

多近邻作用双原子链和一维铁电体晶格振动*

徐文兰 陆卫

(中国科学院上海技术物理研究所, 红外物理国家重点实验室, 上海, 200083)

TM 221

摘要 用实空间方法研究了多近邻作用双原子链的晶格振动行为, 该模型是铁电体的最简单近似. 研究表明长程库仑力确实是铁电相变软模的重要起因, 并发现了杂质晶格振动的新特征.

关键词 晶格振动, 铁电体.

DIATOMIC CHAIN WITH MULTI-NEIGHBORS INTERACTION AND LATTICE VIBRATION OF ONE-DIMENSIONAL FERROELECTRIC*

XU Wen-Lan LU Wei

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract The lattice vibratoin behavior of the diatomic chain model with multi-neighbors was investigated using the real space method. This model is the simple approximation of the ferroelectric. The investigation demonstrates that the long range Coulomb force is really the important cause for the soft mode of phase transition. The new characteristic of the lattice vibration for the impurity was found.

Key words lattice vibration, ferroelectric.

引言

不同结构的铁电体有共同的自发极化特性提示我们可以脱离具体结构去研究自发极化. 历史上对许多物理问题研究往往从简单的一维模型开始, 而薄膜、准晶超晶格等铁电材料直接表现出一维特性. 即使在三维的体材料中, 由于极化发生在某个固定方向, 也可以在该方向上建立一维模型, 一维研究还可直观地画出原子的振动. 进一步简化, 可以把钙钛矿 ABO_3 结构中的 BO_3 原子团作为一个大原子, 从而把 ABO_3 看作双原子晶体. 而 N-VI 族的 $GeTe$ 、 $SnTe$ 本身就是双原子铁电体. 因此双原子一维链的研究是有意义的.

实验表明, 掺杂、固溶体可提高相变的居里-外斯温度^[1]. 为研究掺杂等非周期因素的作用, 我们采用了实空间求解方法^[2]. 并用多近邻作用模拟长程库仑作用. 以往人们是用倒空间的 Eward 方法来处

理长程库仑力的, 但从数学上往往不易看出物理本质, 更何况倒空间法根本无法研究缺乏空间平移性的掺杂等问题.

1 一维链模型

设有 AB 双原子链, 质量 m_1 和 m_2 , 电荷 $\pm e$, 原子间隔 a , 简谐近似下的运动方程为

$$m_i x_i = - \sum_{j \neq i} \varphi_{ij}(x_i - x_j) \quad (1)$$

作为近似, 考虑库仑作用到第四近邻, 如第一近邻间库仑作用为 $\beta = -2e^2/a^3$, 第二到第四近邻间库仑作用依次为 $\beta_2 = -\beta/8, \beta_3 = \beta/27, \beta_4 = -\beta/64$. 有

$$m_{2i+1} \frac{d^2 x_{2i+1}}{dt^2} = \beta_1(x_{2i+2} + x_{2i} - 2x_{2i+1}) + \beta_2(x_{2i+3} + x_{2i-1} - 2x_{2i+1}) + \beta_3(x_{2i+4} + x_{2i-2} - 2x_{2i+1}) + \beta_4(x_{2i+5} + x_{2i-3} - x_{2i+1}). \quad (2)$$

由晶格的周期性, 可设 $x_{2i+1} = Ae^{[q(2i-1)a - \omega t]}$ 等, 从而

* 国家重点基础研究发展规划(编号 G1998061404)资助项目
稿件收到日期 1999-05-06, 修改稿收到日期 1999-11-13

* The project supported by the State Key Basic Research and Development Plan of China (No. G1998061404)
Received 1999-05-06, revised 1999-11-13

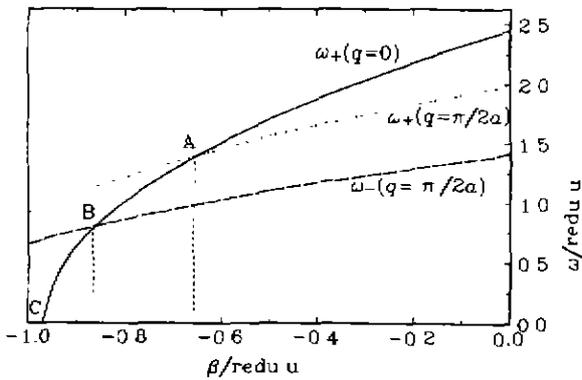


图1 布里渊区中心和边缘的 ω_{\pm} 随 β 的变化
Fig.1 The dependence of ω_{\pm} in the center and edge of Brillouin Zone on β

得到光学支(下标+)和声学支(下标-)的色散关系为

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{C(m_1 + m_2) \pm \sqrt{C^2(m_1 - m_2)^2 + 4m_1m_2D^2}}{2m_1m_2} \quad (3)$$

式(3)中, $C = 2(\beta_1 + \beta_3) + 4(\beta_2 \sin^2 qa + \beta_4 \sin^2 2qa)$, $D = -2(\beta_1 \cos qa + \beta_3 \cos 3qa)$, $\beta_1 = \alpha + \beta$, α 是短程力常数. 用约化单位取为1, 考察布里渊区中心和边缘的 ω_{\pm} 随 β 的变化情形, 见图1. β 的大小表示了长程力和短程力的抗争. 在 $\beta = 0$, 即只考虑第一近邻短程作用时, 得到一般教科书中的结果: 光学支和声学支被一个禁带隔开, 布里渊区中心($q = 0$)的光学模频率大于边缘($q = \pi/2a$)的光学模. 但当 $|\beta| > 54/83 \sim 0.65$ 时(点A), 布里渊区中心的光学模小于边缘的光学模. 到 $|\beta| > 216/251 \sim 0.86$ 时(点B), 它就开始掉入声学支中, 禁带消失. 稍后, 我们用实空间求本征函数的方法, 可以清楚地看到在低频区, 频率相邻的两个模往往一个是声学模, 另一个是光学模. 在 $|\beta| > 27/28 \sim 0.96$ 时(点C), $q = 0$ 的光学模为零. 本节的方法还是基于晶格周期性的倒空间方法.

2 实空间方法的计算和讨论

文献[2]介绍了从Dean方法^[3]发展而来的实空间方法, 并研究了一个五对角哈密顿体系的本征值问题. 我们现在不引入波矢, 设 $x_i = u_i e^{-i\omega t} / \sqrt{m_i}$, 方程组(2)可写成矩阵形式: $Hu = \omega^2 u$, H 是一个 $n \times n$ 实对称的九对角阵. n 是线链中的原子数, $H_{ij} = \varphi_{ij} / \sqrt{m_i m_j}$, $H_{ii} = -\sum_{j \neq i} \varphi_{ij} / m_i$, φ_{ij} 是原子间的力常数.

然后把求解极大维数的矩阵本征值问题化解为一系列求解 4×4 的矩阵本征值和特殊的递推关系问题. 虽然我们的计算方法可以用于极大数目原子链, 为了画面的清晰, 我们只对100个原子的链进行计算.

2.1 库仑作用的影响

图2表示了不同 β 值对振动态密度的影响. 取 $m_1 = 1, m_2 = 0.5$, 随 β 绝对值的增大, 低频区聚集起更多的振动模. 与图1以及第1节讨论一致: (1) 当 β 绝对值超过 β_A 时, 仍有明显的禁带, 但光学支下边缘的第51个本征函数有 $q = 0$ 的光学特色模(原胞质心不动), 见图3(a). 这个模就是Raman散射可以探测到的振动模, 而 $q = \pi/2a$ 的光学模(重原子保持不动)挪到了光学支的最高频. (2) 当 β 绝对值超过 β_B 时, 禁带消失, 光学模、声学模混在一起. 计算表明频率非常接近的两个模可以表现出不同的振动行为. (3) 考察C点 $\beta = 27/28$ 的低频模的行为. 最低的第一个模是声学模见图3(b), 而紧接的第二个模就有图3(a)的特点, 这就是说 $q = 0$ 的光学模因大的 β 值而挪到了极低频处.

由以上分析可见长程库仑力(这里用多近邻近似)确实是 $q = 0$ 光学模向低频方向移动(振动模软化)的原因.

2.2 掺杂

文献[4]已系统地研究了只考虑最近邻作用时, 掺杂对振动特性的影响, 但没有给出禁带模、高频局域模的具体振动图像. 用以上介绍的方法能形象地画出这些模式中原子的振动情况. 限于篇幅, 这里不再给出. 现在考虑多近邻作用下掺轻杂质情形. 如一维链中有一个杂质原子, 那么体系的哈密顿量中共

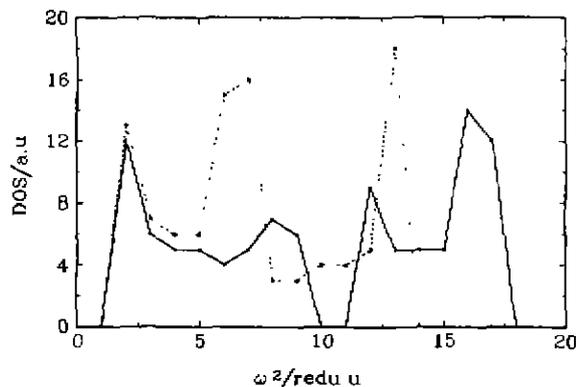


图2 β 值对振动态密度的影响, 实线为 $\beta = -0.8$, 虚线为 $\beta = -0.9$
Fig.2 The influence of β on the vibration density of states, the solid line is for $\beta = -0.8$ and the dashed line is for $\beta = -0.9$

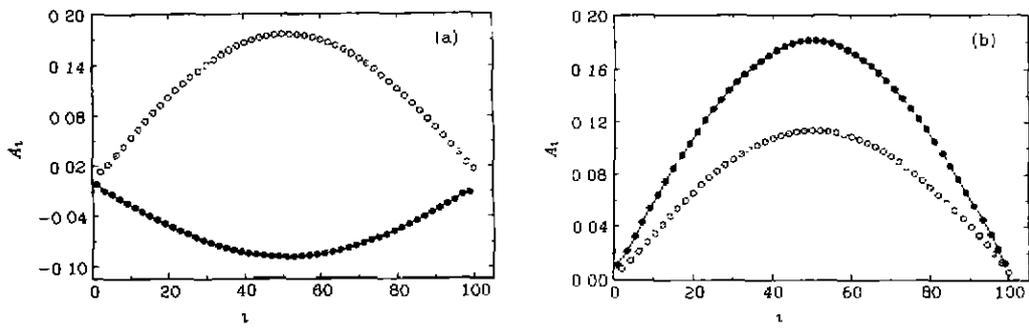


图 3 原子振动图像, 实心圆代表重原子, 空心圆为轻原子, A_i 为第 i 个原子振幅
Fig. 3 The atom vibrations, the solid circles are the heavy atoms, and the empty circles are the light atoms. A_i is the amplitude of the i th atom

有 5 个子矩阵不同于理想双原子链. 当 β 的绝对值比较小, 频谱有禁带时, 与只有最近邻的情况类似: 禁带模是声学模, 高频局域模是光学模. 后者的局域程度大于前者. 但由于多近邻作用的影响, 轻杂质产生的带外模和整个频谱一起红移了. 当 β 绝对值超过 β_B 时, 因为主晶的禁带消失, 态密度曲线只见高频局域模. 图 4 展示了这个模的图像. 由图可见, 当 β 绝对值超过 β_C 时, 态密度曲线中已不见任何局域模, 但我们仍然发现频率最高的第 100 个模是局域的 (由于与主频带离得近, 自然其局域程度要低一些), 而紧接的第 99 个模有类似于布里渊区边界的光学模振动特性. 可见, 大的长程作用使局域模淹没在主晶的谱中. 由于多近邻作用, 杂质对主频带中的振动模式也产生了影响. 上面考虑的还仅仅是质量缺陷模型. 也就是说杂质的引入只带来质量差异. 实验表明 PbTe 在正温度时不是铁电体, 而 SnTe 也只

是勉强地显示铁电性, 但两者混合, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($x > 0.2$) 就是铁电体. 如果只考虑最近邻作用, 掺杂或混晶的性质原则上是介于两种组元之间的. 这就无法解释上述现象. 但如在我们的多近邻模型中把与杂质有关的长程作用参数改变为 β' 态密度就发生了很大的变化: 局域模消失, 光学支下缘出现新峰, 见图 5(b), 这与最近邻模型相比有很大的差别. 作为对比, 图 5(a) 给出了质量缺陷模型的计算结果. 我们认为光学支下缘的这个新峰就有可能是 PbTe; Sn 的 Raman 谱中看到的软模. 看来, 杂质的引入改变了杂质附近电子云的分布, 从而改变了与其相联系的长程库仑作用.

3 结论

本文没有考虑非简谐作用, 因为在 SrTiO_3 和 KTaO_3 等一类位移性铁电体中非简谐作用是极其微

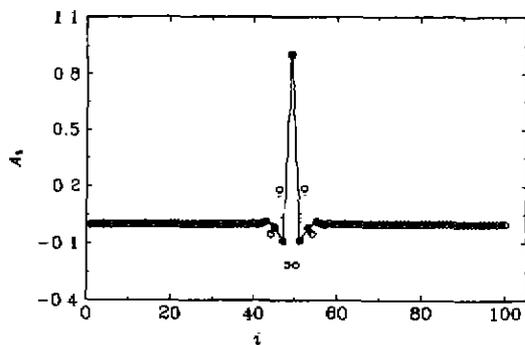


图 4 $\beta = -0.9$ 时第 49 个原子替代为轻杂质时高频振动模, 原子符号同图 3, 实方块为掺杂的轻原子

Fig. 4 The high frequency local vibration mode with the light impurity in the 49th site when $\beta = -0.9$, the symbols of the atoms are the same as in Fig. 3 and the solid box is the light impurity

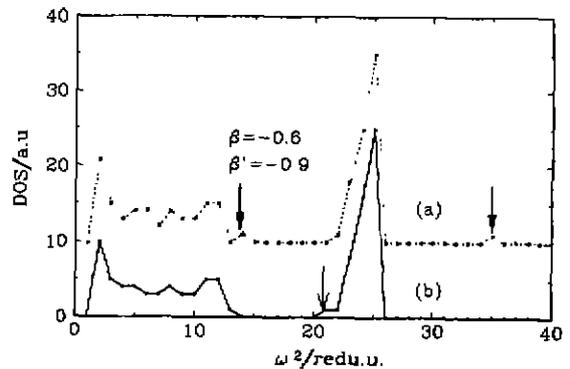


图 5 掺轻杂质的态密度, (a) 质量缺陷模型, 有高频局域模和禁带模, (b) 取 β' 不等于 β

Fig. 5 The density of states with the light impurity (a) the mass defect model, which reveals the high frequency local model and the forbidden mode; (b) $\beta' \neq \beta$

弱的. 当然对 BaTiO_3 这样的铁电体非简谐是不能忽略的. 因为我们已介绍了求本征函数的方法, 原则上也可用自洽近似去包含非简谐作用^[5]. 本文介绍的实空间方法, 除了研究掺杂、混晶外, 还可期望用来研究半导体与铁电体界面. 当然, 由于一维模型过于简单, 一些研究结果差强人意. 我们也就没考虑与实验的定量比较. 但仍然说明了一定的物理问题, 如长程作用对光学支的影响, 多近邻作用下的掺杂行为. 顺便指出, 如果我们把电子壳层视作质量很小的原子, 就可把近年来在解释铁电光学实验上获得成功的 Bilz 模型^[6]转化为我们的四原子多近邻模型. 用本文的方法同样可求体系的态密度、本征值和本征函数. 模型的完善和研究对象的拓宽正在进行之中.

REFERENCES

- [1] Kugel G E, Fontana M D, Mesli H. *et al.* Soft mode and long-range order in $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ for low Niobium concentrations, *Japanese J. Appl. Phys.*, 1985, **24**: 226
- [2] ZHENG Zhao-Bo. A new method for obtaining the eigenvectors of a block-tridiagonal hamiltonian, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1986, **19**: 689
- [3] Dean P. The vibrational properties of disordered systems: numerical studies, *Rev. Mod. Phys.*, 1972, **44**: 127
- [4] XU Wen-Lan. Vibration properties of impurities in zincblende structure, *Acta Physica Sinica* (徐文兰. 闪锌矿结构杂质振动特性的研究, *物理学报*), 1989, **38** (2): 290
- [5] Bitz H, Benedek G, Abussmann Holder. Theory of ferroelectricity: the polarizability model, *Phys. Rev.*, 1987, **B35**: 4840
- [6] Holma M, Chen Haydn. Phonon dispersion and anharmonicity in cubic KNbO_3 , *J. Phys Chem. Solids*, 1996, **57**: 1465
- [1] Kugel G E, Fontana M D, Mesli H. *et al.* Soft mode