

# МИКРОПРОЦЕССЫ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ВТОРОГО РОДА В КРИСТАЛЛАХ С СИЛЬНЫМ МЕЖЗОННЫМ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Э.Н. МЯСНИКОВ, З.П. МАСТРОПАС

УДК 539.2, 536.42  
© 2011Южный федеральный университет  
(Ростов-на-Дону, Россия; e-mail: *mastrozin@mail.ru*)

В статье теоретически рассмотрена система сильно взаимодействующих электронов и фононов в кристалле, претерпевающая при изменении температуры превращения, эквивалентные фазовому переходу второго рода со смещениями положений равновесия атомов. Показано, что разложения термодинамического потенциала по параметру порядка, принятые в феноменологической теории Ландау, могут приводить к положениям равновесия, не соответствующим какому-нибудь реальному состоянию кристалла. Показано также, что при фазовых переходах с понижением или повышением температуры скачками выделяется энергия деформации в виде импульсов типа импульсов Баркгаузена.

Нами методом температурных (мацубаровских) функций Грина была рассчитана [3] поправка к равновесному термодинамическому потенциалу кристалла типа  $\text{BaTiO}_3$  от межзонного взаимодействия электронов с поперечными оптическими фононами. Оказалось, что эта поправка при  $T \rightarrow T_c$  логарифмически расходится как  $\ln \frac{T-T_c}{T_c}$  в точке сегнетоэлектрического фазового перехода второго рода (ФП2). Такая же расходимость обнаружена в термодинамическом равновесном потенциале кристалла, испытывающего сегнетоэластический фазовый переход за счет межзонного взаимодействия электронов с поперечными акустическими фононами.

## 1. Введение

В.Л. Бонч-Бруевичем [1] давно доказано, что термодинамически кристалл эквивалентен системе его элементарных возбуждений (квазичастиц). Поэтому, если экспериментально определены свойства системы квазичастиц кристалла при некоторой температуре, то найдя их свойства при любой другой температуре мощными методами квантовой теории поля, мы узнаем, как будут изменяться с температурой свойства самого кристалла. Межзонное электрон-фононное взаимодействие приводит к изменению блоховских амплитуд валентных электронов путем примешивания к ним волновых функций электронов проводимости. В результате, распределение валентных электронов в элементарной ячейке кристалла изменяется так, что, с учетом энергии взаимодействия электронов с фононами, общая энергия системы уменьшается, а структура кристалла (средние равновесные положения его атомов) изменяется. Впервые подобным образом был рассмотрен [2] сегнетоэлектрический фазовый переход в кристаллах типа  $\text{BaTiO}_3$  и получены результаты (температура перехода, параметры закона Кюри–Вейсса и закона “двойки”), хорошо согласующиеся с экспериментальными данными.

ФП2 имеет место и в двумерной решетке Изинга. Онсагеру [4] удалось получить точный вид равновесного термодинамического потенциала для решетки Изинга в виде суммы с одним расходящимся слагаемым, которое при  $T \rightarrow T_c$  также имеет логарифмическую особенность типа  $\ln \frac{T-T_c}{T_c}$  в области  $T \geq T_c$ . Симметрия системы в указанных трех примерах меняется в точке ФП2 и поэтому, как утверждает в [4], расходящееся слагаемое должно существовать при  $T > T_c$  и не имеет смысла по другую сторону от точки перехода ( $T < T_c$ ). Выражение  $\ln \frac{T-T_c}{T_c}$ , действительно, не может существовать при  $T < T_c$ . Таким образом, указанная логарифмическая особенность соответствует всем признакам особенности равновесного термодинамического потенциала в точке ФП2. На этом основании мы будем считать, что для любого ФП2 равновесный термодинамический потенциал имеет указанную логарифмическую особенность.

Феноменологическая теория ФП2, созданная Ландау [5], строится на основе предположения, что зависящий от температуры и давления коэффициент ( $A$ ) при квадрате параметра порядка ( $\eta^2$ ) в разложении термодинамического потенциала  $\Phi(P, T)$  по степеням  $\eta$  пропорционален  $T - T_c$ . Термодинамический потенциал с таким коэффициентом не будет равновесным, а условию равновесия  $\frac{\Phi}{\eta} = 0$  может не соо-

ответствовать какое-либо реальное макроскопическое состояние системы. Сомнение остается лишь в отношении условия равновесия в точке фазового перехода ( $T = T_c$ ).

“... Ведь в этом случае в феноменологической теории минимум потенциала  $\Phi$  как функция  $\eta$  становится более пологим, а термодинамическая “возвращающая” сила, стремящаяся привести тело в состояние с равновесным значением  $\eta$ , становится при  $T \rightarrow T_c$  все более слабой, так что время релаксации для установления равновесия по параметру  $\eta$  неограниченно возрастает и становится большим по сравнению со временем установления постоянного давления вдоль всего тела...” [5]. Это рассуждение как будто бы позволяет считать значение  $\eta$ , полученное из условия  $\frac{\Phi}{\eta} = 0$  практически равновесным только при  $T = T_c$ . Однако, так как при  $A \sim \ln \frac{T-T_c}{T_c}$  потенциал  $\Phi$ , по видимому, можно считать равновесным, то решение уравнения  $\frac{\Phi}{\eta} = 0$  для равновесного потенциала укажет нам правильное равновесное значение  $\eta$  при любой температуре  $T > T_c$  и возможное реальное макроскопическое состояние тела. Более того, в потенциале с логарифмической расходимостью “возвращающая сила” не стремится к нулю, а неравновесный потенциал соотношением  $\frac{\Phi}{\eta}$  не может задавать значение параметра порядка даже при  $T \rightarrow T_c$ .

Таким образом, при ФП2 с понижением температуры в области  $T > T_c$  равновесный термодинамический потенциал стремится к  $\infty$ , а в области  $T < T_c$  (т. е. в низкотемпературной фазе) вычислен быть не может, так как при ФП2 перестраиваются моды колебательных ветвей с изменением симметрии кристалла. Переход к новой системе нормальных координат для колебаний решетки кристалла значительно усложняет нахождение  $\Phi(P, T)$ .

## 2. Энергия кристалла при $T \rightarrow 0$ К

Можно исследовать упорядоченную фазу при  $T = 0$  как систему квазичастиц посредством расчета среднего значения энергии системы, так как при  $T = 0$  ее энтропия обращается в ноль.

Гамильтониан системы запишем в обычном для электрон-фононных систем виде (с  $\hbar = 1$ ):

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma}^2 E_{\sigma}(\mathbf{k}) a_{\sigma\mathbf{k}}^+ a_{\sigma\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \omega(\mathbf{q}) b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}; \sigma' \neq \sigma = 1}^2 N^{-1/2} \sqrt{\frac{\omega(\mathbf{q})}{2}} \times$$

$$\times \Gamma_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{k} - \mathbf{q}) a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \sigma'} (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^+), \quad (1)$$

где  $a_{\sigma\mathbf{k}}^+$  и  $a_{\sigma\mathbf{k}}$  – операторы рождения и уничтожения электрона с волновым вектором  $\mathbf{k}$  в зоне с номером  $\sigma$  ( $\sigma = 1$  – валентная зона;  $\sigma = 2$  – зона проводимости), а  $b_{\mathbf{q}}^+$  и  $b_{\mathbf{q}}$  – операторы рождения и уничтожения фононов.

Применим к операторам рождения и уничтожения фононов, входящим в (1), унитарное преобразование [6], позволяющее выделить в отдельную классическую переменную  $d_{\mathbf{k}}$  сумму (с соответствующими коэффициентами) средних значений координаты  $q$  и импульса  $p$   $\mathbf{k}$ -й гармоники колебаний решетки:

$$U(d) = \prod_{\mathbf{k}} \exp(d_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ - d_{\mathbf{k}}^* b_{\mathbf{k}}) = \prod_{\mathbf{k}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} (p_{\mathbf{k}} \hat{Q}_{\mathbf{k}} - q_{\mathbf{k}} \hat{P}_{\mathbf{k}})\right). \quad (2)$$

При этом преобразовании новый оператор  $b'_{\mathbf{k}} = U b_{\mathbf{k}} U^{-1} = b_{\mathbf{k}} - d_{\mathbf{k}}$ , а  $b'_{\mathbf{k}}^+ = U b_{\mathbf{k}}^+ U^{-1} = b_{\mathbf{k}}^+ - d_{\mathbf{k}}^*$ , так что среднее значение нового оператора  $b'_{\mathbf{k}}$  будет равно нулю. Новый гамильтониан  $\hat{H}'$  после такого унитарного преобразования будет иметь вид

$$\hat{H}' = U \hat{H} U^{-1} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma=1}^2 E_{\sigma}(\mathbf{k}) a_{\sigma\mathbf{k}}^+ a_{\sigma\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \omega(\mathbf{q}) b'_{\mathbf{q}} b'_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}; \sigma' \neq \sigma = 1}^2 \sqrt{\frac{\omega(\mathbf{q})}{2N}} \mathbf{g}_0(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \sigma'} (b'_{\mathbf{q}} + b'_{\mathbf{q}}^+). \quad (3)$$

Используя указанные выше правила преобразования для операторов  $b'_{\mathbf{k}}$  и  $b'_{\mathbf{k}}^+$ , его можно представить в форме

$$\hat{H}' = \sum_{\mathbf{k}, \sigma}^2 E_{\sigma}(\mathbf{k}) a_{\sigma\mathbf{k}}^+ a_{\sigma\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \omega(\mathbf{q}) b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}; \sigma' \neq \sigma = 1}^2 \sqrt{\frac{\omega(\mathbf{q})}{2N}} \mathbf{g}_0(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma} (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^+) + \hat{H}'' ,$$

$$\hat{H}'' = \sum_{\mathbf{q}} \omega(\mathbf{q}) (d_{\mathbf{q}}^* d_{\mathbf{q}} - b_{\mathbf{q}}^* d_{\mathbf{q}} - d_{\mathbf{q}}^* b_{\mathbf{q}}) - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}; \sigma' \neq \sigma} \sqrt{\frac{\omega(\mathbf{q})}{2N}} \mathbf{g}_0(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \sigma'} (d_{\mathbf{q}} + d_{-\mathbf{q}}^*). \quad (4)$$

Для простоты сначала вариационным методом найдем основное состояние системы, в котором среднее значение гамильтониана  $\hat{H} = \hat{H}' - \hat{H}''$  должно быть минимальным. В качестве варьируемого вектора основного состояния используем вектор

$$|d, \psi\rangle \equiv \psi \exp \left\{ \sum_{\mathbf{q}} (d_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^+ - d_{\mathbf{q}}^* b_{\mathbf{q}}) \right\} |0\rangle = \psi U(d) |0\rangle, \quad (5)$$

в котором  $|0\rangle$  – вектор состояния фононного поля без фононов и без деформации вакуума, варьируемые параметры  $d_{\mathbf{q}}$  совпадают с содержащимися в выражении (2). Волновую функцию  $\psi$  электронной подсистемы в представлении вторичного квантования с ее варьируемыми параметрами определим позже. Найдем среднее значение оператора  $\hat{H} = \hat{H}' - \hat{H}''$  в состоянии  $|d, \psi\rangle$ . Учтем, что  $\langle d, \psi | \hat{H}' | d, \psi \rangle = \sum_{\mathbf{k}, \sigma=1}^2 E_{\sigma}(\mathbf{k}) \langle \psi | a_{\sigma\mathbf{k}}^+ a_{\sigma\mathbf{k}} | \psi \rangle$ , так как  $\langle 0 | b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}} | 0 \rangle = 0$  и  $\langle 0 | b_{\mathbf{q}} | 0 \rangle = \langle 0 | b_{\mathbf{q}}^+ | 0 \rangle = 0$ . Аналогично получим

$$\begin{aligned} \langle d, \psi | \hat{H}'' | d, \psi \rangle &= - \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \omega(\mathbf{q}) d_{\mathbf{q}}^* d_{\mathbf{q}} + \right. \\ &+ \left. \sum_{\mathbf{k}, \sigma \neq \sigma'} \sqrt{\frac{\omega(\mathbf{q})}{2N}} \mathbf{g}_0(\mathbf{q}) \langle \psi | a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \sigma'} | \psi \rangle (d_{\mathbf{q}} + d_{-\mathbf{q}}^+) \right\} \end{aligned}$$

пользуясь тем, что  $\langle d, \psi | b_{\mathbf{q}} | d, \psi \rangle = d_{\mathbf{q}}$ , а  $\langle d, \psi | b_{\mathbf{q}}^+ | d, \psi \rangle = d_{\mathbf{q}}^*$ .

Таким образом, оказывается

$$\begin{aligned} \langle d, \psi | \hat{H} | d, \psi \rangle &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma=1}^2 E_{\sigma}(\mathbf{k}) \langle \psi | a_{\sigma\mathbf{k}}^+ a_{\sigma\mathbf{k}} | \psi \rangle + \\ &+ \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \omega(\mathbf{q}) d_{\mathbf{q}}^* d_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}, \sigma \neq \sigma'} \sqrt{\frac{\omega(\mathbf{q})}{2N}} \times \right. \\ &\times \left. \mathbf{g}_0(\mathbf{q}) \langle \psi | a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \sigma'} | \psi \rangle (d_{\mathbf{q}} + d_{-\mathbf{q}}^*) \right\}. \quad (6) \end{aligned}$$

Так как  $\bar{u}_{\mathbf{q}} = \sqrt{\frac{1}{2} M \omega(\mathbf{q})} \langle \psi | b_{\mathbf{q}} + b_{\mathbf{q}}^+ | \psi \rangle = \sqrt{\frac{1}{2} M \omega(\mathbf{q})} (d_{\mathbf{q}} + d_{\mathbf{q}}^*)$  должно быть вещественным, то, следовательно,  $d_{\mathbf{q}} = d_{-\mathbf{q}}$ . Делая подстановку  $d_{\mathbf{q}} = |d_{\mathbf{q}}| \exp(i\varphi_{\mathbf{q}})$  и приравнявая к нулю производную функции (6) по  $|d_{\mathbf{q}}|$ , найдем экстремум по  $|d_{\mathbf{q}}|$ :

$$\langle d, \psi | \hat{H} | d, \psi \rangle = \sum_{\mathbf{k}, \sigma=1}^2 E_{\sigma}(\mathbf{k}) \langle \psi | a_{\sigma\mathbf{k}}^+ a_{\sigma\mathbf{k}} | \psi \rangle -$$

$$- \sum_{\mathbf{q}} \omega(\mathbf{q}) |d_{\mathbf{q}}|^2,$$

$$|d_{\mathbf{q}}| = - \frac{\cos \varphi(\mathbf{q})}{\sqrt{2N\omega(\mathbf{q})}} \sum_{\mathbf{k}, \sigma \neq \sigma'} \mathbf{g}_0(\mathbf{q}) \langle \psi | a_{\sigma\mathbf{k}}^+ a_{\sigma', \mathbf{k}-\mathbf{q}} | \psi \rangle. \quad (7)$$

Таким образом, при достаточно сильном электрон-фононном взаимодействии энергия деформации решетки оказывается в два раза меньше по величине отрицательной энергии взаимодействия электронов с деформацией решетки.

Поскольку  $d_{\mathbf{q}}$  должно быть положительным, то минимуму среднего значения гамильтониана  $\hat{H}$  по переменной  $\varphi_{\mathbf{q}}$  будет соответствовать  $\cos \varphi_{\mathbf{q}} = -1$ , т. е.  $d_{\mathbf{q}}$  – вещественна и, следовательно, межзонное взаимодействие только смещает положения равновесия ионов.

Таким образом, среди всех возможных деформаций минимуму полной энергии соответствует деформация с компонентами  $|d_{\mathbf{q}}|$  из (7).

### 3. Перестройка электронной структуры

Волновые функции состояния электронной подсистемы при учете межзонного электрон-фононного взаимодействия должны быть суперпозицией блоховских волновых функций из обеих зон. Поскольку оператор электрон-фононного взаимодействия превращает состояние электрона ( $\sigma, \mathbf{k}$ ) в состояние ( $\sigma', \mathbf{k} - \mathbf{q}$ ), то в такой двухзонной модели в качестве одночастичных волновых функций электронов можно использовать  $\varphi_{1\mathbf{k}}$  для валентной зоны ( $\sigma = 1$ ) и  $\varphi_{2\mathbf{k}}$  для зоны проводимости ( $\sigma = 2$ ):

$$\begin{aligned} \varphi_{1\mathbf{k}} &= V^{-1/2} \left[ C_{11}(\mathbf{k}) u_{1\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) + \right. \\ &+ \left. \sum_{\mathbf{q}} C_{12}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) u_{2\mathbf{k}-\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \exp(i(\mathbf{k} - \mathbf{q})\mathbf{r}) \right], \\ \varphi_{2\mathbf{k}} &= V^{-1/2} \left[ C_{22}(\mathbf{k}) u_{2\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) + \right. \\ &+ \left. \sum_{\mathbf{q}} C_{21}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) u_{1\mathbf{k}-\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \exp(i(\mathbf{k} - \mathbf{q})\mathbf{r}) \right]. \quad (8) \end{aligned}$$

В разложениях (8) блоховские амплитуды  $u_{\sigma\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  являются периодическими функциями переменной  $\mathbf{r}$  с

периодом решетки кристалла в неупорядоченной фазе,  $V$  – объем кристалла. Блоховские волновые функции, из которых составлены  $\varphi_{1\mathbf{k}}$  и  $\varphi_{2\mathbf{k}}$  считаются ортонормированными, поэтому на вариационные параметры  $C_{11}, C_{12}, C_{22}, C_{21}$  условиями нормировки накладываются ограничения

$$|C_{11}(\mathbf{k})|^2 + \sum_{\mathbf{q}} |C_{12}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 = 1,$$

$$|C_{22}(\mathbf{k})|^2 + \sum_{\mathbf{q}} |C_{21}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 = 1. \quad (9)$$

Если считать, что электроны в основном состоянии находятся только в нижней зоне в состояниях с волновыми функциями  $\varphi_{1\mathbf{k}}$ , а их спины, для простоты, имеют одну одинаковую для обеих зон ориентацию, то многочастичную антисимметричную по перестановкам переменных волновую функцию  $\psi$  системы электронов можно представить в виде определителя из функций  $\varphi_{1\mathbf{k}}$  и  $\varphi_{2\mathbf{k}}$  числами заполнения  $n_{1\mathbf{k}} = 1, n_{2\mathbf{k}} = 0$ . Соотношения (8) позволяют построить новые операторы рождения  $\alpha_{\sigma\mathbf{k}}^+$  и уничтожения  $\alpha_{\sigma\mathbf{k}}$  электронов в состояниях с одночастичными волновыми функциями  $\varphi_{\sigma\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  как линейные комбинации операторов  $\alpha_{\sigma\mathbf{k}}^+, \alpha_{\sigma\mathbf{k}}$ . Для этого приравняем разложения оператора поля электронов  $\Psi(\mathbf{r})$  по блоховским волновым функциям и функциям  $\varphi_{\sigma\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ :

$$V^{-1/2} \sum_{\sigma, \mathbf{k}} a_{\sigma\mathbf{k}} u_{\sigma\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) = \sum_{\sigma, \mathbf{k}} \alpha_{\sigma\mathbf{k}} \varphi_{\sigma\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (10)$$

Обычно [2] в теории фазовых переходов под влиянием межзонного электрон-фононного взаимодействия рассматривается простейший случай, в котором в (8) в сумме по  $\mathbf{q}$  учитывается только одно слагаемое, соответствующее  $\mathbf{q} = 0$ . Таким образом, предполагается, что решетка однородно деформируется по нормальной координате, соответствующей моде с  $\mathbf{q} = 0$ . Это предположение довольно грубое, но оно позволяет значительно упростить вычисления. Далее мы также будем пользоваться таким предположением. В этом случае функции  $\varphi_{1\mathbf{k}}$  и  $\varphi_{2\mathbf{k}}$  оказываются ортонормированными при  $|C_{11}(\mathbf{k})|^2 + |C_{12}(\mathbf{k})|^2 = 1$ . Равенство (10) приводит к соотношениям

$$\begin{cases} a_{1\mathbf{k}} = \alpha_{1\mathbf{k}} C_{11}(\mathbf{k}) + \alpha_{2\mathbf{k}} C_{21}(\mathbf{k}), \\ a_{2\mathbf{k}} = \alpha_{2\mathbf{k}} C_{22}(\mathbf{k}) + \alpha_{1\mathbf{k}} C_{12}(\mathbf{k}). \end{cases} \quad (11)$$

Подставив (11) в (8) и усредняя по указанной выше многочастичной волновой функции с числами заполнения  $n_{1\mathbf{k}} = 1, n_{2\mathbf{k}} = 0$ , с учетом того, что  $\alpha_{2\mathbf{q}} |d, \psi\rangle =$

0, получим

$$\langle d, \psi | \hat{H} |d, \psi\rangle = \sum_{\mathbf{k}} \left( E_1(\mathbf{k}) + \Delta(\mathbf{k}) |C_{12}(\mathbf{k})|^2 \right) -$$

$$- \sum_{\mathbf{q}} \omega(\mathbf{q}) |d_{\mathbf{q}}|^2,$$

$$|d_{\mathbf{q}}| = (2N\omega(\mathbf{q}))^{-1/2} \mathbf{g}_0(\mathbf{q}) \times$$

$$\times \sum_{\mathbf{k}} \left( C_{11}^*(\mathbf{k}) C_{12}(\mathbf{k}) + C_{11}(\mathbf{k}) C_{12}^*(\mathbf{k}) \right), \quad (12)$$

где  $\Delta(\mathbf{k}) = E_2(\mathbf{k}) - E_1(\mathbf{k})$ . В формулах (12) коэффициенты  $C_{11}$  и  $C_{12}$  зависят только от  $\mathbf{k}$ . Поскольку верхинная часть  $\mathbf{g}_0$  не зависит от волновых векторов  $\mathbf{k}$ , можно полагать, что комплексные, вообще говоря, коэффициенты  $C_{11}$  и  $C_{12}$  также не зависят от  $\mathbf{k}$  или зависят от волнового вектора  $\mathbf{k}$  только через свою фазу  $f$ :

$$C_{11}(\mathbf{k}) = |C_{11}| \exp\{if_1(\mathbf{k})\},$$

$$C_{12}(\mathbf{k}) = |C_{12}| \exp\{if_2(\mathbf{k})\}. \quad (13)$$

Поэтому в выражении для  $|d_{\mathbf{q}}|$  вынося модули  $|C_{11}|, |C_{12}|$  за знак суммирования по  $\mathbf{k}$ , можно получить

$$N^{-1} \mathbf{g}_0(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \exp[i(f_2 - f_1)] + \exp[i(f_1 - f_2)] \right\} =$$

$$= 2\mathbf{g}_0(\mathbf{q}) N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \cos(f_2(\mathbf{k}) - f_1(\mathbf{k})). \quad (14)$$

Минимуму энергии будет соответствовать максимальное значение суммы (14). Поэтому варьирование фаз  $f_2$  и  $f_1$  приводит к равенству  $f_2(\mathbf{k}) = f_1(\mathbf{k})$ . Учитывая (14), получаем более простые соотношения

$$|d_{\mathbf{q}}| = 2N^{1/2} \mathbf{g}_0(\mathbf{q}) (2\omega(\mathbf{q}))^{-1/2} |C_{11}| |C_{12}|, \quad (15)$$

$$\langle d, \psi | \hat{H} |d, \psi\rangle = \sum_{\mathbf{k}} E_1(\mathbf{k}) + \left( 1 - |C_{11}|^2 \right) \times$$

$$\times \sum_{\mathbf{k}} \Delta(\mathbf{k}) - \sum_{\mathbf{q}} 2N \mathbf{g}_0(\mathbf{q}) |C_{11}|^2 |C_{12}|^2. \quad (16)$$

Теперь можно приступить к поиску минимума энергии (12) по параметрам  $|C_{11}|$  и  $|C_{12}|$ . Поскольку эти

параметры связаны условием нормировки, то фактически мы имеем один варьируемый параметр.

Исследуя случай однородной деформации  $\mathbf{g}_0(\mathbf{q}) = \mathbf{g}_0 \cdot \delta_{\mathbf{q}0}$ , соответствующий известной межзонной теории сегнетоэлектрических фазовых переходов, в которой рассматривается поведение одной (“мягкой”) моды колебаний под влиянием взаимодействия с электронами, и используя в качестве вариационного один коэффициент  $|C_{12}|$ , на основе (12) получаем:

$$|C_{12}|^2 = 0,25(2\mathbf{g}_0^2 - \bar{\Delta})\mathbf{g}_0^2,$$

$$|C_{11}|^2 = 0,25(2\mathbf{g}_0^2 + \bar{\Delta})\mathbf{g}_0^2, \quad (17)$$

где  $\bar{\Delta} = N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \Delta(\mathbf{k})$ . Так что минимальная энергия оказывается равной

$$\langle d, \psi | \hat{H} | d, \psi \rangle_{\min} = \sum_{\mathbf{k}} \left\{ E_1(\mathbf{k}) - (2\mathbf{g}_0^2 - \bar{\Delta})(8\mathbf{g}_0^2)^{-1} \right\}. \quad (18)$$

Параметр деформации, соответствующий минимуму энергии (18), будет равен

$$|d_0| = N^{1/2} (8\omega(0)\mathbf{g}_0^2)^{-1/2} \sqrt{4\mathbf{g}_0^4 - \bar{\Delta}^2}. \quad (19)$$

Условием реализации структурной перестройки решетки в этом случае является условие сильной связи:

$$2\mathbf{g}_0^2 > \bar{\Delta}, \quad (20)$$

при котором квадрат модуля  $|C_{12}|^2$  действительно оказывается положительным. Это условие получено в работе [2] по межзонной теории сегнетоэлектрических переходов со “смягчением” одной моды колебаний. Но оно имеет вид  $4\mathbf{g}_0^2 > \bar{\Delta}$  (коэффициент 4 вместо 2), так как в [2] считается, что и в валентной зоне, и в зоне проводимости могут существовать электроны с двумя ориентациями спина, мы же для простоты считали возможной только одну из них. В случае [2] при двух возможных ориентациях спина в соотношениях (17), (18) величина  $2\mathbf{g}_0^2$  заменится на  $4\mathbf{g}_0^2$ , а в соотношении (19)  $4\mathbf{g}_0^4$  – на  $16\mathbf{g}_0^4$ .

#### 4. Заключение

Таким образом, метод варьирования состояний электронной и фононной подсистем при сильном межзонном электрон-фононном взаимодействии позволяет установить связь между деформацией решетки

при  $T \rightarrow 0$  К, возникшей в результате фазового перехода, и изменением функции распределения электронов в элементарной ячейке за счет примешивания состояний зоны проводимости к состояниям валентных электронов. Полученный критерий сильной связи совпадает с критерием обращения в ноль частоты “мягкой” моды [2] при  $T = T_c$ , где  $T_c$  – температура фазового перехода II рода (переход типа смещения). Согласно [2],  $T_c \approx 4\mathbf{g}_0^2 - \bar{\Delta}$ . Это соотношение позволяет установить, что при  $\bar{\Delta} \approx 4$  эВ (для кристаллов с широкой запрещенной зоной) и  $T_c \approx 400$  К (как, например, у SbSI)  $\mathbf{g}_0^2 \approx 1,01$  эВ. В рассмотренной нами спиновой ситуации  $2\mathbf{g}_0^2 - \bar{\Delta} \approx 0,01$  эВ для кристалла SbSI. Следовательно, можно говорить, что каждый подуровень валентной зоны, согласно (18), смещается вниз на величину

$$\delta E \equiv \frac{(2\mathbf{g}_0^2 - \bar{\Delta})^2}{8\mathbf{g}_0^2} = \frac{T_c^2}{4\bar{\Delta}};$$

$$\delta E = 10^{-4} \cdot \frac{\bar{\Delta}}{4} \approx 10^{-4} \text{ (эВ)}. \quad (21)$$

Иными словами, при завершенной  $T \rightarrow 0$  К деформации кристалла энергия его за счет взаимодействия электронов с деформацией по нормальной координате “мягкой” моды понизится на величину порядка  $10^{-4}$  эВ в расчете на одну ячейку кристалла.

Очевидно, что температура  $T_c > 0$  возможна только для тех мод поперечных колебаний среды, для которых

$$4\mathbf{g}_0^2(\mathbf{q}) > \bar{\Delta}(\mathbf{q}). \quad (22)$$

Учитывая то, что даже в кристаллах миллиметровых размеров набор волновых векторов фононных мод является практически непрерывным, можно быть уверенным, что если неравенство (22) выполняется для некоторой одной моды, то оно выполняется и для достаточно большого множества близких к ней нестабильных мод. Для тех мод, для которых неравенство (22) превращается в равенство, критическая температура  $T_c$  равна 0 К. Таким образом, можно полагать, что в интервале температур  $0 - T_{c \max}$  произойдет цепочка переходов, связанных с деформацией кристалла по нормальным координатам всех мод указанного множества. В результате окажется нарушенной трансляционная симметрия кристалла. Очевидно, что при  $T \rightarrow 0$  К сформируется доменная структура с размером домена, определяемым шириной области нестабильных мод в зоне Бриллюэна. На

размер доменов, конечно, влияет и степень несовершенства кристаллов.

Иными словами, рассматриваемая модель фазовых переходов под влиянием межзонного электрон-фононного взаимодействия описывает размытый фазовый переход второго рода. Ширина области размытия зависит от того, в какой области температур происходит деформация по нормальным координатам большинства нестабильных мод. Поскольку модель с гамильтонианом (1) построена на основе предположения о независимости деформаций по нормальным координатам различных мод, то ее выводы не будут справедливы для веществ, в которых моды взаимодействуют между собой непосредственно или через моды других ветвей колебаний кристаллической решетки. При наличии взаимодействия между модами, например, стрикции, деформация по нормальным координатам некоторого множества мод может происходить в результате одного скачка без обращения в ноль частот этих всех мод, т. е. посредством фазового перехода первого рода.

Представляет интерес анализ микропроцессов, последовательность которых приводит к ФП2. Начинается ФП2 с основного состояния  $|0\rangle$  высокосимметричной фазы, которое изменяется под влиянием процессов упорядочения флуктуативно. Возможность упорядочивающих флуктуаций обусловлена тождественностью равенств

$$|0\rangle = |I|0\rangle = U^+U|0\rangle, \quad (23)$$

где  $I$  – оператор единичного преобразования исходного вектора состояния  $||0\rangle$ . Оператор  $I$  можно представить в виде произведения эрмитово сопряженных унитарных операторов  $U^+$ ,  $U$ , один из которых ( $U$ ) вносит в структуру основного состояния  $|0\rangle$  когерентную деформацию в некотором участке кристалла. Таким образом, возникает новое основное состояние  $|U|0\rangle$ , в котором адиабатически происходит перераспределение электронов в каждой элементарной ячейке деформированного участка, понижающее энергию деформации. Деформированное состояние типа  $|U^+|0\rangle$  имеет противоположную по знаку деформацию, которая не понижает свою энергию взаимодействия с перераспределением электронов в ячейке, соответствующим деформации типа  $|U|0\rangle$ . Поэтому, если перераспределение электронной плотности понижает энергию деформации типа  $|U|0\rangle$ , то оно повышает энергию деформации типа  $|U^+|0\rangle$ , в результате чего деформация  $|U|0\rangle$  становится квазиравновесной, а  $|U^+|0\rangle$  – неравновесной и быстро распа-

дается. Таким образом, в кристалле накапливаются участки с деформацией типа  $|U|0\rangle$ , и при понижении температуры при  $T = T_c$  она становится равновесной. Распад неравновесной деформации еще перед ФП2 может проявляться в виде импульсов, подобных импульсам Баркгаузена при переполяризации сегнетоэлектриков [7–9]. Вероятность  $W(n)$  возникновения таких импульсов из  $n$  фононов рассчитана в теории когерентных деформаций [10]. Если деформация сформирована в среднем из  $\bar{n}$  фононов, то

$$W(n) = \frac{\bar{n}^n \exp(-\bar{n})}{n!}. \quad (24)$$

Таким образом, перед завершением структурной перестройки кристалла при ФП2 в нем можно наблюдать, как предвестников ФП2, импульсы разных энергий с распределением Пуассона, соответствующим  $W(n)$ . Эти импульсы распада состояния  $|U^+|0\rangle$  на стационарные состояния с определенным числом квантов появляются в среднем раньше, чем произойдет переход  $|0\rangle \rightarrow |U|0\rangle$ , так как их появление является следствием формирования упорядочивающей деформации кристалла и ее выделения из недеформированного состояния. Если система находится в области упорядоченной фазы, то при нагревании ее от 0 К импульсы не будут возникать, так как структурная перестройка не наступает до тех пор, пока температура не станет равной температуре перехода, а выше  $T_c$  равновесной структурой будет неупорядоченная фаза. Поэтому после перехода через  $T_c$  произойдет распад деформации, имевший место в упорядоченной фазе. Выделяющаяся при этом энергия будет такой же, как и при переходе из высокосимметричной фазы в упорядоченную.

1. В.Л. Бонч-Бруевич, Успехи физических наук **56**, № 1 (1955). 56.
2. Э.В. Бурсиан, Я.Г. Гиршберг, *Когерентные эффекты в сегнетоэлектриках* (Прометей, Москва, 1989), С. 127.
3. А.Е. Myasnikova, E.N. Myasnikov, and Z.P. Mastropas, *Teor. Mat. Fiz.* **157**, 1595 (2008).
4. L. Onsager, *Phys. Rev.* **65**, 117 (1944).
5. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика* (Наука, Москва, 1976).
6. М. Лэкс, *Флуктуации и когерентные явления* (Мир, Москва, 1974).
7. А.Е. Poladino, *J. Am. Ceram. Soc.* **48**, 476 (1965).

8. A.E. Poladino, L.G. Rubin, and J.S. Waugh, *J. Phys. Chem. Sol.* **26**, 391 (1965).
9. J.F. Schooley, W.R. Hosler, and M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 474 (1964).
10. Дж. Клаудер, Э. Сударшан, *Основы квантовой оптики* (Мир, Москва, 1970).

Получено 05.07.11

МІКРОПРОЦЕСИ ПРИ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДАХ  
ДРУГОГО РОДУ У КРИСТАЛАХ З СИЛЬНОЮ  
МІЖЗОННОЮ ЕЛЕКТРОН-ФОНОННОЮ  
ВЗАЄМОДІЄЮ

*Е.Н. Мясников, З.П. Мاستропас*

Резюме

У роботі теоретично розглянуто систему сильно взаємодіючих електронів і фононів у кристалі, яка зазнає при зміні температури перетворень, еквівалентних фазовому переходу другого роду зі зміщеннями положень рівноваги атомів. Показано, що розклади термодинамічного потенціалу за параметром порядку, прийняті у феноменологічній теорії Ландау, можуть приводити до положення рівноваги, що не відповідають якомуньбудь реальному стану кристала. Показано також, що при фа-

зових переходах з пониженням чи підвищенням температури стрибками виділяється енергія деформації у вигляді імпульсів типу імпульсів Баркгаузена.

MICROPROCESSES AT SECOND-ORDER PHASE  
TRANSITIONS IN CRYSTALS WITH STRONG  
INTERBAND ELECTRON-PHONON INTERACTION

*E.N. Myasnikov, Z.P. Mastropas*

Southern Federal University  
(Rostov-on-Don, Russia)

S u m m a r y

A system of strongly interacting electrons and phonons in a crystal has been considered. If the temperature changes, the system undergoes changes equivalent to those occurring at the phase transition of the second kind, when the equilibrium positions of atoms become shifted. It has been demonstrated that the expansion of the thermodynamic potential in a series in the order parameter, which is a standard routine in the Landau phenomenological theory, can lead to equilibrium states that do not correspond to any real state of the crystal. It has also been shown that, in the course of phase transitions that occur with varying temperature, the deformation energy is released in the form of Barkhausen-like pulses.