме того в работах^{51,52} было показано, что заряд \hat{Z}_s , определяемый выражением (3.48), удовлетворяет условию

$$\sum_s Z_{ij}(s) = 0$$
(3.50)

и тем самым получено доказательство акустического правила сумм для полной силовой матрицы (2.17).

Используя феноменологические соотношения (2.4) и выражение (3.44) для $\tilde{\Phi}(q)$ в области малых q , можно получить следующее общее выражение для тензора низкочастотной ДП кристалла (см. примечание на с. 8)

$$\varepsilon_{ij}(\omega \rightarrow 0) = \varepsilon_\infty^2 + \frac{4\pi e^2}{V_0} \sum_{s, t} \{ \hat{Z}(s) [\tilde{\Phi}^{-1}(0)]_{st} \hat{Z}(t) \}^{ij}.$$
(3.51)

Обсудим полученные результаты для случая двухатомных кубических кристаллов. Тензор \hat{Z}_s в этом случае пропорционален единичному тензору и можно ввести скалярный макроскопический заряд (заряд Борна)

$$Z_{ij}(s) = Z_s \delta_{ij}, \quad \sum_s Z_s = 0, \quad Z = |Z_s| \quad (s = 1, 2).$$
(3.52)

Для частот оптических колебаний решетки получаются выражения

$$\omega_{LO}^2 = \omega_{TO}^2 + \frac{Z^2}{\varepsilon_\infty} \Omega^2, \quad \Omega^2 = \frac{4\pi e^2}{\mu V_0},$$
(3.53)

$$\omega_{TO}^2 = \frac{1}{\mu} \left(\frac{4\pi e^2}{3\mu V_0} Z_1^n Z_2^n - S_{12} \right),$$
(3.54)

где μ и V_0 — приведенная масса и объем элементарной ячейки и

$$S_{12} = \frac{e^2}{3} Z_1^n Z_2^n \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{K}' \neq 0} \exp[i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_1 - \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_2)] (\mathbf{K} \cdot \mathbf{K}') v_c(\mathbf{K}) \tilde{\chi}(\mathbf{K}, \mathbf{K}') v_c(\mathbf{K}'),$$
(3.55)

а для низкочастотной ДП ε_0 находим

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty + Z^2 \frac{\Omega^2}{\omega_{TO}^2} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} \varepsilon_\infty.$$
(3.56)

Последнее равенство (соотношение Лиддайна — Сакса — Теллера) получено с учетом выражения (3.53) для ω_{LO}^2 .

Приведенные соотношения получены для системы голые ядра плюс все электроны кристалла. При переходе к описанию на языке голые ионные остоянья плюс валентные электроны, которые обычно используются при конкретных расчетах, следует заменить в этих соотношениях потенциал ядер на потен-

циалы соответствующих ионных остатов, а полную электронную восприимчивость $\tilde{\chi}$ на восприимчивость валентных электронов.

В работах^{36,88} были проведены микроскопические расчеты частот оптических колебаний решетки и макроскопического заряда в кубических двухатомных полупроводниках с использованием формул (3.53) — (3.55). Результаты расчетов $\tilde{\omega}_{\text{TO}}$ приведены в табл. II. Все величины даны в единицах

Таблица II. Результаты расчетов частот ТО(Γ)-фононов, полного электронного вклада $\tilde{\omega}_{\text{e}}$, частот ТО-колебаний с учетом лишь диагональных элементов поляризационного оператора $-(\tilde{\omega}_{\text{TO}})_{\text{d}}$, вклады недиагональных компонент поляризационного оператора в $\tilde{\omega}_{\text{e}} - (\tilde{\omega}_{\text{e}})_{\text{nd}}$, а также относительной погрешности расчета $\tilde{\omega}_{\text{e}} - \delta_{\omega_{\text{e}}}$ по данным работ^{36,88}. Пояснения см. в тексте. Все величины приведены в единицах $\Omega^2 = 4\pi e^2/v_0$. Для SnTe и GeTe расчет производился для кубической фазы при $T = 0$ К. Для GeTe в графе $(\tilde{\omega}_{\text{TO}})_{\text{эксп}}$ в скобках приведены значения, вычисленные по заданным $\delta_{\omega_{\text{e}}}$ и рассчитанным в³⁶ значениям $\tilde{\omega}_{\text{TO}}$ и $\tilde{\omega}_{\text{e}}$

	$\tilde{\omega}_{\text{11}}^2 = \frac{Z_{\text{a}}Z_{\text{c}}}{3}$	$\tilde{\omega}_{\text{e}}^2$	$\tilde{\omega}_{\text{TO}}^2$		$(\tilde{\omega}_{\text{TO}})_{\text{d}}$	$(\tilde{\omega}_{\text{e}})_{\text{nd}}$	$\delta_{\omega_{\text{e}}^2}$
			Теория	Эксперимент			
Si ⁸⁸	5,3	-1,523	3,81	3,09	3,994	-0,18	0,47
Ge ⁸⁸	5,3	-2,88	2,46	3,12	3,17	-0,71	0,23
GaAs ⁸⁸	5	-2,94	2,06	2,40	3,22	-1,16	0,12
ZnSe ⁸⁸	4	-3,15	0,85	1,36	3,21	-2,35	0,16
GaP ³⁶	5	-2,54	2,46	2,37	2,97	-0,51	0,04
PbS ³⁶	8	-10,92	-2,92	0,14	1,46	-4,38	0,28
PbSe ³⁶	8	-11,24	-3,24	0,10	0,93	-4,17	0,30
PbTe ³⁶	8	-10,69	-2,68	0,04	1,42	-4,10	0,25
SnTe ³⁶	8	-11,34	-3,34	-0,06	1,62	-4,96	0,24
GeTe ³⁶	8	-11,76	-3,76	(-0,23) (-0,82) (-1,41)	1,12	-4,88	0,30 0,25 0,20

$\Omega^2 = 4\pi e^2/\mu v_0$. Теоретическое значение $\tilde{\omega}_{\text{TO}}^2$ является суммой вклада голых ионных остатов $\tilde{\omega}_{\text{11}}^2$ и вкладов валентных электронов $\tilde{\omega}_{\text{e}}^2$. Для кристаллов со структурой алмаза и цинковой обманки получено удовлетворительное согласие с экспериментальными значениями $\tilde{\omega}_{\text{TO}}^2$. Для соединений A^4B^6 (структура типа NaCl) такое согласие отсутствует. Расчеты³⁶ сильно завышают электронный вклад в $\tilde{\omega}_{\text{TO}}^2$, предсказывая сильную неустойчивость ТО колебаний для структуры NaCl во всех пяти соединениях. Авторы³⁶ предполагают, что причиной неточности расчетов $\tilde{\omega}_{\text{e}}^2$ является пренебрежение спин-орбитальным взаимодействием и нелокальностью псевдопотенциала. Еще один источник неточности расчетов $\tilde{\omega}_{\text{e}}^2$ — использование приближения Хартри (случайных фаз) для описания электронного отклика в^{88,36}, т. е. пренебрежение обменно-корреляционным вкладом в $\tilde{\chi}$. Как видно из табл. II, относительная погрешность расчета

$$\delta_{\omega_{\text{e}}^2} = |(\tilde{\omega}_{\text{TO}}^2)_{\text{теор}} - (\tilde{\omega}_{\text{TO}}^2)_{\text{эксп}}|/\tilde{\omega}_{\text{e}}^2$$

оказывается одного порядка (~ 20 — 30%) почти во всех расчетах, однако для соединений A^4B^6 такая точность недостаточна из-за большой величины $\tilde{\omega}_{\text{e}}^2$.

В работе⁸⁸ проведен подробный анализ влияния различных элементов матрицы $\pi(\mathbf{K}, \mathbf{K}')$ на величину $\tilde{\omega}_{\text{TO}}^2$ в Si, Ge, GaAs и ZnSe. Показано, что при использовании матрицы $\tilde{\chi}(\mathbf{K}, \mathbf{K}')$ достаточно большой размерности учет

недиагональных компонент $\hat{\pi}$ с $\mathbf{K} \neq \mathbf{K}'$ в (2.70) понижает частоту ТО колебаний. При этом, если в неполярных Si и Ge учет недиагональных компонент $\hat{\pi}$ не оказывает существенного влияния на величину ω_{TO}^2 , то для полярного соединения ZnSe, обладающего заметной ионностью, учет недиагональных компонент $\hat{\pi}$ приводит к заметному снижению частоты ТО колебаний. Эти выводы подтверждаются результатами работы³⁶ для сильно полярных соединений A^4B^6 , в которых вклад недиагональных компонент $\hat{\pi}$ составляет около 40% от полного электронного вклада ω_e^2 . Эти расчеты показывают также, что величина недиагонального вклада в ω_{TO}^2 определяется не ионностью, а полярностью рассматриваемых соединений, поскольку соединения A^4B^6 имеют аномально большой макроскопический заряд Z при низкой ионности. Подробнее связь между полярностью и ионностью в двухатомных кубических кристаллах обсуждается в следующем разделе работы. Результаты расчетов ω_{TO}^2 в пренебрежении недиагональными компонентами $\hat{\pi}$, а также вклада недиагональных компонент $\hat{\pi}$ в ω_e^2 приведены в табл. II (соответственно $(\omega_{\text{TO}}^2)_d$ и $(\omega_e^2)_{nd}$).

3.3. Анализ микроскопических теорий сегнетоэлектрической неустойчивости в кристаллах

Полученные выше точные микроскопические выражения для силовой матрицы $\hat{\Phi}$, тензора макроскопического заряда $\hat{Z}(s)$ и ϵ_{∞} позволяют выйти за рамки традиционного модельного рассмотрения динамики решетки и задачи о структурной неустойчивости кристаллов. Ниже мы последовательно обсудим существующие в настоящее время подходы к задаче о сегнетоэлектрической неустойчивости с точки зрения микроскопической теории динамики решетки.

Начнем с классической теории сегнетоэлектричества, связывающей неустойчивость решетки с дипольными силами, возникающими при длинноволновых оптических смещениях ядер из равновесных положений в парафазе. В простой ионной картине электронный вклад в индуцированный дипольный момент складывается из смещения иона как целого (вклад ионного заряда) и из смещения электронов относительно ионных остовов (вклад поляризуместий ионов). Это подразумевает учет лишь внутриионных возбуждений при описании электронного вклада в ϵ_{∞} и динамику решетки ионных кристаллов и пренебрежение вкладом межионных возбуждений. В действительности, в ионных кристаллах наряду с внутриионными следует учитывать и межионные возбуждения. В диэлектриках, таких как щелочно-галоидные кристаллы, их вклады, например в ϵ_{∞} , сравнимы по величине⁹². В то же время, в полярных полупроводниках, типичной, по-видимому, является ситуация, когда доминирующими являются именно межионные возбуждения, которым соответствуют характерные межзонные переходы, дающие основной вклад в ϵ_{∞} . Так, например, в соединениях A^4B^6 согласно работе⁹³ основной вклад в ϵ_{∞} вносят переходы между Р-состояниями атомов B и A, а вклад внутриатомных возбуждений мал. При этом связанный с межионными возбуждениями перенос заряда между ионами⁹² приводит к отклонению от простой ионной картины поляризованного состояния кристалла. Это отклонение растет по мере уменьшения средней ширины запрещенной зоны и роста ϵ_{∞} и проявляется в большой (по сравнению с ионным зарядом) величине макроскопического заряда Борна Z в полярных полупроводниках³⁴. Сходные соображения высказывались ранее в работах Луковского, Мартина и Бурштейна^{34,35}, в которых указывалось, что в полярных полупроводниках существенный вклад в индуцированный дипольный момент вносят возбуждения

плотности заряда валентных электронов, локализованные в области с размежом r_0 , превышающим межатомное расстояние a_0 , т. е. возбуждения, которые не могут рассматриваться как внутриионные. Заметим, что это означает также, что фактический параметр мультипольного разложения в полярных полупроводниках $\sim r_0/a_0 \gg 1$.

Учитывая сказанное, можно разделить возбуждения плотности заряда валентных электронов на локализованные, отождествив их с внутриионными электронными переходами, и делокализованные, соответствующие межионным переходам. Для описания локализованных возбуждений можно использовать модель поляризуемых ионов и дипольное приближение. При этом их вклад в ϵ_∞ (обозначим его $\epsilon_\infty^{\text{loc}}$) описывается формулой Лорентц – Лорентца, а вклад в Z и ω_{DD}^2 описывается соотношениями (2.20) – (2.23) с заменой в них ϵ_∞ на $\epsilon_\infty^{\text{loc}}$. В то же время для описания делокализованных возбуждений, дающих, согласно^{21,34,35,92,93}, основной вклад в ϵ_∞ и Z в полярных полупроводниках, модель поляризуемых ионов и дипольное приближение полностью непригодны.

Оказывается, однако, возможным рассмотреть влияние диполь-дипольного взаимодействия на диэлектрические свойства и динамику решетки неметаллических кристаллов вообще не вводя представления о ионах⁹⁴. С помощью приведенных выше точных микроскопических выражений для $\hat{\Phi}(\mathbf{q})$, $\hat{Z}(s)$ и ϵ_∞ и метода мультипольного разложения в кристаллах⁹⁵ можно показать, что выделение вклада диполь-дипольного взаимодействия приводит к соотношениям, аналогичным (2.5), (2.20) – (2.23), и получить точные микроскопические выражения для параметров, характеризующих диполь-дипольное взаимодействие в кристаллах. Подробности этой процедуры приведены в работе⁹⁴ одного из авторов. Идея вывода заключается в следующем.

Приведенные выше микроскопические выражения для $\hat{\Phi}(\mathbf{q})$, $\hat{Z}(s)$ и ϵ_∞ содержат поляризационный оператор $\hat{\pi}$, который заключает в себе всю квантово-механическую информацию о линейном электронном отклике системы, а также прямое кулоновское межъядерное, электрон-ядерное и электрон-электронное взаимодействия. Выделение особых при $\mathbf{q} \rightarrow 0$ компонент $v_c(\mathbf{q})$ прямого кулоновского взаимодействия, дающих вклад в макроскопическое поле, эквивалентно выделению неаналитической при $\mathbf{q} \rightarrow 0$ части диполь-дипольного взаимодействия⁹⁴. Для прямого электрон-электронного кулоновского взаимодействия эта процедура соответствует переходу от χ к $\tilde{\chi}$ (см. (3.39), (3.40)). При этом регулярная часть диполь-дипольного взаимодействия (внутреннее поле) остается невыделенной из прямого кулоновского взаимодействия, в частности, из внешних кулоновских линий в $\tilde{\chi}$, и содержится в коротковолновых фурье-компонентах $v_c(\mathbf{q} + \mathbf{K})$ с $\mathbf{K} \neq 0$. С помощью метода мультипольного разложения в кристаллах⁹⁵ можно выделить в явном виде вклад регулярной части диполь-дипольного взаимодействия в ϵ_∞ , $\hat{Z}(s)$ и $\hat{\Phi}(\mathbf{q})$ ⁹⁴. Для ϵ_∞ в произвольных кубических кристаллах и для макроскопического заряда Z и дипольного вклада ω_{DD}^2 в квадрат частоты ТО колебаний решетки в двухатомных кубических кристаллах выделение вклада внутреннего поля приводит к полюсной структуре выражений для этих величин, как и в модели поляризуемых ионов

$$\begin{aligned} \epsilon_\infty &= 1 + \frac{(4\pi/v_0) \alpha e}{1 - (4\pi/3v_0) \alpha e} , \\ Z &= \frac{Z^i}{1 - (4\pi/3v_0) \alpha e} , \\ \omega_{\text{DD}}^2 &= \frac{(Z^i)^2}{1 - (4\pi/3v_0) \alpha e} \frac{\Omega^2}{3} , \quad \Omega^2 = \frac{4\pi e^2}{\mu v_0} , \end{aligned} \quad (3.57)$$

где α^e — эффективная электронная поляризуемость, а Z^i — эффективный ионный заряд (точный аналог заряда Сигети⁹⁶). В работе⁹⁴ получены также точные микроскопические выражения для этих величин. Отметим, что если пренебречь перенормировкой α^e за счет мультипольных вкладов высших порядков, то полученное в⁹⁴ микроскопическое выражение для α^e в приближении сильной связи переходит в соответствующее выражение, полученное ранее в работе Максимова и Мазина⁹⁷, а в приближении случайных фаз — в выражение для α^e , полученное в работе Адлера⁹⁵.

Исключая α^e из выражений для Z и ω_{DD}^2 , находим

$$\begin{aligned} Z &= \frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} Z^i, \\ \omega_{DD}^2 &= (\varepsilon_\infty + 2) \left(\frac{Z^i}{3} \right)^2 \Omega^2. \end{aligned} \quad (3.58)$$

И, наконец, исключая Z из выражения для ω_{DD}^2 , получаем

$$\omega_{DD}^2 = \frac{Z^2}{\varepsilon_\infty + 2} \Omega^2. \quad (3.59)$$

Таким образом, вклад диполь-дипольного взаимодействия ω_{DD}^2 в квадрат частоты ТО колебаний решетки в двухатомных кубических кристаллах выражается через микроскопические параметры ε_∞ и Z , как и расщепление между LO и ТО частотами (см. (3.55)).

Для частот LO и ТО колебаний решетки получаются следующие выражения⁹⁴

$$\begin{aligned} \omega_{TO}^2 &= \omega_0^2 - \omega_{DD}^2, \\ \omega_{LO}^2 &= \omega_{TO}^2 + \frac{Z^2}{\varepsilon_\infty} \Omega^2 = \omega_0^2 + \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_\infty + 2} \right) Z^2 \Omega^2 = \omega_0^2 + \frac{2}{\varepsilon_\infty} \omega_{DD}^2; \end{aligned} \quad (3.60)$$

здесь ω_0^2 — вклад близкодействующей части прямого кулоновского взаимодействия: внутриячеичного взаимодействия (сил перекрытия) и высших порядков мультипольного разложения электрон-ядерного и электрон-электронного взаимодействия. Для ω_0^2 в⁹⁴ также получено точное микроскопическое выражение. Соотношения (3.57) — (3.60) устанавливают связь вклада диполь-дипольного взаимодействия в ω_{TO}^2 и ω_{LO}^2 с микроскопическим (поперечным оптическим) зарядом Борна z или с эффективным ионным зарядом Z^i и с электронной ДП ε_∞ . Они являются точным аналогом соответствующих выражений в модели поляризуемых ионов (см. раздел 2), но в отличие от последних содержат не $\varepsilon_\infty^{\text{loc}}$, а полную электронную ДП ε_∞ , и в соответствии с их микроскопическим выводом справедливы для соединений с произвольно малой, хотя и конечной ионностью. При этом в процессе вывода внутренняя структура поляризационного оператора $\hat{\pi}$ не затрагивалась и, таким образом никаких приближений, связанных с учетом обменно-корреляционного взаимодействия, не делалось, а относительно свойств электронного спектра предполагалось лишь наличие конечной, хотя и произвольно малой, диэлектрической щели⁹⁴. Отметим еще, что учет высших членов мультипольного разложения, как и внутриячеичного взаимодействия, т. е. отличия микроскопического действующего поля от внутреннего, приводит лишь к перенормировке параметров диполь-дипольного взаимодействия, не влияя на полносную структуру выражений (3.57), связанную с учетом внутреннего поля. При этом эффективный ионный заряд Z^i возникает в теории как раз в результате таких перенормировок, как результат экранировки голого заряда (заряда ядер) близкодействующей частью прямого кулоновского взаимодействия⁹⁴, в то время как в модели поляризуемых ионов ионный заряд является модельным параметром.

Ранее в работах Луковского, Мартина и Бурштейна^{34, 35} (см. также²¹) было предложено ввести в теорию наряду с микроскопическим зарядом

Борна Z еще один, так называемый локализованный эффективный заряд Z^{loc} , определяющий вклад дипольных сил (внутреннего поля) в ω_{TO}^2 . Как можно понять из обсуждения смысла заряда Z^{loc} в работе³⁴, он связан с локализованными возбуждениями, а делокализованные возбуждения плотности заряда валентных электронов вклада в ω_{DD}^2 не дают, в результате чего теряется связь между дипольным вкладом в ω_{TO}^2 и макроскопическими параметрами ϵ_∞ и Z . В действительности, вклад дипольных сил в ω_{TO}^2 , т.е. ω_{DD}^2 , определяется тем же самым макроскопическим зарядом Борна Z , что и расщепление между LO и TO частотами. В этом и заключается существенно новый и достаточно важный момент описания динамики решетки полярных кристаллов, содержащийся в формулах (3.73), (3.74).

Из выражения (3.74) для ω_{TO}^2 видно, что смягчение частоты TO колебаний или их неустойчивость могут быть, вообще говоря, обусловлены как достаточно большой величиной ω_{DD}^2 , так и малостью ω_0^2 (по сравнению с нормальными кристаллами). Сделать априорное заключение о природе сегнетоэлектрической неустойчивости только на основании формул (3.72) — (3.74), конечно, нельзя. Необходимо рассмотрение этого вопроса, основанное либо на микроскопических расчетах величин ω_0^2 и ω_{DD}^2 , либо на анализе экспериментальных данных для ϵ_∞ , ω_{TO} и ω_{LO} и последующем сравнении ω_{TO}^2 , ω_{DD}^2 и ω_0^2 в ряду изоэлектронных соединений или для группы соединений со сходной кристаллической структурой. Это и будет сделано в следующем разделе на примере соединений со структурой NaCl и CsCl.

Обсудим теперь подробнее упоминавшийся ранее зонный подход к теории сегнетоэлектричества. Он основан фактически на рассмотрении зонной энергии валентных электронов

$$E_b = \sum_{\lambda, \mathbf{k}} n_{\lambda \mathbf{k}} E_{\lambda \mathbf{k}}, \quad (3.61)$$

где $n_{\lambda \mathbf{k}}$, $E_{\lambda \mathbf{k}}$ — числа заполнения и энергии одиночастичных блоковских состояний $|\lambda \mathbf{k}\rangle$. Обычный ход рассуждений примерно следующий⁹⁸. Искажение решетки может приводить к увеличению (или появлению) диэлектрической щели в электронном спектре и соответственно к понижению зонной энергии валентных электронов. Если при этом выигрыш в зонной энергии превзойдет проигрыш в упругой энергии решетки, то в рассматриваемом приближении исходная структура оказывается неустойчивой, и решетка перестраивается. По существу в этом подходе задача об устойчивости решетки рассматривается в одноэлектронном приближении. При этом, как будет показано ниже, учитывается лишь часть изменения зонной энергии, способствующая неустойчивости.

Изменение зонной энергии (3.61), вызванное искажением решетки, можно вычислить, воспользовавшись уравнением Кона — Шэма (3.19). С этой целью представим V_{ext} в виде разложения по степеням смещений ядер из равновесных положений

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}^{(0)}(\mathbf{r}) + \delta V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) + \delta V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r}) + \dots$$

Аналогичным образом можно представить эффективный потенциал $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ и плотность заряда электронов $\rho_e(\mathbf{r}) = -en(\mathbf{r})$. Далее, решая уравнение (3.19) по теории возмущений, легко найти поправку 1-го порядка по $\delta V_{\text{eff}}^{(1)}$ к волновой функции $\delta\phi_i^{(1)}$ и 2-го порядка по $\delta V_{\text{eff}}^{(1)}$ к одноэлектронной энергии $\delta\tilde{E}_i^{(2)}$. В результате имеем для изменения зонной энергии во втором порядке по $\delta V_{\text{eff}}^{(1)}$

$$\begin{aligned} \delta\tilde{E}_b^{(r)} &= \sum_i n_i \delta\tilde{E}_i^{(2)} = \frac{e^2}{2} \sum_{i, j} |\langle j | \delta V_{\text{eff}}^{(1)} | i \rangle|^2 \frac{n_i - n_j}{E_i - E_j} = \\ &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \delta V_{\text{eff}}^{(1)}(\mathbf{r}) \pi^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta V_{\text{eff}}^{(1)}(\mathbf{r}'), \quad (3.62) \end{aligned}$$

и для изменения плотности заряда валентных электронов в первом порядке по $\delta V_{\text{eff}}^{(1)}(\mathbf{r})$

$$\delta\rho_e^{(1)}(\mathbf{r}) = \hat{\pi}^{(0)} \delta V_{\text{eff}}^{(1)} \equiv \int d\mathbf{r}' \pi^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta V_{\text{eff}}^{(1)}(\mathbf{r}'), \quad (3.63)$$

где

$$\pi^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = e^2 \sum'_{i, j} \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i^*(\mathbf{r}) \frac{n_i - n_j}{E_i - E_j} \varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}') \quad (3.64)$$

— поляризационный оператор невзаимодействующих блоховских электронов. Используя выражение (3.18) для V_{eff} , а также соотношение (3.63), легко показать, что

$$\delta V_{\text{eff}}^{(1)} = \tilde{\epsilon}^{-1} \delta V_{\text{ext}}^{(1)}, \quad (3.65)$$

где матрица обобщенной ДП $\tilde{\epsilon}$ определяется следующим соотношением⁷⁹:

$$\tilde{\epsilon} = \hat{I} - \left(\hat{v}_c + \frac{\delta \hat{V}_{xx}}{\delta \rho_e} \right) \hat{\pi}^{(0)}. \quad (3.66)$$

Из выражения (3.62) нетрудно получить соответствующий вклад в силовую матрицу и фононный спектр кристалла. Заметим, что к такому же результату для изменения фононных частот приводит использование гамильтониана Фрелиха

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_{\text{ph}} + \hat{H}_e + \hat{V}_{\text{int}}, \\ \hat{H}_e &= \sum_{\lambda \mathbf{k}} E_{\lambda \mathbf{k}} \hat{a}_{\lambda \mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\lambda \mathbf{k}}, \\ \hat{H}_{\text{ph}} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{v}, \mathbf{q}} (\dot{Q}_{\mathbf{v} \mathbf{q}}^* \dot{Q}_{\mathbf{v} \mathbf{q}} + \bar{\omega}_{\mathbf{v}}^2(\mathbf{q}) Q_{\mathbf{v} \mathbf{q}}^* Q_{\mathbf{v} \mathbf{q}}), \\ \hat{V}_{\text{int}}^{(1)} &= \int d\mathbf{r} \hat{\Psi}^+(\mathbf{r}) (-e \delta V_{\text{eff}}^{(1)}(\mathbf{r})) \hat{\Psi}(\mathbf{r}) = \sum_{\substack{\lambda, \lambda', 0 \\ \mathbf{k}, \mathbf{q}}} g_{\lambda' \mathbf{k} + \mathbf{q}, \lambda \mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{v}) Q_{\mathbf{v} \mathbf{q}} \hat{a}_{\lambda' \mathbf{k} + \mathbf{q}}^+ \hat{a}_{\lambda \mathbf{k}}, \end{aligned} \quad (3.67)$$

где

$$g_{\lambda' \mathbf{k} + \mathbf{q}, \lambda \mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{v}) = \frac{1}{N} \sum_s \frac{[e_s(\mathbf{v}, \mathbf{q})]}{M_s^{1/2}} \gamma_s(\lambda, \lambda'; \mathbf{k}, \mathbf{q}), \quad (3.68)$$

$$\begin{aligned} \gamma_s(\lambda, \lambda'; \mathbf{k}, \mathbf{q}) &= \\ &= e \int d\mathbf{r} \varphi_{\lambda' \mathbf{k} + \mathbf{q}}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\lambda \mathbf{k}}(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \tilde{\epsilon}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla' \sum_{\mathbf{R}} V_s(\mathbf{r}' - \mathbf{R} - \mathbf{R}_s) \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{R} + \mathbf{R}_s)], \end{aligned} \quad (3.69)$$

здесь \hat{a}_i^+ и \hat{a}_i — электронные операторы рождения и уничтожения, $Q_{\mathbf{v} \mathbf{q}}$, $e_s(\mathbf{v}, \mathbf{q})$ и $\omega_{\mathbf{v}}(\mathbf{q})$ — соответственно нормальные координаты, векторы поляризации и затравочные частоты фононов, а V_s — потенциал ионного остова 5-й подрешетки. Перенормировка фононного спектра, т. е. в данной модели вклад валентных электронов в фононный спектр, определяется известным выражением

$$\Delta \omega_{\mathbf{v}}^2(\mathbf{q}) = \omega_{\mathbf{v}}^2(\mathbf{q}) - \bar{\omega}_{\mathbf{v}}^2(\mathbf{q}) = \sum_{\substack{\lambda, \lambda' \\ \mathbf{k}}} |g_{\lambda' \mathbf{k} + \mathbf{q}, \lambda \mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{v})|^2 \frac{n_{\lambda' \mathbf{k} + \mathbf{q}} - n_{\lambda \mathbf{k}}}{E_{\lambda' \mathbf{k} + \mathbf{q}} - E_{\lambda \mathbf{k}}}. \quad (3.70)$$

Во многих работах по так называемой «зонной» теории сегнетоэлектричества выражение (3.70) является исходным при обсуждении влияния валентных электронов на устойчивость нормальных колебаний решетки при

$T = 0$ К. Используется тот факт, что поскольку $(n_i - n_j)(E_i - E_j)^{-1} < 0$ и, следовательно, $\Delta\omega_v^2(\mathbf{q}) < 0$, то из (3.70) следует неустойчивость решетки при достаточно сильном электрон-фононном взаимодействии. Следует подчеркнуть, что вклад в фононный спектр вида (3.70), который обычно связывают с перенормировкой фононных частот за счет электрон-фононного взаимодействия и часто относят к эффектам, связанным с неадиабатичностью электронной подсистемы⁴⁰, в действительности возникает уже в рамках адиабатического приближения при использовании выражения (3.61) для электронного вклада в полную энергию основного состояния (ср. (3.70) и выражение (3.62) для $\delta\tilde{E}_b^{(2)}$). При этом все величины, входящие в (3.84), имеют точный микроскопический смысл. Что же касается использования (3.70) и, соответственно, гамильтониана Фрелиха (3.66), для описания вклада валентных электронов в фононный спектр кристаллов и их влияния на устойчивость нормальных колебаний решетки, то заметим по этому поводу следующее. Во-первых, (3.70) далеко не единственный вклад валентных электронов в фононный спектр кристалла и даже не единственный вклад, возникающий из рассмотрения даже зонной энергии (3.61). Во-вторых, что более существенно, во многих случаях, как это будет видно из дальнейшего, этот вклад вовсе не является определяющим для возникновения неустойчивости решетки.

Прежде всего, еще один электронный вклад, связанный с зонной энергией (3.61), возникает, если учсть вклад $\delta V_{\text{eff}}^{(2)}$, появляющийся уже в первом порядке обычной теории возмущений

$$\delta\tilde{E}_b^{(2)} = -e \sum_i n_i \langle i | \delta V_{\text{eff}}^{(2)} | i \rangle \equiv \int d\mathbf{r} \rho_e^{(0)}(\mathbf{r}) \delta V_{\text{eff}}^{(2)}(\mathbf{r}). \quad (3.71)$$

Полный электронный вклад в динамику решетки возникает из варьирования выражения (3.19) для полного электронного вклада в энергию основного состояния, первое слагаемое, в котором соответствует зонной энергии. В результате варьирования 2-го, 3-го и 4-го слагаемых в (3.19), получаем с учетом (3.62) и (3.71), следующее выражение для изменения полной электронной энергии

$$\begin{aligned} \delta E_e^{(r)} = & \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \delta V_{\text{eff}}^{(1)}(\mathbf{r}) \pi^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta V_{\text{eff}}^{(1)}(\mathbf{r}') - \\ & - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \delta \rho_e^{(1)}(\mathbf{r}) v_c(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta \rho_e^{(1)}(\mathbf{r}') - \\ & - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \delta \rho_e^{(1)}(\mathbf{r}) \frac{\delta V_{\text{xc}}(\mathbf{r})}{\delta \rho_e(\mathbf{r}')} \delta \rho_e^{(1)}(\mathbf{r}') + \int d\mathbf{r} \rho_e^{(0)}(\mathbf{r}) \delta V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3.72)$$

Таким образом, в общем случае частоту какого-либо нормального колебания можно представить в виде

$$\omega^2(q) = \omega_{ii}^2 - \omega_1^2 - \omega_2^2 + \omega_{\text{xc}}^2 + \omega_3^2, \quad (3.73)$$

где ω_{ii}^2 — вклад от взаимодействия голых ионных остовов, $-\omega_1^2$, $-\omega_2^2$ и ω_3^2 — вклады от 1-го, 2-го и 4-го слагаемых в (3.72), а ω_{xc}^2 — обменно-корреляционный вклад, соответствующий 3-му слагаемому в (3.72).

Обсудим кратко отдельные вклады в (3.73). Прежде всего заметим, что в кристалле возможны нормальные колебания, неустойчивые в решетке из голых ионных остовов, т. е. для них $\omega_{ii}^2 < 0$. Существование такой неустойчивости для произвольной решетки является тривиальным следствием теоремы Ирншоу о нестабильности классических систем, удерживаемых кулоновскими силами, а их устойчивость в кристаллах обеспечивается как раз электронным вкладом в силовую матрицу. Таким стабилизирующим решетку вкладом является ω_3^2 — последнее слагаемое в (3.72), которое содержится в (3.71). Пример нормальных колебаний, неустойчивых в решетке из голых ионных остовов, для структуры типа алмаза приведен в табл. I. В принципе,

такая ситуация возможна для нормальных колебаний, соответствующих мягким модам в сегнетоэлектриках и антисегнетоэлектриках. В этом случае к неустойчивости приводит как раз малость дестабилизирующего электронного вклада в силовую матрицу, т. е. слабость электрон-фононного взаимодействия. В дальнейшем рассмотрении мы ограничимся случаем нормальных колебаний, устойчивых в решетке из голых ионных остовов ($\omega_{ii}^2 > 0$). Такая ситуация реализуется, например, для длинноволновых ТО колебаний решетки в кубических двухатомных кристаллах (см. (3.53)).

Прежде всего нас будет интересовать величина ω_1^2 — вклад 1-го слагаемого в (3.71), которое часто отождествляют с полным вкладом зонной энергии и считают ответственным за неустойчивость решетки в сегнетоэлектриках³⁷⁻⁴⁰. Явное выражение для ω_1^2 приведено в (3.68) — (3.70). В рассматриваемом случае ($\omega_{ii}^2 > 0$) утверждение об определяющей роли ω_1^2 не вызывало бы возражений (и было бы тривиальным), если бы оставшаяся часть электронного вклада в $\omega^2(q)$ была положительной, либо заведомо меньшей, чем ω_1^2 , по абсолютной величине. В действительности, ни то, ни другое не имеет места. Из трех оставшихся слагаемых лишь вклад от 4-го слагаемого в (3.72) заведомо положителен, знак и величину ω_{xc}^2 трудно определить без конкретных и детальных расчетов, а вклад 2-го слагаемого в (3.86) отрицателен, т. е. также может приводить к неустойчивости при достаточно большой величине ω_2^2 . Этот вклад описывает взаимодействие флуктуации плотности заряда валентных электронов и должен играть важную роль в тех случаях, когда рассматриваемое искажение решетки сопровождается перестройкой волны зарядовой плотности валентных электронов, как это имеет место, например, при пайерлсовском переходе.

Ввиду отсутствия достаточно подробных расчетов ω_2^2 и ω_{xc}^2 , предположим на время, что они не влияют существенно на величину ω_{TO}^2 и рассмотрим более узкий вопрос о сравнительной величине ω_{ii}^2 и ω_1^2 , т. е. может ли «зонный» вклад сам по себе привести к неустойчивости решетки. Один из возможных способов оценки величины ω_1^2 — расчет в рамках какой-либо модели зонной структуры. Наиболее полные расчеты такого рода проводились в связи с обсуждением устойчивости ТО колебаний решетки в кубических двухатомных кристаллах. В работе⁹⁹ в рамках модели Пенна¹⁰⁰ для зонной структуры полупроводников были найдены выражения для макроскопического заряда Z и «зонного» вклада в ω_{TO}^2

$$\begin{aligned} \varepsilon_\infty &= 1 + \frac{4\pi e^2 N_v}{mv_0 E_{av}^2}, \quad Z = \frac{1}{2}(Z_c - Z_a) + \delta Z_e, \\ \delta Z_e &= \frac{3N_v}{k_F} \frac{|\bar{\Xi}|}{E_{av}}, \quad \omega_1^2 = \frac{3N_v}{\mu} \frac{|\bar{\Xi}|^2}{2E_F}; \end{aligned} \quad (3.74)$$

здесь E_F и k_F — энергия и импульс Ферми валентных электронов в модели Пенне ($k_F^2 = 3\pi^2 N_v / v_0$), N_v — число валентных электронов на элементарную ячейку, E_{av} — диэлектрическая щель на поверхности Ферми (средняя ширина запрещенной зоны)¹⁰⁰, $\bar{\Xi}$ — усредненный по поверхности Ферми деформационный потенциал, $Z_c e$ и $Z_a e$ — заряды ионных остовов, соответственно катиона и аниона. Выражая $\bar{\Xi}$ и E_{av} через δZ_e и ε_∞ , находим⁹⁹

$$\omega_1^2 = \frac{4\pi e^2}{3\mu v_0} \frac{\delta Z_e^2}{\varepsilon_\infty - 1}, \quad \delta Z_e \equiv Z + \frac{Z_a - Z_c}{2}, \quad (3.75)$$

откуда, с учетом (3.70), получаем, что

$$\omega_{ii}^2 - \omega_1^2 = \frac{4\pi e^2}{3\mu v_0} \left(Z_c Z_a - \frac{\delta Z_e^2}{\varepsilon_\infty - 1} \right). \quad (3.76)$$

В выражения (3.75), (3.76) входят лишь экспериментальные величины и заряды голых ионных остовов, что позволяет оценить ω_1^2 и сравнить с ω_{ii}^2 . Экспериментальные данные для Z и ε_∞ для ряда двухатомных кубических кристал-

лов будут приведены в следующем разделе работы. Для близких к неустойчивому состоянию соединений из группы A^4B^6 второе слагаемое в скобках в (3.76) не превышает двух, в то время как $Z_c Z_a = 24$. Таким образом, из приведенных оценок следует, что «зонный» вклад в ω_{TO}^2 , описываемый выражениями (3.62) или (3.70), в двухатомных кубических полупроводниках по крайней мере на порядок меньше вклада голых ионных остовов ω_{11}^2 и не может быть ответственным за неустойчивость ТО колебаний решетки в кубической фазе соединений A^4B^6 .

Однако, как подчеркивалось в работе ¹⁰¹, в соединениях A^4B^6 в кубической фазе ширина запрещенной зоны на поверхности зоны Джонса, которая и является поверхностью Ферми в расширенном \mathbf{k} -пространстве, сильно анизотропна и модель Пенна является плохим приближением при описании зонной структуры этих соединений. Аналитическая модель зонной структуры, учитывающая особенности генезиса электронного спектра соединений A^4B^6 , была построена в рамках метода ЛКАО ¹⁰² в работах ^{103, 104}. В рамках этой модели в приближении ближайших соседей, т. е. фактически для линейной двухатомной цепочки из атомов А и В, были найдены выражения для ε_∞ ⁹³ макроскопического заряда Z ¹⁰⁵ и «зонного» вклада в ω_{TO}^2 , т. е. для ω_1^2 ^{103, 105}

$$\begin{aligned} \varepsilon_\infty &= 1 + \frac{4}{3} \frac{e_2}{a_0} \frac{\xi_0}{\Delta_{\text{ion}}^2}, \quad Z = \delta Z_e - 1, \\ \delta Z_e &= \frac{2}{\pi} \frac{I a_0}{\Delta_{\text{ion}}}, \quad \omega_1^2 = \frac{2}{\pi} \frac{I^2}{\mu \xi_0} \ln \frac{\xi_0}{\Delta_{\text{ion}}}; \end{aligned} \quad (3.77)$$

здесь I — деформационный потенциал, $2\Delta_{\text{ion}}$ — щель в электронном спектре, возникающая при учете ионности соединений A^4B^6 , ξ_0 — ширина валентной зоны. Логарифмическая зависимость ω_1^2 от Δ_{ion} является следствием квазиодномерности модели. Учитывая оценку для PbTe, $\Delta_{\text{ion}}/\xi_0 \sim 0,3$ ¹⁰⁵, логарифмический множитель можно опустить. В результате, выражая I и Δ_{ion} через ε_∞ и δZ_e , снова получаем, как и в модели Пенна, выражение (3.89) для ω_1 . Таким образом, в двух предельных случаях — изотропном приближении почти свободных электронов (3.74) и сильно анизотропном приближении сильной связи (3.77) — получается одинаковое выражение (3.75) для ω_1^2 через макроскопические параметры ε_∞ и Z , что оправдывает использование этого выражения для проведенной выше оценки ω_1^2 в соединениях A^4B^6 .

Выражение (3.75) для ω_1^2 , так же как и выражения (3.74) и (3.77) для ε_∞ и Z , по смыслу их вывода, описывают межзонный вклад в эти величины от областей с большой плотностью состояний ^{100, 103}. В узкощельных полупроводниках, к которым относятся соединения A^4B^6 , существенный вклад могут давать, вообще говоря, и области с малой плотностью состояний вблизи краев зон (окрестность точек L зоны Бриллюэна в кубической фазе A^4B^6)³⁸⁻⁴⁰. Однако оценки, проведенные для ω_1^2 в работе ¹⁰⁶, показывают, что вклад точек L в ω_1^2 находится в пределах 100—5500 см^{-2} , т. е. также мал по сравнению с вкладом голых ионных остовов $\omega_{11}^2 \sim 10^6 \text{ см}^{-2}$, и, следовательно, не может оказывать существенного влияния на устойчивость ТО колебаний решетки в кубической фазе соединений A^4B^6 .

Мы пока еще не учитывали стабилизирующий электронный вклад в ω_{TO}^2 , т. е. вклад 4-го слагаемого в (3.86). Как было показано выше, этот вклад приводит к характерной структуре электронного вклада в силовую матрицу (см. (3.23), (3.26), (3.32)), гарантирующей трансляционную инвариантность полной энергии системы и существование звуковых колебаний. Это означает, в частности, что если мы в каком-то приближении получили вклад от $\delta V_{ei}^{(1)}$ в силовую матрицу (обозначим его $c_{si,ij}(\mathbf{q})$), то вклад от $\delta V_{ei}^{(2)}$, т. е. 4-е слагаемое в (3.72), содержит в том же приближении вклад в силовую матрицу вида

$$-\delta_{st} \sum_u C_{si,uj}(0)$$

и вклад в фононный спектр принимает вид

$$\Delta\omega_{\mathbf{v}}^2(\mathbf{q}) = \sum_{s, t} \frac{e_{si}(\mathbf{v}, \mathbf{q})}{M_s^{1/2}} C_{si, t}(\mathbf{q}) \frac{e_{tj}(\mathbf{v}, \mathbf{q})}{M_t^{1/2}} - \sum_{s, t} \frac{e_{si}^*(\mathbf{v}, \mathbf{q}) e_{sj}(\mathbf{v}, \mathbf{q})}{M_s} C_{si, t}(\mathbf{q}).$$

В «зонном» приближении (см. (3.68) — (3.70)) для полного вклада зонной энергии в ω_{TO}^2 в двухатомных кубических кристаллах получаем ($\mathbf{e}_s(\text{TO}) = (-1)^s (\mu/M_s) \mathbf{e}_{\perp}$)

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}_{\text{TO}}^2 = \omega_{\text{II}}^2 - \frac{1}{\mu N} \sum'_{\substack{\lambda, \lambda' \\ \mathbf{k}}} & [(\gamma_1(\lambda, \lambda'; \mathbf{k}) \mathbf{e}_{\perp})^* (\gamma_2(\lambda, \lambda'; \mathbf{k}) \mathbf{e}_{\perp}) + \\ & + (\gamma_2(\lambda, \lambda'; \mathbf{k}) \mathbf{e}_{\perp})^* (\gamma_1(\lambda, \lambda'; \mathbf{k}) \mathbf{e}_{\perp})] \frac{n_{\lambda' \mathbf{k}} - n_{\lambda \mathbf{k}}}{E_{\lambda' \mathbf{k}} - E_{\lambda \mathbf{k}}}. \end{aligned}$$

Замечая, что

$$-[(\gamma_1 \mathbf{e}_{\perp})^* (\gamma_2 \mathbf{e}_{\perp}) + (\gamma_2 \mathbf{e}_{\perp})^* (\gamma_1 \mathbf{e}_{\perp})] \equiv \sum_s |(\gamma_s \mathbf{e}_{\perp})|^2 - |\sum_s (\gamma_s \mathbf{e}_{\perp})|^2,$$

видим, что учет нефрёлиховских членов 2-го порядка по смещениям ядер в электрон-фононном взаимодействии приводит, вообще, к потере знакопределенности зонного вклада в ω_{TO}^2 .

Еще одно замечание, которое нам хотелось бы сделать в этом месте, связано с ролью различных слагаемых в (3.87) в случае пайерлсовской неустойчивости кристалла, которая имеет место в квазиодномерных металлах или в металлах и полуметаллах с совпадающими участками поверхности Ферми⁹⁸. Именно с пайерлсовской неустойчивостью кубической металлической прафазы связывают обычно происхождение наблюдаемой кристаллической и электронной структуры элементов V группы (группы висмута)¹⁰⁷. В пайерлсовской ситуации поляризационный оператор $\pi^{(0)}$, как известно, расходится при волновом векторе \mathbf{Q} , соединяющем совпадающие участки поверхности Ферми: $\pi^{(0)}(\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{Q}) \rightarrow \infty$. Как следствие этого расходится и электронная ДП $\epsilon_{\infty}(\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{Q})$. Учитывая формулы (3.65) и (3.67) — (3.70), мы видим, что «зонный» вклад, определяемый экранированным электронным потенциалом, в пайерлсовском случае вообще обращается в нуль, не давая никакого вклада в частоту соответствующей нормальной моды. В этом случае наличие (или отсутствие) действительной неустойчивости кристалла полностью определяется соотношением между ион-ионным вкладом ω_{II}^2 и вкладом прямого кулоновского взаимодействия флукутации плотности заряда валентных электронов ($-\omega_{\text{z}}^2$), а также величиной ω_{xc}^2 . Более подробное обсуждение этого вопроса имеется в работе одного из авторов⁴³.

4. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ A^4B^6

В двухатомных соединениях со структурой NaCl и CsCl при переходе от широкощельных диэлектриков с низкой электронной поляризуемостью к полупроводникам наблюдается тенденция к проявлению свойств, характерных для виртуальных сегнетоэлектриков типа смещения: смягчение частоты длинноволновых ТО колебаний решетки ω_{TO} , рост низкочастотной ДП ϵ_0 в области низких температур и изменение знака температурного коэффициента ω_{TO} и ϵ_0 (см. табл. III). Наиболее сильно сегнетоэлектрические свойства выражены у пяти соединений из группы A^4B^6 , имеющих аномально большие значения ϵ_{∞} в кубической фазе¹⁰⁸ (табл. III). При этом отмеченная тенденция наблюдается и среди самих A^4B^6 ; при переходе от PbS к GeTe *) рост ϵ_{∞}

*) Теория⁹³ предсказывает, что среди A^4B^6 наибольшее значение ϵ_{∞} при $T = 0$ К в кубической фазе должен иметь GeTe , хотя измерения ϵ_{∞} в низкотемпературной ромбодирической фазе GeTe ¹⁰⁹ для состава с $T_c \sim 700$ К дают значения $\epsilon_{\infty}(77 \text{ K}) = 34$ и $\epsilon_{\infty}(295 \text{ K}) = 36$, т.е. меньшие, чем в кубической фазе SnTe ¹¹⁰. Как показано в работах^{93, 111}, это объясняется различным поведением $\epsilon_{\infty}(T)$ выше и ниже T_c в соединениях A^4B^6 .

Таблица III. Экспериментальные значения разности потенциалов ионизации $I_B - I_A$ атомов В и А соединения АВ, электронной ДП ϵ_∞ и частот ТО- и LO-колебаний решетки. Ссылки на работы, из которых взяты данные, содержатся в работе¹²¹. Значения параметра получены с помощью соотношения Лиддайна — Сакса — Теллера (см. (3.68)). Частота Ω определена в (3.66). Данные для SnTe соответствуют составу Sn_{0,984}Te с концентрацией дырок $P = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($p_X (77 \text{ K}) = 8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$). Для GeTe $I_B - I_A = 1,13 \text{ эВ}$

Соединение	Тип решетки	$I_B - I_A, \text{ эВ}$	$\gamma = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}$		ϵ_∞		$\omega_{\text{TO}}, \text{ см}^{-1}$		$\omega_{\text{LO}}, \text{ см}^{-1}$		$\Omega, \text{ см}^{-1}$
			4 К	300 К	4 К	300 К	4 К	300 К	4 К	300 К	
1. NaCl	NaCl	7,87	2,3	2,5	2,35	2,33	178	164	272	261	281
2. CsCl	CsCl	9,12	2,5	2,6	2,67	2,63	106	100	168	162	159
3. TlCl	То же	6,90	8,4	7,8	5,0	4,76	60,5	62,0	175	173	171
4. TlBr	»	5,73	6,8	6,1	5,64	5,34	45,0	47,0	117	116	117
5. PbS	»	2,94	—	10	17	17	—	67	212	212	184
6. PbSe	»	2,34	13,6	13,6	24	22	39	39	144	144	122
7. PbTe	»	1,60	40	12,6	36	32	18	32	114	114	95
8. SnTe	»	1,67	90	10	40±2	37±2	15	44,5	140	140	113

сопровождается уменьшением устойчивости кубической фазы при низких температурах. В халькогенидах свинца кубическая фаза устойчива вплоть до $T = 0 \text{ K}$ ¹¹², однако, наблюдается значительное смягчение ω_{TO} аномально большие значения ϵ_0 , SnTe являются виртуальным или низкотемпературным сегнетоэлектриком с $T_c \lesssim 150 \text{ K}$ ¹¹³⁻¹¹⁵, а GeTe — высокотемпературный сегнетоэлектрик с $T_c = 630-700 \text{ K}$ ^{112, 116}. Температура фазового перехода T_c в этих соединениях зависит от концентрации нестехиометрических дефектов (вакансий олова или германия), понижаясь с ростом концентрации вакансий *). Более подробный обзор экспериментальных данных для соединений A^4B^6 содержится в^{112, 119, 120}.

В классической микротеории сегнетоэлектрические свойства могут быть объяснены дипольной неустойчивостью ТО колебаний решетки. В многоатомных сегнетоэлектриках, например, со структурой типа перовскита, дипольный вклад оказывается велик за счет аномально больших констант внутреннего поля. В двухатомных же кристаллах внутреннее поле является лорентзовым и определяющую роль играют особенности электронной структуры, для описания которых в соединениях A^4B^6 классическая теория ионных кристаллов неприменима. Выше были получены общие выражения для вклада дипольных сил в двухатомных кубических кристаллах, которые позволяют выяснить роль дипольных сил в формировании сегнетоэлектрических свойств соединений A^4B^6 и связать эти свойства с особенностями их электронной структуры¹²¹. Из выражений (3.58) — (3.60) следует, что при достаточно большой величине дипольный вклад может привести к неустойчивости ТО колебаний. Видно также, что этому способствуют большие значения ϵ_∞ . С другой стороны, как мы уже отмечали, неустойчивости способствуют также малые значения ω_0^2 . Поэтому, хотя в A^4B^6 ϵ_∞ аномально велико, но из-за незначительной ионности эффективный ионный заряд Z должен быть мал и заранее неясно, что именно приводит к неустойчивости.

На возможность недипольного механизма неустойчивости решетки в A^4B^6 указывают некоторые особенности электронной структуры и химической связи этих соединений. Обладая низкой ионностью, соединения A^4B^6 ближе по своим электронным свойствам к неполярным полуметаллам V группы, кубическая фаза которых является металлической, чем к ионным диэлектрикам. Поэтому в работах^{103, 122, 123} вопрос об устойчивости кубической

*) При сильном отклонении от стехиометрии в GeTe наблюдается так называемая γ -фаза при $T < T_c = 630 \text{ K}$ ^{117, 118}, близкая по структуре к фазе высокого давления, наблюдаемой в халькогенидах свинца и SnTe¹¹².

фазы соединений A^4B^6 рассматривался исходя из аналогии с полуметаллами V группы, наблюдаемая структура которых может быть получена слабым искажением простой кубической решетки, а тип искажения — сдвиг подрешеток вдоль оси третьего порядка и ромбоэдрическая деформация — такой же как в сегнетофазе SnTe и GeTe. Как было показано в этих работах, ионность *) лишь стабилизирует кубическую фазу соединений A^4B^6 , что находится, на первый взгляд, в очевидном противоречии с представлением о дипольном механизме сегнетоэлектрической неустойчивости A^4B^6 , поскольку в двухатомных кристаллах оптические колебания решетки становятся дипольно-активными только при наличии ионности.

Подробный анализ влияния дипольных сил на устойчивость ТО колебаний в кубической фазе соединений A^4B^6 проведен в работе¹²¹. Как видно из соотношений (3.59), (3.60), дипольный вклад в $\tilde{\omega}_{TO}^2$ выражается через те же макроскопические параметры ϵ_∞ и Z , что и расщепление между LO- и TO-частотами. Это позволяет найти значения $\tilde{\omega}_0^2$ и $\tilde{\omega}_{DD}^2$ с помощью экспериментальных данных для ϵ_∞ , ω_{LO} и ω_{TO} , т. е. не прибегая к каким-либо модельным расчетам. С учетом (3.59) это относится и к параметру Z . Поскольку двухатомные кубические кристаллы хорошо изучены экспериментально, можно с помощью (3.58) — (3.60) проанализировать влияние дипольных сил на устойчивость ТО колебаний решетки в A^4B^6 и других двухатомных кубических кристаллах. В качестве меры близости кубической фазы к неустойчивому состоянию удобно использовать значения $\tilde{\omega}_{TO}^2$, измеренные в единицах Ω^2 (см. (3.71)), т. е. соответствующие

$$\tilde{\omega}_{TO}^2 = \tilde{\omega}_0^2 - \tilde{\omega}_{DD}^2, \quad \tilde{\omega}_0^2 = \frac{\omega_0^2}{\Omega^2}, \quad \tilde{\omega}_{DD}^2 = \frac{Z^2}{\epsilon_\infty + 2} = \left(\frac{Z^i}{3} \right)^2 (\epsilon_\infty + 2), \quad (4.1)$$

что позволяет сравнивать эти величины для различных соединений. На рис. 1 приведены значения $\tilde{\omega}_{TO}^2$, $\tilde{\omega}_0^2$, $\tilde{\omega}_{DD}^2$ и Z^i для двух групп ионных кристаллов со структурой NaCl и CsCl и для халькогенидов свинца и SnTe (для состава, являющегося виртуальным сегнетоэлектриком с $T_c < 0$), найденные с помощью низкотемпературных данных для ϵ_∞ , ω_{LO} и ω_{TO} . Из рис. 1 видно, что уменьшение $\tilde{\omega}_{TO}^2$, т. е. уменьшение устойчивости ТО колебаний решетки, сопровождается ростом $\tilde{\omega}_0^2$ и $\tilde{\omega}_{DD}^2$ как при переходе от одной группы соединений к другой, так и среди соединений A^4B^6 . Таким образом, уменьшение $\tilde{\omega}_{TO}^2$ полностью обусловлено ростом вклада дипольных сил в $\tilde{\omega}_{TO}^2$, так как вклад всех остальных взаимодействий, включенный в $\tilde{\omega}_0^2$, лишь способствует стаби-

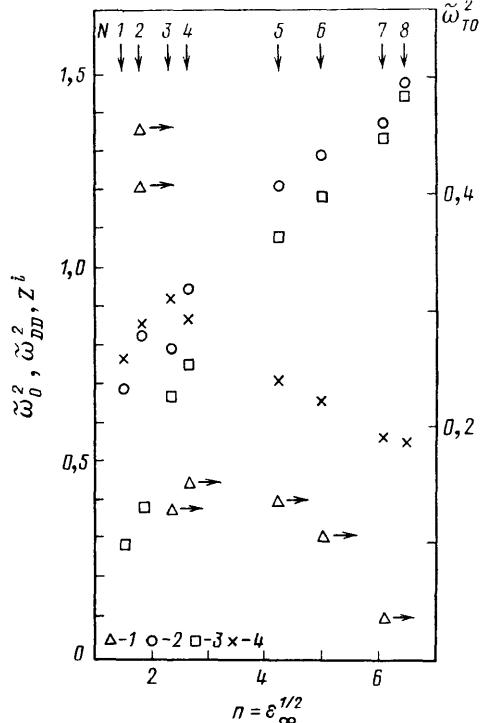


Рис. 1. Значения $\tilde{\omega}_{TO}^2$, $\tilde{\omega}_0^2$, $\tilde{\omega}_{DD}^2$ и Z^i ¹²¹.
См. (4.1) и пояснения в тексте. Вертикальные стрелки относятся к номеру соединения в табл. III.
1 — $\tilde{\omega}_{TO}^2$, 2 — $\tilde{\omega}_0^2$, 3 — $\tilde{\omega}_{DD}^2$, 4 — Z^i

*) Под ионностью подразумевается величина, характеризующая химическую неэквивалентность атомов двух подрешеток (подробнее см. ниже). Грубой мерой ионности является разность потенциалов ионизации атомов B и A¹⁰⁵ (см. табл. III).

лизации ТО колебаний, что и доказывает дипольный механизм неустойчивости кубической фазы A^4B^6 .

Уменьшение устойчивости ТО колебаний сопровождается уменьшением эффективного ионного заряда Z^i , что согласуется с наблюдаемым уменьшением ионности в рассматриваемом ряду соединений. Таким образом, как видно из (3.58), рост ω_{DD}^2 и уменьшение устойчивости ТО колебаний в двухатомных кубических кристаллах со структурой NaCl и CsCl связано в основном с ростом ϵ_∞ , а в соединениях A^4B^6 — полностью связано с ростом ϵ_∞ . Как видно из рис. 1 и таблицы III, экстраполяция зависимости ω_{TO}^2 от ϵ_∞ предсказывает изменение знака ω_{TO}^2 , т.е. неустойчивость ТО колебаний, при $\epsilon_\infty \geq 45$, что хорошо согласуется с наблюдаемыми зависимостями ϵ_∞ ¹¹⁰ и T_c ¹¹⁴ от состава в Sn_{1-x}Te .

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что неустойчивость ТО колебаний решетки при низких температурах в кубической фазе SnTe и GeTe и близость к неустойчивому состоянию халькогенидов свинца является следствием аномальных диэлектрических свойств электронной подсистемы соединений A^4B^6 . Этот результат позволяет связать дипольный механизм сегнетоэлектрической неустойчивости соединений A^4B^6 ^{103, 104, 101, 123} с генезисом электронного спектра к кубической фазе этих соединений и с подходом к задаче о структурной неустойчивости кубической фазы A^4B^6 , основанном на близости электронных свойств A^4B^6 и неполярных полуметаллов группы висмута.

В работах^{103, 104} в рамках метода ЛКАО¹⁰², и в работах^{123, 101} в рамках метода псевдопотенциала электронная структура кубической фазы A^4B^6 генетически связывается со структурой металлической прафазы, которая получается в пренебрежении химической неэквивалентностью атомов двух подрешеток A и B и является аналогом кубической фазы висмута. Формирование ионности и диэлектрической щели в электронном спектре в кубической фазе A^4B^6 происходит при включении антисимметричного относительно операций, меняющих местами подрешетки в структуре NaCl, потенциала V_a для валентных электронов, учитывающего химическую неэквивалентность атомов B и A. Существенно, что при этом формируется не только минимальная щель E_g , расположенная в A^4B^6 в окрестности точек L зоны Бриллюэна, но и средняя щель E_{av} , соответствующая положению главного максимума $\text{Im } \epsilon(\omega)$ и определяющая величину ϵ_∞ в соединениях A^4B^6 .

Чтобы понять природу аномального роста ϵ_∞ в ряду A^4B^6 , будем рассматривать металлическую прафазу как предел полупроводниковой фазы при $V_a \rightarrow 0$, учитывая, что в первом приближении ряд соединений PbS, PbSe, PbTe, SnTe и GeTe можно рассматривать как состояния полупроводниковой фазы в порядке убывания V_a ^{103, 104, 122, 123}. Металлизация электронного спектра кубической фазы A^4B^6 при переходе от PbS к GeTe проявляется в уменьшении средней ширины запрещенной зоны E_{av} между заполненными и пустыми состояниями¹²⁴ и сопровождается аномальным ростом ϵ_∞ ^{93, 125}.

Таким образом, можно сказать, что заметное смягчение ω_{TO} в халькогенидах свинца и сегнетоэлектрическая неустойчивость SnTe и GeTe являются следствием близости кубической фазы этих соединений к металлическому состоянию, связанной с малостью V_a : при уменьшении V_a растет ϵ_∞ , что, в свою очередь, вызывает рост вклада дипольных сил в ω_{TO}^2 , приводящий к неустойчивости ТО колебаний решетки. Если учесть, что величина V_a определяет степень ионности, то сказанное выше означает, что уменьшение ионности в ряду A^4B^6 способствует росту вклада дипольных сил в ω_{TO}^2 , т.е. уменьшает устойчивость ТО колебаний. Как видно из (3.58), это связано со структурой ω_{DD}^2 : вызванное уменьшением ионности падение эффективного ионного заряда Z^i компенсируется одновременным ростом ϵ_∞ . Очевидно, что эти результаты полностью согласуются с выводами работ^{103, 122, 123}, что рост ионности стабилизирует кубическую фазу соединений A^4B^6 . Отметим еще,

что название «эффективный ионный заряд» для параметра Z возникло по аналогии с моделью поляризуемых ионов и связь Z с ионностью является чисто эмпирической (см. рис. 1) и не следует непосредственно из микроскопического выражения для Z^i , полученного в ⁹⁴. Чтобы выявить эту связь, воспользуемся точным соотношением (3.58) и теорией ^{93,105}, связывающей ϵ_∞ и Z с ионностью Δ_{ion} . Соответствующие выражения приведены в (3.91). Учитывая их и (3.72), находим

$$Z^i = \frac{3Z}{\epsilon_\infty + 2} \approx \frac{9}{2\pi} \frac{Ia_0^2}{\epsilon^2} \frac{\Delta_{\text{ion}}}{\xi_0}. \quad (4.2)$$

Из (4.2) видно, что $Z^i \rightarrow 0$ при $V_a \rightarrow 0$ и, следовательно, Z может служить мерой ионности в соединениях A^4B^6 . Используя типичные для A^4B^6 значения параметров $Ia_0 \sim 10$ эВ, $\xi_0 \sim 3-5$ эВ, $\Delta_{\text{ion}} \sim 0,5-1$ эВ ⁹³, получаем из (4.2), что $Z \sim 0,3-1$, что хорошо согласуется с значениями Z^i для A^4B^6 (см. рис. 1).

В приведенных выше рассуждениях существенно использовался тот факт, что средняя ширина запрещенной зоны E_{av} , определяющая величину ϵ_∞ , является в кубической фазе A^4B^6 чисто ионной *). Действительно, все рассуждения можно повторить и для полупроводниковых соединений A^3B^5 и A^2B^6 со структурой сфалерита с одним, но важным отличием, — прафаза для этих соединений имеет структуру алмаза и ковалентный тип химической связи. При этом, E_{av} в A^3B^5 и A^2B^6 наряду с ионным содержит и ковалентный вклад $E_{\text{av}}^{\text{cov}}$ ¹²⁶⁻¹²⁸ и при уменьшении ионности ($V_a \rightarrow 0$) $Z^i \rightarrow 0$, но ϵ_∞ стремится к конечному значению, определяемому величиной $E_{\text{av}}^{\text{cov}}$, вследствие чего $\tilde{\omega}_{\text{DD}}^2$ стремится к нулю при $V_a \rightarrow 0$. В результате, несмотря на увеличение ϵ_∞ , при переходе от A^2B^6 к A^3B^5 дипольный вклад в $\tilde{\omega}_{\text{TO}}^2$ в A^3B^5 оказывается меньшим, чем в A^2B^6 (в 1,5–2 раза), и значительно меньшим, чем в A^4B^6 (в 3–5 раз). По-видимому, с наличием ковалентности связаны также аномально большие значения $\tilde{\omega}_0^2$ в этих соединениях (в 1,5–2 раза больше, чем в A^4B^6). На это указывает, в частности, рост $\tilde{\omega}_0^2$ при переходе от A^2B^6 к элементам IV группы. Хотя металлизация электронного спектра также приводит к росту $\tilde{\omega}_0^2$ (см. рис. 1), однако, при учете дипольных сил влияние металлизации и ковалентности на устойчивость ТО колебаний в двухатомных кубических кристаллах оказывается существенно различным. Ковалентность, подавляя дипольные силы, лишь стабилизирует ТО колебания, в то время как металлизация химической связи, приводя к росту $\tilde{\omega}_{\text{DD}}^2$, способствует неустойчивости ТО колебаний. Следствием этого является различное влияние ионности на устойчивость ТО колебаний в кристаллах с ионно-металлическим и ионно-ковалентным типом химической связи: в первых ионность стабилизирует ТО колебания, а во вторых — дестабилизирует.

Мы уже упоминали выше, подход к задаче об устойчивости кубической фазы в A^4B^6 , основанный на близости электронных свойств этих соединений и полуметаллов V группы ^{103,122,123}. Наиболее последовательно этот подход развивался в работах Волкова и Панкратова в рамках предложенной ими аналитической модели зонной структуры A^4B^6 ¹⁰³, которую мы уже обсуждали выше. Идея подхода заключается в следующем. Валентные р-электроны в пренебрежении слабыми эффектами гибридизации и спин-орбитального взаимодействия образуют в прафазе системы трех взаимноперпендикулярных одномерных наполовину заполненных зон, вследствие чего металлическая прафаза обладает пайерлсовской неустойчивостью относительно сдвига двух

*) Соображения о чисто ионном характере E_{av} в соединениях со структурой NaCl и CsCl содержатся в работах Харрисона (см. гл. 18 в ⁹²). Для соединений A^4B^6 это является естественным следствием генезиса электронного спектра и ионно-металлического характера химической связи в кубической фазе этих соединений.

подрешеток, возникающих в структуре NaCl, вдоль оси (111), что и наблюдается в Bi, Sb и As. Дополнительный учет ионности, и, возможно, спин-орбитального взаимодействия, может стабилизировать кубическую структуру соединений A^4B^6 , что объясняет устойчивость структуры NaCl в халькогенидах свинца.

Еще один подход к задаче об устойчивости ТО колебаний решетки в двухатомных кубических кристаллах и, в частности, в соединениях A^4B^6 был предложен в работе³⁶. «Аналитическая модель» Порода и Фогеля³⁶ основана на использовании диагонального приближения для матрицы $\tilde{\chi}(K, K')$ в (3.54), т.е. на учете лишь диагональных компонент $\pi(K, K')$ с $K' = K$ в уравнении (3.51) для $\tilde{\chi}$. Не повторяя доводов авторов³⁶ о существенном влиянии выделенного ими вклада диагональных компонент π в ω_e^2 на устойчивость ТО колебаний решетки в двухатомных кубических кристаллах, — они достаточно подробно изложены в³⁶, отметим лишь, что эти доводы не подтверждаются численными расчетами ω_{TO}^2 и вкладами недиагональных компонент π в ω_e^2 , проведенными в работах^{36, 87} (см. табл. II). Как видно из табл. II, «аналитическая модель» приводит к большим значениям ω_{TO}^2 в кубической фазе A^4B^6 , не согласующимися даже по порядку величины с экспериментальными данными для ω_{TO}^2 , при этом эта модель не отражает и тенденции к уменьшению устойчивости ТО колебаний в ряду PbS, . . ., GeTe. Странным выглядит и утверждение авторов³⁶ о малости недиагональных компонент $\pi(K, K')$ в A^4B^6 и, связанной с этим несущественности вклада этих компонент в ω_{TO}^2 , поскольку, как видно из табл. II, этот вклад велик и приводит к сильной неустойчивости ТО колебаний в A^4B^6 . Заметим еще, что для вычисления вклада недиагональных компонент π модель желе, использованная в³⁶, — неприменима и существенным является учет диэлектрической щели на поверхности Ферми валентных электронов (на поверхности зоны Джонса), т.е. E_{av} . Поэтому соображения авторов³⁶ об отсутствии связи между величиной ϵ_∞ и устойчивостью ТО колебаний решетки в A^4B^6 , основанные на рассмотрении $\tilde{\chi}(K, K')$ в модели желе, неубедительны и, кроме того, противоречат экспериментальным данным.

До сих пор мы обсуждали лишь проблему устойчивости ТО колебаний решетки в кубической фазе при $T = 0$ К, ограничиваясь гармоническим приближением при описании динамики решетки. При рассмотрении ряда вопросов, например, температурных зависимостей ϵ_0 , ω_{TO} в кубической фазе A^4B^6 и структуры низкотемпературной фазы SnTe и GeTe, необходимо учесть энгармонизм колебаний решетки. В частности, температурная зависимость ω_{TO} в кубической фазе определяется выражением^{*)}

$$\omega_{TO}^2(T) = \omega_{TO}^2(0) + \Sigma_{TO}(T), \quad \Sigma(T) \equiv \Sigma(i\omega_n = 0), \quad (4.3)$$

где $\Sigma_{TO}(T)$ — собственно-энергетическая часть, учитывающая фонон-фононное взаимодействие, связанное с энгармонизмом решетки. Для слабоангармоничных кристаллов теория, основанная на решеточном гамильтониане (3.38), приводит к наличию двух вкладов в Σ — первого порядка по \hat{V}_4 и второго порядка по \hat{V}_3 ⁵

$$\Sigma = \Sigma^{(4)} + \Sigma^{(3)} = \text{Diagram 1} + \text{Diagram 2}, \quad (4.4)$$

^{*)} Заметим, что речь идет не о температурной зависимости частот соответствующих резонансных возбуждений системы, которые могут быть сильно передемптированы вблизи T_c и плохо определены, а о зависимости от температуры коэффициента упругости относительно соответствующих длинноволновых оптических смещений (см. (3.6) и последующее обсуждение).

где волнистая линия — температурная (мацубаровская) фононная функция Грина. Имеется еще вклад тепловой деформации, но он обычно мал. Так как $\Sigma^{(4)} > 0$, а $\Sigma^{(3)} > 0$, то знак $\Sigma(T)$ зависит от соотношения между этими двумя вкладами. Обычно подчеркивается, что $\Sigma(T)$ в сегнетоэлектриках типа смещения имеет тот же порядок величины, что и в нормальных диэлектриках^{5,6}. Существенно, однако, что если в нормальных диэлектриках $\Sigma(T) < 0$, т.е. частота ТО колебаний смягчается с ростом температуры (см. табл. III), то в реальных сегнетоэлектриках с $\omega_{\text{TO}}^2(0) = -\omega_c^2 < 0$, для стабилизации ТО колебаний выше T_c требуется $\Sigma_{\text{TO}}(T) > 0$. При этом изменение поведения $\Sigma_{\text{TO}}(T)$ происходит плавно (табл. III) по мере смягчения $\omega_{\text{TO}}^2(0)$. Такое согласованное поведение $\Sigma_{\text{TO}}(T)$ и частот гармонического приближения, по-видимому, не является случайным, однако не имеет объяснения в рамках феноменологической теории решеточного ангармонизма^{5,6}.

В работе³⁸ был предложен «электронный механизм» стабилизации ТО колебаний в рамках «зонного» подхода, а именно, используя гамильтониан (3.82) — (3.84), авторы³⁹ учили вклады 4-го порядка по \hat{V}_{int} в $\Delta\omega_{\text{TO}}^2$, приводящие к температурной зависимости ω_{TO}^2 .

$$\Delta\omega_{\text{TO}}^2 = c \text{ (волновая петля)} + c \text{ (график)} + c \text{ (график)} + c \text{ (график)}, \quad (4.5)$$

где голая электронная петля соответствует выражению (3.65), а последние три графика описывают электронный вклад в $\Sigma(T)$. При $T \gg \theta_D$ $\Sigma_e(T) = -AT^2 > 0$. В работе³⁹ подчеркивается, что учет $\Sigma_e(T)$ делает излишним рассмотрение решеточного ангармонизма. Однако, во-первых, как это ясно из обсуждения в конце раздела 2а, какого-либо «электронного» ангармонизма, помимо возникающего из разложения адиабатического потенциала, просто не существует и речь может идти лишь о вычислении электронного вклада в решеточный ангармонизм. Нетрудно видеть, что последние три графика в (4.5) как раз и описывают простейший электронный вклад в $\Sigma^{(4)}(T)$ в (4.4), возникающий от следующего электронного вклада в четырехфононное взаимодействие

$$c \text{ (график)} \equiv c \text{ (график)} \cdot \quad (4.6)$$

Во-вторых, в рамках модели (3.68) — (3.70), добавив акустические фононы, можно сразу же написать и соответствующий электронный вклад в $\Sigma^{(3)}(T)$

$$\Sigma_e^{(3)}(T) = c \text{ (график)} + c \text{ (график)} \equiv c \text{ (график)} \cdot \quad (4.7)$$

где a и c — акустические и критические фононы, а обозначения 1 и 2 у электронных линий в (4.6), (4.7) соответствуют различным зонам (валентной или проводимости). При $T \gg \theta_D \Sigma_e^{(3)} = -BT$, где $B > 0$. В результате, без конкретных расчетов констант А и В вопрос о знаке $\Sigma(T)$ даже в рамках «зонной» модели остается открытым.

Полный электронный вклад в $\Sigma_{\text{TO}}(T)$ может быть представлен в виде ряда по степеням членов разложения электрон-ядерного ($\hat{V}_{\text{ne}}^{(1)}$, $\hat{V}_{\text{ne}}^{(2)}$, $\hat{V}_{\text{ne}}^{(3)}$, $\hat{V}_{\text{ne}}^{(4)}$ и т. д.) или электрон-ионного взаимодействия и имеет с учетом электрон-

электронного кулоновского взаимодействия весьма сложную структуру. Можно, однако, показать, что, если рассматривать $\mu\omega_{TO}^2$ как коэффициенты упругости относительно соответствующих длинноволновых оптических смещений, то выражения (3.58) — (3.60) для вклада дипольных сил в ω_{TO}^2 и ω_{LO}^2 сохраняют свой вид во всех порядках по ангармонизму и справедливы при конечных температурах, с заменой ϵ_∞ , Z , Z^1 и ω_0^2 на соответствующие температурно-зависящие величины. Это позволяет использовать соотношения (3.59) — (3.60) для анализа температурных зависимостей ϵ_∞ , ω_{TO} , ω_{LO} и ϵ_0 в кубической фазе соединений A^4B^6 ¹²¹. Проведенный в работе¹²¹ анализ показал, что стабилизация ТО колебаний решетки в кубической фазе A^4B^6 при высоких температурах полностью обусловлена уменьшением ϵ_∞ с ростом температуры. Необычным является то, что стабилизация тем эффективнее, чем сильнее неустойчивость при $T = 0$ К: скорость убывания ϵ_∞ в кубической фазе A^4B^6 с ростом температуры растет с ростом ϵ_∞ ($T = 0$ К). Объяснение этого явления основано на полюсной структуре выражений (3.57) для ϵ_∞ и ω_{DP}^2 , связанной с учетом внутреннего поля. В то же время дипольный вклад в ω_{LO}^2 оказывается в A^4B^6 слабо зависящим от ϵ_∞ и малым по величине, что позволило объяснить наблюдаемое отсутствие температурной зависимости ω_{LO} в кубической фазе A^4B^6 . Характер температурных зависимостей ϵ_∞ ^{*} и ω_{TO}^2 в кубической фазе A^4B^6 , обусловленный полюсной структурой вклада внутреннего поля в ϵ_∞ и ω_{DP}^2 подтверждается имеющимися экспериментальными данными для этих соединений (рис. 2)^{**}.

Таким образом, можно сказать, что в соединениях A^4B^6 дипольные силы ответственны как за неустойчивость ТО колебаний в кубической фазе при низких температурах при достаточно больших ϵ_∞ (0 К), так и за стабилизацию ТО колебаний при высоких температурах, связанную с тем, что одновременно с ростом ϵ_∞ (0 К) увеличивается (за счет дипольных сил), скорость убывания ϵ_∞ с ростом температуры.

В заключение коротко остановимся на вопросе о структуре низкотемпературной фазы в SnTe и GeTe, для определения которой также требуется выйти за рамки гармонического приближения. Сравнение энергий сегнетоэлектрических фаз в A^4B^6 с различным типом искажения (ромбоэдрической, триклиновой, ромбической и тетрагональной) в зависимости от степени легирования^{***} (концентрации дырок), производилось в работе¹⁰³ в рамках зонного подхода. Вычислялась фактически разность зонных энергий искаженных структур и структуры простого куба как функция концентрации дырок в пре-небрежении ионностью, межэлектронным кулоновским взаимодействием, вкладом от высших членов разложения электронно-ионного потенциала $\delta\hat{V}_{el}^{(m)}$ с $m > 1$ и обменно-корреляционным вкладом. При отсутствии легирования наиболее выгодной энергетически оказалась ромбоэдрическая фаза, наблюдаемая экспериментально в SnTe и GeTe. Однако это решение становится неустойчивым при сколь угодно слабом легировании и сменяется триклиновым, хотя экспериментально ромбоэдрическая фаза наблюдается в SnTe

^{*}) Полюсная структура выражения для ϵ_∞ сама по себе не может, конечно, объяснить наблюдаемый знак температурного коэффициента $\partial\epsilon_\infty/\partial T$. Необходимое для определения знака $\frac{\partial\epsilon_\infty}{\partial T}$ рассмотрение температурной зависимости ϵ_∞ в соединениях A^4B^6 проведено в работе¹¹¹. Однако наличие полюсной структуры существенно влияет на скорость изменения ϵ_∞ с ростом температуры, приводя к ее увеличению вблизи полюса, т.е. при достаточно больших значениях ϵ_∞ ($T = 0$ К)¹²¹.

^{**}) Зависимости ϵ_∞ (T) для SnTe на рис. 2 взяты из работы¹¹⁰. Как теперь известно, значения ϵ_∞ (77 К) для составов с холловской концентрацией p_X (77 К) = $1,25 \times 10^{20}$ см⁻³ и $6 \cdot 10^{19}$ см⁻³ соответствуют низкотемпературной фазе SnTe, так как для этих составов T_c равно соответственно 100 К и 145 К^{114, 115}. В точке перехода ϵ_∞ имеет излом с максимумом при $T = T_c$ ⁹³, что учтено на рис. 2.

^{***}) Точнее, самолегирования, так как значительные концентрации дырок, наблюдаемые в SnTe и GeTe, связаны с отклонением составов этих соединений в области гомогенности в сторону избытка теллура, т.е. с наличием вакансий олова и германия¹¹².

вплоть до концентраций порядка $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ¹¹⁴, а в GeTe — до концентраций порядка $7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ¹¹². Несоответствие результатов экспериментальным данным авторы¹⁰³ объясняют особенностями модели и электронного спектра в кубической фазе соединений A^4B^6 , а именно, наличием карманов в точках L , которые заполняются дырками вплоть до некоторой концентрации, начиная с которой происходит заполнение областей с большой плотностью состояний, под которым, собственно, и понимается легирование в модели, предложенной

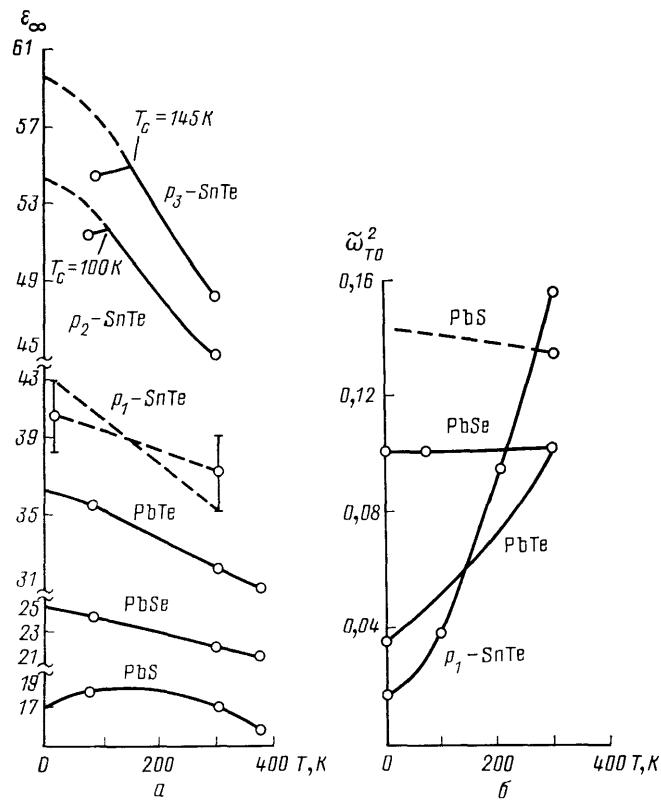


Рис. 2. Температурная зависимость ϵ_∞ (a) и $\tilde{\omega}_{TO}^2$ (б) для халькогенидов свинца (129 и табл. III) и $\text{SnTe}^{110,130}$. Для SnTe зависимости $\epsilon_\infty(T)$ приведены для трех составов¹¹⁰, соответственно с $p_1 = 8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $p_2 = 1,25 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и $p_3 = 6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, где $p_i = p_X^{(i)}(77 \text{ K})$ ($i = 1, 2, 3$)

в работе¹¹³. Однако при более высоких концентрациях дырок, чем указанные выше, SnTe становится виртуальным сегнетоэлектриком ($T_c < 0 \text{ K}$), а в GeTe при медленном охлаждении от температур выше $T_c \sim 630 \text{ K}$ или при длительном отжиге при температурах ниже T_c наблюдается несегнетоэлектрическая, так называемая γ -фаза¹¹⁷, структура которой близка к структуре фазы высокого давления, наблюдаемой в халькогенидах свинца SnTe¹¹², а также, по-видимому, и в самом GeTe¹³¹, отличаясь, однако, от последней¹⁷. Причина возникновения γ -фазы в GeTe не вполне ясна, так как она наблюдается лишь при значительном отклонении состава от стехиометрического, что сопровождается большими концентрациями дефектов решетки (вакансий в подрешетке германия) и дырок, а также сжатием образца¹¹². Возможно последнее приводит, как и гидростатическое давление, к неустойчивости ТА фононов в точке X на границе зоны Бриллюэна, чему способствует малость частот ТА фононов в кубической фазе A^4B^6 ¹³², а наблюдаемое отличие структуры γ -фазы в GeTe от фазы высокого давления связано с сильной неоднородностью образцов. Отметим, что всестороннее сжатие решетки

в кристаллах с фононной неустойчивостью на границе зоны Бриллюэна повышает T_c , а с фононной неустойчивостью в центре зоны — понижает T_c ¹³³.

Заметим, наконец, что, на наш взгляд, различие в энергиях возможных низкотемпературных фаз для соединений A^4B^6 в значительной мере определяется кулоновским межэлектронным взаимодействием и его учет необходим при последовательном расчете фазовых диаграмм этих соединений, точно так же как он является необходимым для объяснения сегнетоэлектрической неустойчивости кубической фазы этих соединений.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подведем краткие итоги. Существующая микроскопическая теория динамики решетки позволяет в настоящее время качественно понять природу фононных неустойчивостей в кристаллах и провести необходимые количественные оценки, в том числе и основанные на расчетах из первых принципов, т.е. без подгоночных параметров. Устойчивость решетки определяется адиабатическими фононами в отличие от спектра соответствующих резонансных возбуждений, для которого неадиабатичность электронной подсистемы может быть важна. С точки зрения вычисления электронного вклада в матрицу силовых постоянных это означает, что устойчивость решетки определяется статическим электронным откликом на поля, возникающие при смещении ядер из равновесных положений. Полный вклад валентных электронов в матрицу силовых постоянных содержит как стабилизирующее, так и дестабилизирующее решетку слагаемые. При обсуждении влияния валентных электронов на устойчивость какого-либо собственного колебания решетки следует различать две ситуации в зависимости от того устойчиво или неустойчиво это нормальное колебание в решетке из голых ионных остовов. В первом случае к неустойчивости приводит большая величина дестабилизирующего электронного вклада, а во втором — малость стабилизирующего электронного вклада. Вообще говоря, для нормальных колебаний, соответствующих «мягким» модам в сегнетоэлектриках и антисегнетоэлектриках, возможны обе ситуации. Для колебаний, устойчивых в решетке из голых ионных остовов, например, для ТО колебаний в двухатомных кубических кристаллах, утверждение об определяющей роли электронного вклада для неустойчивости этих колебаний является тривиальным и не оправдывает само по себе произвольного выделения какой-то части дестабилизирующего электронного вклада для объяснения неустойчивости решетки. Как показывает анализ, проведенный в настоящем обзоре, выделение какой-то части электронного вклада, ответственного за неустойчивость решетки, без конкретных оценок для расчетов величины этого вклада и, вклада голых ионных остовов может приводить к неправильным выводам о причинах неустойчивости решетки в сегнетоэлектриках. Анализ микроскопических теорий сегнетоэлектрической неустойчивости в соединениях A^4B^6 показывает несостоительность рассмотрения устойчивости ТО (Г) колебаний в кубической фазе этих соединений на основе приближения зонной энергии, эквивалентного моделям, основанным на использовании гамильтониана Фрёлиха с межзонным электрон-фононным взаимодействием, а также на основе приближения, использующего модель желе для расчета электронного отклика. Заметим, однако, что сам по себе поиск ответственной за неустойчивость части полного электронного вклада, может быть оправдан тем, что по отдельности вклад голых ионных остовов и полный электронный вклад в квадрат частоты ТО колебаний в несколько раз, а в A^4B^6 почти на два порядка, превышают наблюдаемые значения этой величины, и можно думать, что это связано с тем, что какая-то часть электронного вклада почти полностью «съедает» вклад голых ионных остовов, а оставшаяся часть и определяет наблюдаемую величину частоты ТО колебаний. В то же время это не означает, что при любом разбиении полного элек-

тронного вклада на сумму слагаемых различной природы можно выделить однозначно главный вклад или, что физическая природа главных вкладов при различных разбиениях будет одна и та же. Такая неоднозначность, на первый взгляд, затрудняет микроскопическую формулировку критерия сегнетоэлектрической неустойчивости. В действительности, выбор между различными представлениями электронного вклада зависит как от метода исследования (численный расчет или качественное рассмотрение), так и от тех особенностей электронной структуры и химической связи или диэлектрических свойств электронной подсистемы, влияние которых на устойчивость ТО колебаний обсуждается. Так, например, при обсуждении сегнетоэлектрических свойств соединений A^4B^6 полезным оказалось выделение из точных микроскопических выражений вклада дипольных сил в частоту ТО колебаний. Анализ дипольного механизма сегнетоэлектрической неустойчивости A^4B^6 позволил связать сегнетоэлектрические свойства этих соединений с особенностями диэлектрических свойств электронной подсистемы и с генезисом электронного спектра и особенностями химической связи кубической фазы этих соединений.

Необходимо отметить, что целый ряд вопросов микроскопической теории сегнетоэлектриков типа смещения остался за пределами данного обзора или обсуждался недостаточно подробно. Это относится в первую очередь к многочисленным оболочечным моделям расчета фононных спектров, сыгравшим важную роль в понимании микроскопической природы сегнетоэлектрической неустойчивости^{16,17} и, в частности, к интересной модели, предложенной в работах Билца и др.^{134,135}. За пределами обзора остались фазовые переходы в тройных соединениях A^4B^6 , имеющие ряд особенностей, не укладывающихся в представление о чисто фононной природе сегнетоэлектрической неустойчивости. Более подробного обсуждения заслуживает, на наш взгляд, микроскопическая теория ангармонических эффектов в сегнетоэлектриках типа смещения, однако, это потребовало бы подробного изложения соответствующего раздела микроскопической теории динамики решетки в кристалле, что, безусловно, выходит за рамки настоящего обзора.

В заключение авторы выражают свою искреннюю благодарность В. Л. Гинзбургу за постоянный интерес к работе и ее поддержку. Мы благодарны также Б. А. Волкову, О. В. Долгову, А. П. Леванюку и О. А. Панкратову за многочисленные дискуссии по проблемам, затронутым в этом обзоре.

ВНИИ источников тока, Ленинградское отделение
Физический институт им. П. Н. Лебедева
АН СССР

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Смоленский Г. А., Боков В. А., Испов В. А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики.— М.: Наука, 1971.
- Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы.— М.: Мир, 1965.
- Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики.— М.: Мир, 1975.
- Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы.— М.: Мир, 1981.
- Вакс В. Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков.— М.: Наука, 1973.
- Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы.— М.: Мир, 1984.
- Струков Б. А., Леваниук А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах.— М.: Наука, 1983.
- Гинзбург В. Л.//ЖЭТФ. 1945. Т. 15. С. 739; 1949. Т. 19. С. 36; УФН. 1949. Т. 38. С. 490; Тр. ФИАН СССР. 1987. Т. 180. С. 3.
- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред.— М.: Наука, 1982.— Гл. 2.
- Курчатов И. В. Сегнетоэлектрики.— М.; Л.: ГТТИ, 1933; Извр. труды/Под ред. А. П. Александрова.— М.: Наука, 1982.— Т. 1. С. 281.

11. Fröhlich H.//Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1954. V. 223. P. 296; Phys. Rev. 1950. V. 79. P. 845.
12. Mason W. P., Matthias B. T.//Ibidem. 1948. V. 74. P. 1622.
13. Вакс Б. Г., Зиненко В. И., Шнейдер В. Е.//УФН. 1983. Т. 141. С. 629.
14. Гинзбург В. Л.//ФТТ. 1960. Т. 2. С. 2031.
15. Айдерсон Ф.//Физика диэлектриков.— М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 290.
16. Cochran W.//Phys. Rev. Lett. 1959. V. 3. P. 412.
17. Cochran W.//Adv. Phys. 1960. V. 9. P. 387; 1961. V. 10. P. 401.
18. Kwock P. C., Miller P. B.//Phys. Rev. 1966. V. 151. P. 387.
19. Вакс Б. Г.//ЖЭТФ. 1968. Т. 54. С. 910.
20. Бори М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток.— М.: ИЛ, 1958.
21. Burstein E., Pinczuk A., Wallis R. F.//J. Phys. and Chem. Sol. 1971. V. 32. Suppl. No. 1. P. 251.
22. Бир Г. Л., Пикус Г. Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках.— М.: Наука, 1972.— Гл. 5.
23. Толпиго К. В.//ЖЭТФ. 1950. Т. 20. С. 497.
24. Mc Keehan L. W.//Phys. Rev. 1933. V. 43. P. 913; 1947. V. 72. P. 78.
25. Luttinger J. M., Tisza L.//Phys. Rev. 1946. V. 70. P. 954; 1947. V. 92. P. 257.
26. Сканави Г. И.//ЖЭТФ. 1947. Т. 17. С. 399.
27. Акустические кристаллы/Под ред. М. П. Шаскольской.— М.: Наука, 1982.
28. Сканави Г. И. Физика диэлектриков.— М.: Л.: Гостехиздат, 1949.
29. Slater J. C.//Phys. Rev. 1950. V. 78. P. 748.
30. Cohen M. N.//Ibidem. 1951. V. 84. P. 368.
31. Dvořák V., Janovec V.//Czech J. Phys. Ser. B. 1962. V. 12. P. 461.
32. Janovec V., Dvořák V.//Ibidem. Ser. B., 1963. V. 13. P. 905.
33. Dvořák V.//Phys. Stat. Sol. 1963. V. 3. P. 2235.
34. Lucovsky G., Martin R. M., Burstein E.//Phys. Rev. B. 1971. V. 4. P. 1367.
35. Lucovsky G., Martin R. M., Burstein E.//J. Nonmetals. 1973. V. 1. P. 137.
36. Pogod W., Vogl P.//Lecture Not. Phys. 1982. V. 152. P. 247.
37. Берсукер И. В., Бехтер Б. Г.//ФТТ. 1967. Т. 9. С. 2652.
38. Kristoffel N., Konstein P.//Phys. Stat. Sol. 1967. V. 21. P. K39.
39. Гиршберг Я. Г., Тамарченко В. И.//ФТТ. 1976. Т. 18. С. 1066.
40. Берсукер И. В., Полянгер В. З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах.— М.: Наука. 1983.— Гл. 5.
41. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика.— М.: Наука, 1974.
42. Бровман Е. Г., Каган Ю. М.//УФН. 1974. Т. 112. С. 396.
43. Максимов Е. Г.//Тр. ФИАН СССР. 1975. Т. 86. С. 101.
44. Борн М., Орренхеймер Р.//Ann. d. Phys. 1927. Bd 84. S. 457.
45. Бровман Е. Г., Каган Ю. М.//ЖЭТФ. 1967. Т. 52. С. 557.
46. Chester G. V.//Adv. Phys. 1961. V. 10. P. 357.
47. Sherrington D.//J. Phys. Ser. C. 1971. V. 4. P. 2771.
48. Гуревич В. Л., Ларкин А. И., Фирсов Ю. А.//ФТТ. 1962. Т. 4. С. 185.
49. Максимов Е. Г.//ЖЭТФ. 1975. Т. 69. С. 2236.
50. Sham L. J.//Modenr. Solid State Physics.— London: Gordon and Breach, 1969.— V. II. P. 189.
51. Sham L. J.//Phys. Rev. 1969. V. 188. P. 1431.
52. Pick R. M., Cohen M. N., Martin R. M.//Ibidem. Ser. B. 1970. V. 1. P. 910.
53. Johnson F. A.//Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1969. V. 310. P. 79, 89, 101.
- De Cicco P. D., Johnson F. A.//Ibidem. P. 111.
54. Meissner G.//Zs. Phys. Kl. B. 1971. Bd 247. S. 203.
55. Landshoff R.//Zs. Phys. 1936. Bd 102. S. 204; Phys. Rev. 1937. V. 52. P. 246.
56. Löwdén P. A Theoretical Investigation into Some Properties of Ionic Crystal.— Uppsala: 1948.
57. Hohenberg P., Kohn W.//Phys. Rev. 1964. V. 136. P. 864.
58. Kohn W., Sham L. J.//Ibidem. 1965. V. 140. P. 1133.
59. Lang N. D.//Sol. State Phys. 1973. V. 28. P. 225.
60. Callaway J., March N. H.//Ibidem. 1984. V. 38. P. 135.
61. Theory of the Inhomogeneous Electron Gas./Eds S. Lundqvist, N. H. March.— New York: Plenum Press, 1983.
62. Levy M.//Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1979. V. 76. P. 6062.
63. Сеперлы D.//Phys. Rev. Ser. B. 1978. V. 18. P. 3126.
- Сеперлы D., Alder B.//Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. P. 566.

64. Киржинец Д. А., Лозовик Ю. Е., Шпатацковская Г. В.//УФН, 1975. Т. 117, С. 3.
65. Gordon R. G., Kim Y. S.//J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 3122.
66. Gaydenko V. I., Nikulin V. N.//Chem. Phys. Lett. 1970. V. 7. P. 360.
67. Kim Y. S., Gordon R. G.//Phys. Rev. B. 1974. V. 9. P. 3548.
68. Cohen A. J., Gordon R. G.//Ibidem. 1975. V. 12. P. 3228.
69. Cohen A. J., Gordon R. C.//Ibidem. 1976. V. 14. P. 4593.
70. Muhlhause C., Gordon R. G.//Ibidem. 1981. V. 23. P. 900.
71. Le Sar R., Gordon R. G.//Ibidem. 1982. V. 25. P. 7221.
72. Boyer L. L.//Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. P. 1858.
73. Boyer L. L.//Ferroelectrics. 1981. V. 35. P. 83.
74. Boyer L. L., Hardi J. R.//Phys. Rev. Ser. B. 1981. V. 24. P. 2577.
75. Flocken J. W., Hardy J. R., Boyer L. L.//Ferroelectrics. 1984. V. 55. P. 125.
76. Perdew J. P., Zunger A.//Phys. Rev. Ser. B. 1981. V. 23. P. 5048.
77. Sham L. J.//Ibidem. 1973. V. 7. P. 4357.
78. Shaginyan V. R.//Sol. State Commun. 1985. V. 55. P. 9.
79. Долгов О. В., Максимов Е. Г.//УФН. 1981. Т. 135. С. 441.
80. Cohen M. L.//Phys. Scripta. 1982. V. Tl. P. 5.
81. Martin R. M.//J. de Phys. 1981. Т. 42. P. C6-617.
82. Kinc K., Martin R. M.//Physica. Ser. B + C. 1983. V. 117—118, pt. 1. P. 511.
83. Ab Initio Calculation of Phonon Spectra/Eds J. Devreese et al.— New York: Plenum Press, 1983.
84. Yin M. T., Cohen M. L.//Phys. Rev. Ser. B. 1982. V. 25. P. 7403.
85. Froyen S., Cohen M. L.//Ibidem. 1984. V. 29. P. 3770.
86. Kunc K., Martin R. M.//Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. P. 406.
87. Van Camp P. E., Van Doren V. E., Devreese J. T.//Phys. Rev. Ser. B 1982. V. 25. P. 4270.
88. Resta R., Baldereschi A.//Ibidem. 1981. V. 24. P. 4839.
89. Brillson L. J., Burstein E., Maradudin A. A., Stark T.//J. Phys. and Chem. Sol. 1971. V. 32. Suppl. 1. P. 187.
90. Lucovsky G., Keezer R. C., Burstein E.//Sol. State Commun. 1967. V. 5. P. 439.
91. Sham L. J.//Phys. Rev. Ser. B. 1972. V. 6. P. 3581.
92. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел.— М.: Мир, 1983.— Т. 2. Гл. 14.
93. Волков Б. А., Кущинир В. П., Панкратов О. А.//ФТТ. 1982. Т. 24. С. 415.
94. Квятковский О. Е.//ФТТ. 1985. Т. 27. С. 2673.
95. Adler S. L.//Phys. Rev. 1962. V. 126. P. 413.
96. Szigeti B.//Trans. Farad. Soc. 1949. V. 45. Pt. 2. P. 155.
97. Maksimov E. G., Mzin I. I.//Sol. State Commun. 1978. V. 27. P. 527.
98. Пайерлс Р. Квантовая теория твердых тел.— М.: ИЛ, 1956.— Гл. 5.
99. Kawamura H.//Physics of the Narrow Gap Semiconductors.— Warszawa: PWN, 1978.— Р. 7.
100. Penn D. R.//Phys. Rev. 1962. V. 128. P. 2093.
101. Littlewood P. B., Neipe V.//J. Phys. Ser. C. 1979. V. 12. P. 4431.
102. Slater J. C., Koster G. F.//Phys. Rev. 1954. V. 94. P. 1498.
103. Волков Б. А., Панкратов О. А.//ЖЭТФ. 1983. Т. 85. С. 1362.
104. Волков Б. А., Панкратов О. А., Сазонов А. Б.//Ibidem. С. 1395.
105. Волков Б. А., Кущинир В. П.//ФТТ. 1983. Т. 25. С. 1803.
106. Cardona M., Vogl P.//Ferroelectrics. 1984. V. 53. P. 49.
107. Волков Б. А., Фальковский Л. А.//ЖЭТФ. 1983. Т. 85. С. 2135.
108. Katayama S., Kawamura H.//Sol. State Commun. 1977. V. 21. P. 521.
109. Tsu R., Howard W. E., Esaki L.//Phys. Rev. 1968. V. 172. P. 779.
110. Bis R. F., Dixon J. R.//Ibidem. Ser. B. 1970. V. 2. P. 1004.
111. Волков Б. А., Кущинир В. П.//ФТТ. 1982. Т. 24. С. 3239.
112. Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений A^4B^6 .— М.: Наука, 1975.
113. Новикова С. И., Шелимова Л. Е.//ФТТ. 1967. Т. 9. С. 1336.
114. Sugai S., Katayama S., Takaoka S., Nishi S., Kawamura H.//Sol. State Commun. 1977. V. 25. P. 407.
115. Grassie A. D. C., Agapito J. A., Gonzales P.//J. Phys. Ser. C. 1979. V. 12. P. L 925.
116. Schubert K., Fricke H.//Zs. Metallkunde. 1953. Bd 44. S. 457.
117. Карбанов С. Г., Зломанов В. П., Новоселова А. В.//Изв. АН СССР. Сер. «Неорганические материалы». 1969. Т. 5. С. 1171.

118. Новикова С. И., Абрикосов Н. К., Шелимова Л. Е., Карапинский О. Г.//ФТТ. 1977. Т. 19. С. 1171.
119. Narrow-gap Semiconductors.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1983.— (Springer Tracts in Modern Physics. V. 98).
120. Dynamical Properties of IV — VI Compounds.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1983.— (Springer Tracts in Modern Physics. V. 99).
121. Квятковский О. Е.//ФТТ. 1986. Т. 28. С. 983.
122. Littlewood P. B.//J. Phys. Ser. C. 1980. V. 13. P. 4855.
123. Cohen M. H., Falicov L. M., Golulin S.//IBM. J. Res. and Dev. 1964. V. 8. P. 215.
124. Cardona M., Greenaway D. L.//Phys. Rev. 1964. V. 133. P. 1685.
125. Luvovsky G., White R. M.//Ibidem. Ser. B. 1973. V. 8. P. 660.
126. Phillips J. C.//Rev. Mod. Phys. 1970. V. 42. P. 317.
127. Heine V., Weaire D.//Sol. State Phys. 1970. V. 24. P. 250.
128. Harrison W. A.//Phys. Rev. Ser. B. 1976. V. 14. P. 702.
129. Zemel J. N., Jensen J. D., Scholar R. B.//Phys. Rev. 1965. V. 140. P. 330.
130. Pawley G. S., Cochran W., Cowley R. A., Dolling G.//Phys. Rev. Lett. 1966. V. 17. P. 753.
131. Khostantsev L. G., Sidorov V. A., Shelimova L. E., Abrinkosov N. Kh.//Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1982. V. 74. P. 185.
132. Cowley E. R., Darby J. K., Pawley G. S.//J. Phys. Ser. C. 1969. V. 2. P. 1916.
133. Samara G. A.//Comm. Sol. State Phys. 1977. V. 8. P. 13.
134. Bussmann-Holder A., Bilz H., Kress W.//J. Phys. Soc. Japan. 1980. V. 49. Suppl. A. P. 737.
135. Migoni R., Bilz H., Bäuerle D.//Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. P. 1155.