

УДК 539.21

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРА ВОЗБУЖДЕНИЙ ЭЛЕКТРОНОВ В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ

С. А. Просандеев, А. Л. Губский, А. В. Фисенко, Н. М. Небогатиков

С использованием метода сильной связи проведен качественный анализ диэлектрической функции электронов. Особое внимание уделено отличию локального поля от среднего. Показано, что этот эффект очень велик в слоистых оксидах семейства перовскита. Проведены численные оценки вкладов в диэлектрическую функцию слоистых и кубических оксидов от внутриионных, межионных и внутризонных (плазменных) возбуждений электронов.

Среди сложных оксидов особого внимания заслуживают кубические и слоистые оксиды семейства перовскита (ОСП) в связи с сегнетоэлектрическими свойствами первых [1] и высокотемпературной сверхпроводимостью во вторых [2]. Оба эти свойства в существенной степени обусловлены способностью электронной системы к поляризации. В связи с этим представляет интерес расчет и анализ характеризующей эту поляризацию высокочастотной диэлектрической функции кристалла. Сложность задачи состоит в том, что ОСП относятся к ионно-ковалентным кристаллам [3], для которых еще недостаточно изучены ионные и ковалентные эффекты в электронной поляризации, а также их взаимное влияние. В настоящей работе эти вопросы качественно исследованы в рамках метода сильной связи, проведены численные оценки отдельных величин.

Опишем сначала результаты качественного исследования задачи. В рамках метода сильной связи выражение для расчета диэлектрической функции в приближении случайных фаз получено в [4]. Оно имеет вид

$$\epsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \rho(\mathbf{q}) \hat{\Lambda} \rho^*(\mathbf{q}), \quad (1)$$

где

$$\rho_{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) = (\alpha | \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) | \alpha'), \quad (2)$$

$$\hat{\Lambda} = \frac{v}{\Omega} (\hat{\mathbf{F}}^{-1} - \hat{\mathbf{V}})^{-1}, \quad (3)$$

$$V_{\alpha\alpha', \beta\beta'} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\alpha\alpha'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) v(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \rho_{\beta\beta'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}). \quad (4)$$

Здесь \mathbf{q} — квазиволновой вектор; ω — частота; Ω — объем элементарной ячейки; $\hat{\mathbf{F}}$ — матрица, определяемая векторами и энергиями одноэлектронных состояний кристалла, конкретный вид которой для нас сейчас не важен (см. в [4]); \mathbf{G} — векторы обратной решетки; $|\alpha\rangle$ — волновая функция α -го состояния электрона (индекс α включает в себя номер ячейки, номер атома в ячейке, номер орбитали на атоме); $v(\mathbf{q}) = 4\pi e^2/q^2$; e — заряд электрона.

Рассмотрим пример расчета диэлектрической функции для чисто ионного кристалла с простой кубической решеткой. Будем считать, что на каждом атоме имеются только два состояния электрона: одно — занятое s -типа, другое — пустое p -типа. Состояния p -типа (p_α , $\alpha=1, 2, 3$) будем считать энергетически вырожденными. Перекрытием орбиталей соседних

центров пренебрежем. Для описания волновых функций электронов выберем гауссианы вида (заметим, что с тем же успехом мы могли бы использовать, например, слэтеровские функции)

$$\begin{aligned} \varphi_s(\mathbf{r}) &= \kappa_s^{3/2} (2/\pi)^{3/4} \exp(-\kappa_s^2 r^2), \\ \varphi_{p\alpha}(\mathbf{r}) &= 4\kappa_p^{5/2} (2/\pi)^{3/4} x_\alpha \exp(-\kappa_p^2 r^2). \end{aligned} \quad (5)$$

В этом случае интегралы (2) легко вычислить аналитически. Подставляя результат в (4), получим

$$V_{\alpha, \beta} = 4\pi A \sum_{\mathbf{G}} \frac{(q_\alpha + G_\alpha)(q_\beta + G_\beta)}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \exp(-|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2/4\kappa^2), \quad (6)$$

где $\kappa^2 = (\kappa_s^2 + \kappa_p^2)/2$, $A = e^2 \kappa_p^5 \kappa_s^3 / 4\kappa^{10} \Omega$. Здесь и ниже приводятся матричные элементы только для нулевой ячейки. Указаны лишь те индексы, которые соответствуют возбуждению электронов в различные состояния p -типа.

В пределе $\kappa \rightarrow \infty$ при $\alpha = \beta$ сумма в (6) расходится. Причину этого легко увидеть, если произвести переход из обратного в прямое пространство. В прямом пространстве росту суммы в (6) при $\alpha = \beta$ с увеличением κ соответствует рост интеграла (по всему объему)

$$e^2 \iint d^3r d^3r' \frac{\rho_\alpha(\mathbf{r}) \rho_\alpha(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = 4e^2 A \Omega \kappa^3 / 3 \sqrt{\pi}, \quad (7)$$

который описывает энергию самодействия заряда с плотностью $\rho_\alpha(\mathbf{r})$, равной изменению электронной плотности, возникающему в поле возмущения потенциала. Однако учет такого самодействия не является физическим, вследствие чего соответствующий вклад в матрицу \hat{V} должен быть вычтен из (6). Ниже мы будем предполагать, что такое вычитание произведено не только для простой кубической решетки, но и для решетки с базисом.

Покажем, что используемый нами квантовомеханический подход в рассматриваемом простейшем случае дает известные формулы классической теории поляризации среды. Подставим для этого (6) за вычетом самодействия (7) в (3), учтем, что $F_{\alpha\beta} = F \delta_{\alpha\beta}$, в длинноволновом пределе получим

$$\hat{\Lambda}_{\alpha\beta}^{-1} = F^{-1} [(1 + f\chi) \delta_{\alpha\beta} + 4\pi\chi q_\alpha q_\beta / \mathbf{q}^2], \quad (8)$$

где $\chi = -AF$ — атомная поляризуемость,

$$f = 4\Omega \kappa^3 / 3 \sqrt{\pi} - 4\pi / 3 \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \exp(-\mathbf{G}^2 / 4\kappa^2) \quad (9)$$

— коэффициент, связывающий отличие локального поля от среднего с поляризацией. Находя обратную к (8) матрицу, подставляя результат в (1), после несложных преобразований найдем

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi / (1 - f\chi). \quad (10)$$

В пределе $\kappa \rightarrow \infty$ коэффициент f равен $4\pi/3$ и формула (10) переходит в известную формулу Лоренц—Лорентца.

Таким образом, в квантовомеханическом подходе удается получить формулы классической теории поляризации среды для простой кубической решетки. Аналогично нетрудно получить формулы и для решетки с базисом. В этом случае матрица \hat{V} имеет вид

$$\begin{aligned} V_{n\alpha, m\beta} &= -A_n^{1/2} A_m^{1/2} \left\{ 4\Omega \kappa_{nm}^3 / 3 \sqrt{\pi} \delta_{n\alpha} \delta_{m\beta} - 4\pi \sum_{\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{q} + \mathbf{G})(\mathbf{R}^n - \mathbf{R}^m) - \right. \\ &\quad \left. - |\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2 / 4\kappa_{nm}^2] \frac{(q_\alpha + G_\alpha)(q_\beta + G_\beta)}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \right\}, \end{aligned} \quad (11)$$

где n, m — номера атомов ячейки; α, β — номера p -орбиталей на атомах; $\kappa_n^2 = (\kappa_{sn}^2 + \kappa_{pn}^2)/2$; $\kappa_{nm}^2 = (\kappa_n^2 + \kappa_m^2)/2$; $A_n = e^2 \kappa_{pn}^5 \kappa_{sn}^3 / 4\kappa_n^{10} \Omega$; κ_{sn}, κ_{pn} — параметры

гауссианов (5) для n -го атома ячейки. Матрица \hat{f} , связывающая отличие локального поля от среднего с поляризацией, получается из длинноволнового предела выражения, стоящего в скобках (11), после исключения из него члена с $G=0$. В пределе $x_n \rightarrow \infty$ эти формулы переходят в известные формулы модели точно-поляризуемых ионов [5].

Рассмотрим теперь случай чисто ковалентного кристалла, в котором поляризация электронной плотности возникает не за счет поляризации электронных оболочек отдельных атомов, а за счет переноса заряда между атомами. Выделим два атома решетки. Пусть на каждом из них имеется только одно состояние электрона и оно имеет s -тип. Опишем эти состояния двумя ортогонализированными между собой гауссианами

$$\begin{aligned} \varphi_0(\mathbf{r}) &= \chi^{3/2} (2/\pi)^{3/4} \exp(-\chi^2 r^2), \\ \varphi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) &= (1-S^2)^{-1/2} [\varphi_0(\mathbf{r}-\mathbf{R}) - S\varphi_0(\mathbf{r})], \end{aligned} \quad (12)$$

где \mathbf{R} — соединяющий атомы радиус-вектор, $S = \exp(-\chi^2 \mathbf{R}^2/2)$. Подставляя (14) в (2), получаем

$$\rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = S(1-S^2)^{-1/2} [\exp(i(\mathbf{q} + \mathbf{G})\mathbf{R}/2) - 1] \exp(-|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2/8\chi^2). \quad (13)$$

В случае простой кубической решетки вычисление диэлектрической функции по плотностям (13) дает тот же результат, который можно было бы получить без учета локальных эффектов, т. е. без учета вклада в сумму (4) с $G \neq 0$. Возникает интересная ситуация, когда недиагональные матричные элементы микроскопической диэлектрической проницаемости отличны от нуля, а локальные эффекты отсутствуют. Это является следствием того, что при смещении электронного заряда на период решетки фактически распределение заряда изменяется только на границах кристалла, что не может привести к отличию локального поля от среднего.

Другая ситуация возникает в случае решетки с базисом. В результате переноса заряда между атомами ячейки в решетке могут возникнуть диполи, размеры которых сравнимы с межатомными расстояниями. В частности, такая ситуация возможна в ОСП, в которых при приложении электрического поля электроны возбуждаются в основном с атомом кислорода на переходные элементы [6]. Относительную величину поляризации, создаваемую этими диполями, оценим ниже.

Рассмотрим теперь вопрос о взаимном влиянии двух описанных выше видов поляризации. В квантовомеханическом подходе это означает учет двух видов возбуждений электронов — внутриионных и межионных. В электростатическом подходе можно считать, что имеются две подсистемы поляризуемых частиц: одна с поляризуемостью χ_1 (на единицу объема), другая с поляризуемостью χ_2 . Диэлектрическую проницаемость в этом случае можно определить, находя связь полной поляризации со средним электрическим полем

$$\epsilon = 1 + 4\pi(\chi_1 + \chi_2 + \lambda g)/(1 - f_{11}\chi_1 - f_{22}\chi_2 + \lambda h), \quad (14)$$

где $\lambda = \chi_1\chi_2$; $g = f_{12} + f_{21} - f_{11} - f_{22}$; $h = (f_{11}f_{22} - f_{12}f_{21})/4\pi$; \hat{f} — матрица, связывающая отличие локального поля от среднего с поляризацией. В интересующем нас случае ОСП типа ABO_3 , $g < 0$, $h \approx 0$. При этих условиях нетрудно показать, что диэлектрическая проницаемость за счет взаимного влияния двух подсистем будет возрастать.

Нами на примере BaTiO_3 проведены численные оценки вклада межионных возбуждений электронов в диэлектрическую функцию. Для расчета мы воспользовались гауссианами, найденными в [7] в рамках метода самосогласованного поля для изолированных атомов. Вместо плотностей (2) рассчитывались матричные элементы оператора импульса, к которым в длинноволновом пределе эти плотности легко преобразовать [8]. Последние сводятся к четырем независимым интегралам

$$\begin{aligned} D_a &= (d_{x^2}R_d, \hat{D}_p R_p^z d_{x^2}^z), \quad D_\pi = -(d_{xy}R_d, \hat{D}_p R_p^z d_{xy}^z), \\ D_\delta &= (d_{x^2-y^2}R_d, \hat{D}_p R_p^z d_{x^2-y^2}^z), \quad D_0 = (d_{z^2}R_d, \hat{D}_s R_s^z s^z), \end{aligned} \quad (15)$$

где $\hat{D}_p = \partial/\partial r - 1/r$, $\hat{D}_s = \partial/\partial r + 2/r$. В интеграле слева стоит произведение угловой и радиальной частей волновой функции d -состояния переходного элемента, справа — произведение радиальной части волновой функции p -состояния кислорода на d (s)-угловую гармонику. Индекс вверху обозначает ось, на которой расположен атом кислорода; переходной элемент находится в центре системы координат. Результаты численного расчета интегралов (15) приведены в табл. 1.

Таблица 1
Результаты численного расчета интегралов [15]

Тип интеграла	SrTiO ₃ 3.69	BaTiO ₃ 3.808	La ₂ CuO ₄ 3.573	La ₂ CuO ₄ 4.575
D_σ	-0.23	-0.22	-0.13	-0.05
D_π	-0.21	-0.18	-0.09	-0.02
D_δ	-0.04	-0.04	-0.02	0.00
D_0	-0.03	-0.02	-0.01	-0.01

Примечание. Ниже химической формулы кристалла указано межатомное расстояние между переходным элементом и атомом кислорода (а. е.).

Для описания зон электронных состояний использована модель Вольфрама [9], которая была уже раньше применена для расчета электронного строения точечных дефектов [10], оптических характеристик [6] и потенциального рельефа атомов [11] в ОСП. Параметры модели взяты из книги Харрисона [3].

В результате расчетов получено, что электронная поляризуемость, обусловленная возбуждением электронов между p -состояниями кислорода и d -состояниями переходного элемента (с учетом возбуждения в π - и s -состояния) составляет $8.5 \text{ \AA}^3/\text{яч.}$ (частотную зависимость диэлектрической функции см. в [6]). Практически такой же результат получен нами в кластерном подходе для кластера TiO_6^{8-} . Найденная величина оказывается близкой к той, которую использовал Слэтер в модели точно-поляризуемых ионов: $9.3 \text{ \AA}^3/\text{яч.}$ [5]. Однако Слэтер для достижения согласия теории с экспериментом резко завысил поляризуемость кислорода, видя в большой поляризуемости O^{2-} причину сравнительно больших показателей оптического преломления ОСП. Результаты настоящей работы свидетельствуют о том, что причиной этого эффекта может служить также большая степень ковалентности химической связи и обусловленный этим большой вклад межзонных возбуждений электронов в диэлектрическую проницаемость.

Выше мы рассматривали только диэлектрические ОСП. В металлах наряду с уже описанными возбуждениями надо дополнительно учитывать внутризонные (плазменные) возбуждения электронов. Последние являются длинноволновыми и поэтому не приводят к отличию локального поля от среднего.

Подобно тому, как это сделано в [4], вклад внутризонных возбуждений электронов в матрицу микроскопической диэлектрической проницаемости можно представить как добавку к диагональному матричному элементу с $G=0$. В этом случае соответствующий вклад в диэлектрическую функцию входит аддитивно

$$\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \omega_p^2(\mathbf{q})/\omega^2 + 4\pi\chi(\mathbf{q}, \omega), \quad (16)$$

где $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ — обобщенная электронная поляризуемость, обусловленная внутризонными и межзонными возбуждениями электронов, в которой уже учтены локальные эффекты (расчет этой части диэлектрической функции производится точно так же, как и для диэлектриков); ω_p — плазменная частота, определяемая формулой [3]

$$\omega_p^2(\mathbf{q}) = 4\pi e^2 / \hbar^2 w \sum_{\mathbf{k}\tau} f_{\mathbf{k}\tau} \left(n_{\mathbf{q}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \right)^2 \epsilon_{\mathbf{k}\tau}, \quad (17)$$

где \hbar — постоянная Планка; w — объем кристалла; $n_{\mathbf{q}} = \mathbf{q}/q$; $\epsilon_{\mathbf{k}\tau}$, $f_{\mathbf{k}\tau}$ — энергия и число заполнения состояния электрона с квазимпульсом \mathbf{k} в зоне проводимости с номером τ .

В [6] в этом подходе проанализирована диэлектрическая функция натрий-вольфрамовых бронз. Интегралы (15) и вклад от межзонных возбуждений в высокоэнергетические состояния не рассчитывались, а определялись из эксперимента. Получено, что межзонные возбуждения электронов приводят к смягчению плазменной частоты до ~ 2 эВ. В настоящей работе с использованием гауссианов из [7] проведен численный расчет

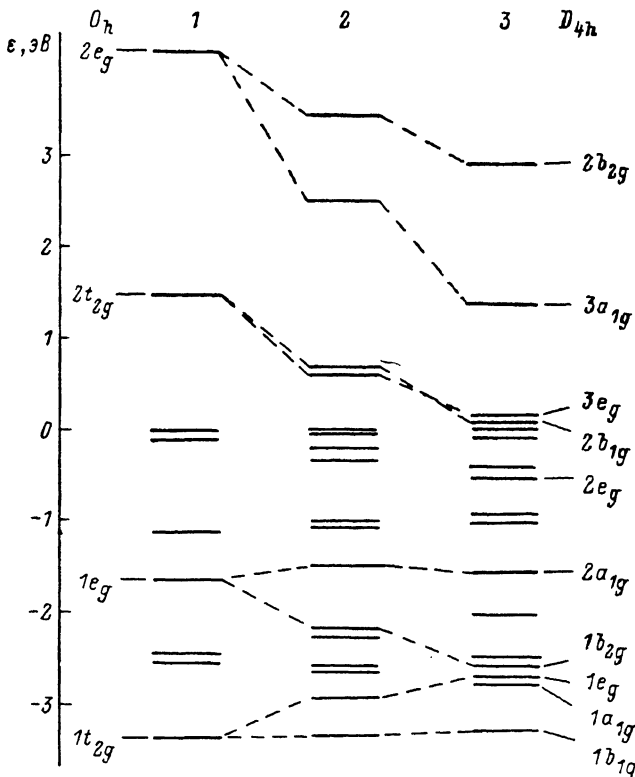


Рис. 1. Зависимость плазменной частоты и плотности электронных состояний в гипотетическом тетрагональном $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ от положения уровня Ферми.

вкладов от межзонных и внутрizonных возбуждений электронов в диэлектрическую функцию медь-содержащих слоистых ОСП.

Расчет диэлектрической функции требует использования какой-либо модели электронного строения кристалла. Для выяснения особенностей этого строения в слоистых ОСП нами проведены расчеты электронного строения кластеров CuO_6^{10-} D_{4h} -симметрии методом ССП— X_α -рассеянных волн [12]. Расстояние между атомом меди и атомами кислорода $O^{x,y}$, расположенными в экваториальной плоскости, взято равным 1.89 Å, а расстояние до атомов кислорода O^z , лежащих на главной оси симметрии, изменялось от 1.89 (1) до 2.16 (2) и 2.42 Å (3). Радиусы атомных сфер меди и кислорода определялись из условия совпадения величин самосогласованного потенциала на границах касающихся сфер и равны 0.975 и 0.915 Å соответственно.

На рис. 1 приведена зависимость энергетического спектра электронов кластера CuO_6^{10-} от межатомного расстояния Cu—O . За нуль отсчета энергии принято положение $1a_{2g}$ -орбитали. Детальные результаты расчета

Таблица 2

Энергии молекулярных орбиталей и распределение парциального электронного заряда (в %) в кластере CuO_6^{10-} [3]

Орбитали (D_{4h})	Энергия, эВ	Сфера $O^{x,y}$		Сфера O^z		Сфера Cu		
		$l=0$	$l=1$	$l=0$	$l=1$	$l=0$	$l=1$	$l=2$
$2b_{2g}^*$	2.93	0.4	10.4					47.4
$3a_{1g}$	1.37	0.1	2.2		20.9	0.7		36.0
$3e_g$	0.14		8.2		2.5			47.4
$2b_{1g}$	0.10		3.8					72.3
$1a_{2g}$	0.00		19.5					
$2a_{2u}$	-0.10		4.0	0.1	28.9		0.2	
$3e_u$	-0.42	0.1	18.2		0.2		1.5	
$2e_g$	-0.54		0.9		26.8			21.4
$1b_{1u}$	-0.95		17.6					
$2e_u$	-1.02		3.0		28.3		0.1	
$2a_{1g}$	-1.58	0.1		0.8	14.1	1.6		44.4
$1e_u$	-2.04	0.2	13.1		4.4		1.5	
$1a_{2u}$	-2.53		10.9	0.7	4.9		1.2	
$1b_{2g}$	-2.63	0.1	9.6					48.5
$1e_g$	-2.72		7.6		5.3			23.7
$1a_{1g}$	-2.80	0.4	13.4	0.1	0.7	5.8		11.6
$1b_{1g}$	-3.32		10.8					21.0
Парциальный заряд в сфере, в ед. e		0.03	3.98	0.03	4.09	0.16	0.15	8.85

* На $2b_{2g}$ -орбитали находится один электрон.

электронного строения кластера CuO_6^{10-} (3), геометрия которого соответствует кристаллу $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ [13], представлена в табл. 2.

Из полученных результатов видно, что верхние валентные молекулярные орбитали образованы в результате ковалентного смешивания $\text{Cu}3d$ - и $\text{O}2p$ -атомных орбиталей. Относительный вклад как $\text{O}2s$ -, так и $\text{Cu}4s$ -, $\text{Cu}4p$ -орбиталей в них невелик. Нижние по энергии орбитали ($1b_{1g}$, $1a_{1g}$, $1e_g$, $1b_{2g}$) являются связующими, а орбитали с энергиями больше нуля разрыхляющими. В средней части спектра расположены несвязующие $\text{O}2p$ -состояния, по разбросу энергий которых оценена величина интеграла ($pp\sigma$) ~ 1 эВ. Собственные энергии $\text{O}2p$ - и $\text{Cu}3d$ -состояний, определенные соответствующим усреднением энергетического спектра электронов кластера, оказались близкими: их разность составляет лишь 0.45 эВ. Отметим, что с учетом потенциалов Маделунга -1.98 , -1.94 , 1.40 , 1.46 e/Å на атомах Cu, La, $\text{O}^{x,y}$, O^z соответственно эта картина не изменяется (см. также [14]). Кроме того, разность между энергиями $2p$ -уровней атомов $\text{O}^{x,y}$ и O^z также невелика: ~ 0.4 эВ.

Все сказанное выше дает основание использовать для описания зонной структуры слоистых оксидов модель сильной связи с минимальным базисом, включающем d -состояния атомов меди и $2p$ -состояния атомов кислорода. В рамках этой модели закон дисперсии в двух энергетически вырожденных (за счет существования в элементарной ячейке двух слабо связанных атомов меди) зонах проводимости имеет вид [15]

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \left\{ \Delta^2 + (\mu^2 + 2 - C_x - C_y) V_\sigma^2 + \frac{1}{2} V_\sigma^2 [(2 - C_x - C_y - 2\mu^2)^2 + 3(C_y - C_x)^2]^{1/2} \right\}^{1/2}, \quad (18)$$

где ε_0 — полусумма, а Δ — полуразность энергий $3d$ -уровня меди и $2p$ -уровня кислорода; $C_x = \cos ka$; a — период решетки в плоскости xy ; $\mu = \tilde{V}_x/V_\sigma$; V_σ , \tilde{V}_x — интегралы ($pd\sigma$)-взаимодействия для связей Cu—O, лежащих в плоскости xy и перпендикулярно к ней соответственно. Согласно модели [15], в зоне (18) имеется $x+1$ дырка.

Для определения величин параметров модели описанные выше результаты численного расчета электронного строения кластеров CuO_6^{10-} аппроксимировались моделью сильной связи. При этом зависимость интегралов $(pd\sigma)$ - и $(pd\pi)$ -взаимодействий от расстояния $\text{Cu}-\text{O}$ R представлялась в двух формах: экспоненциальной $C \exp(-\gamma R)$ и степенной $B (R/r_B)^{-n}$, где r_B — боровский радиус. Получено, что $C_\sigma = 59.3$ эВ, $\gamma_\sigma = 1.004$ а. е.⁻¹, $B_\sigma = 293.6$ эВ, $n_\sigma = 4.065$; $C_\pi = 33.2$ эВ, $\gamma_\pi = 1.020$ а. е.⁻¹, $B_\pi = 167.8$ эВ, $n_\pi = 4.127$.

С использованием этих данных нами по формуле (17) проведен расчет зависимости неэкранированного значения плазменной частоты от величины энергии Ферми. Результаты приведены на рис. 2. На этом же рисунке показана нормированная на единицу плотность электронных состояний в зоне проводимости. Штрихом отмечено положение уровня Ферми в гипотетическом тетрагональном La_2CuO_4 . При увеличении концентрации

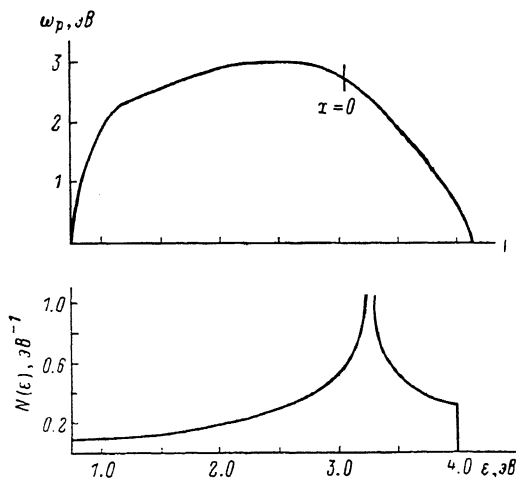


Рис. 2. Зависимость энергетического спектра электронов кластера CuO_6^{10-} (D_{4h}) от межатомного расстояния $\text{Cu}-\text{O}$ (см. текст).

легирующей добавки Ва или Sr плотность состояний на уровне Ферми уменьшается, но плазменная частота растет, достигая в максимуме ~ 3 эВ. Точка максимума приходится на энергию, при которой средняя по поверхности Ферми обратная масса равна нулю. Отметим, что речь выше шла о плазменных колебаниях в плоскости xy . Усредненная по направлениям в (17) плазменная частота составляет в максимуме ~ 2.4 эВ.

Низкоэнергетические плазменные возбуждения электронов должны быть и в другом слоистом оксиде — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. В кристаллической структуре этого оксида в качестве повторяющихся элементов можно выбрать две плоскости CuO_2^{2-} и расположенную между ними цепочку CuO_3^{3-} . Зоны электронных состояний, связанные с плоскостями, описываются законом дисперсии (18), если в последнем сделать замену $\mu^2 \rightarrow 1/2\mu^2$, что является следствием уменьшения в этом оксиде координационного числа атомов меди по атомам кислорода, расположенным на оси z . Закон дисперсии в цепочке получается из (18) при $C_y = 1$. Интегралы V_σ , \tilde{V}_σ соответствуют в этом случае связям $\text{Cu}-\text{O}$, лежащим вдоль оси x и перпендикулярно к ней соответственно.

В двух квазидвумерных и одной квазиодномерной зонах имеются четыре вакансии. При этом квазиодномерная зона практически полностью пуста, а две квазидвумерные зоны заполнены примерно наполовину [16, 17]. Качественное отличие от электронного строения $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ состоит лишь в пересечении уровнем Ферми квазиодномерной зоны в области малых k . Отметим, что в этом случае возникает любопытная возможность притяжения электронов в квазиодномерной зоне за счет отрицательно-

сти диэлектрической функции в области малых k . Однако этот механизм притяжения в общем случае не справедлив для электронов в квазидвумерной зоне.

Рассмотрим теперь вопрос о влиянии на диэлектрическую функцию слоистых ОСП межзонных возбуждений электронов. Основываясь на том, что в случае титаната бария зонный и кластерный подходы дали практически одинаковые результаты, мы воспользовались более простым, кластерным, подходом.

Построенные на орбиталях кластера VO_6 (D_{4h}) матричные элементы оператора импульса имеют вид

$$\begin{aligned}(b_{2g}, \nabla_x b_{1u}) &= (c_0/\sqrt{5}) [\sqrt{3} (D_\sigma - D_\delta) + \sqrt{5} D_0], \\ (b_{2g}, \nabla_x e_{1u}^\pi) &= (c_x^\pi c_0/\sqrt{5}) \bar{D}_\delta, \\ (b_{2g}, \nabla_x e_{2u}^\pi) &= (c_{xy}^\pi c_0/2\sqrt{10}) (3D_\sigma + D_\delta), \\ (b_{2g}, \nabla_x e_{3u}^\pi) &= (c_{xy}^\pi c_0/2\sqrt{10}) (-D_\sigma + D_\delta - 2\sqrt{5} D_0),\end{aligned}\quad (19)$$

где c_0 — коэффициент в кластерной орбитали перед d -функцией атома B ; c_{xy} , c_z — коэффициенты перед групповыми орбиталями атомов кислорода, расположенных в плоскости xy и на оси z соответственно; тильдой обозначен интеграл, соответствующий возбуждению электронов с атома B на атомы O^z .

Энергии орбиталей, необходимые для расчета электронной поляризуемости, взяты из табл. 2, межцентровые интегралы (15) рассчитаны с использованием гауссианов из [7] (табл. 1). В результате расчетов найдено, что вклад в высокочастотную диэлектрическую проницаемость, обусловленный межзонными возбуждениями электронов, в слоистых оксидах составляет для $n=(001)$ величину 0.06, а для $n=(100)$ — 0.09. Эти вклады оказываются много меньшими, чем для кубических ОСП, тем не менее именно они определяют поведение коэффициентов оптического поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях. Отметим, что при расчете этих коэффициентов необходимо также учесть возбуждение электронов в низколежащие d -состояния атомов лантана и бария [18].

Перейдем к исследованию внутризонных возбуждений электронов в слоистых оксидах. В табл. 3 приведены результаты нашего расчета усредненной по эквивалентным атомам решетки матрицы \hat{f} , связывающей отличие локального поля от среднего с поляризацией. Величины параметров χ_{mn} считались равными $4/a$ независимо от значений индексов n и m . Отметим, что проведенный нами расчет матрицы \hat{f} в приближении точечно-поляризуемых ионов дал практически те же результаты во всех случаях, кроме матричного элемента, связывающего атомы меди и кислорода: получено 58.2 вместо 47.6.

Таблица 3

Усредненная по эквивалентным атомам матрица \hat{f} , связывающая отличие локального поля от среднего с поляризацией в гипотетическом тетрагональном La_2CuO_4

Поляризация	$O^x - O^x$	$O^x - O^y$	$O^x - O^z$	$O^x - La$	$O^x - Cu$	$O^y - O^y$	$O^y - O^z$	$O^y - La$
(100)	7.9	14.3	2.9	-4.1	47.6	7.9	-1.7	7.9
(001)	-3.3	-16.3	11.4	8.6	-27.1	-3.3	11.4	8.6
	$O^y - Cu$	$O^z - O^z$	$O^z - La$	$O^z - Cu$	$La - La$	$La - Cu$	$Cu - Cu$	
(100)	-17.3	6.0	4.4	-3.2	4.2	3.8	7.9	
(001)	-27.1	0.6	3.4	18.6	4.1	4.9	-3.3	

С помощью матрицы f нетрудно рассчитать суммарные величины поляризации на атомах i -го сорта $P^{(i)}$

$$P_{\alpha}^{(i)} = n_i \chi_i \left(E_{\alpha} + \sum_{j\beta} f_{i\alpha, j\beta} P_{\beta}^{(j)} \right), \quad (20)$$

где E — среднее поле; n_i, χ_i — число эквивалентных атомов i -го сорта и их поляризуемость (на единицу объема). Определяя из (20) связь полной поляризуемости с электрическим полем, можно найти вклад в диэлектрическую проницаемость, обусловленный внутривещными возбуждениями электронов. Результаты проведенного нами исследования этого вклада свидетельствуют о том, что при условии слабой поляризации атома меди он достаточно хорошо описывается формулой Лоренц—Лорентца. Подобный результат был получен Слэтером для кубических ОСП [5].

При численной оценке рассматриваемого вклада в диэлектрическую проницаемость с использованием реалистических значений атомных поляризуемостей [19] и с учетом отличия локального поля от среднего получено, что он оказывается ~ 2 . Это приводит к уменьшению плазменной частоты примерно в $\sqrt{3}$ раз, что соответствует значению 1.8 эВ. Отметим, что смягчение плазменной частоты возможно также за счет корреляционных и поляронных эффектов, приводящих к сужению зоны проводимости [20], за счет больших амплитуд колебаний атомов в тетрагональной фазе с волновым вектором, соответствующим переходу в ромбоэдрическую фазу [21], в которой вблизи уровня Ферми открывается щель [14], за счет возбуждения электронов в низколежащие d - и f -состояния La и Ba [18]. Таким образом, особенностью спектра возбуждений электронов в металлических ОСП является наличие в нем низкоэнергетического ~ 2 эВ плазменного возбуждения.

В табл. 3 обращает на себя внимание большая величина матричного элемента f_{Cu-Ox} для поляризации в направлении (100). Этот элемент примерно в 25 раз больше, чем коэффициент Лоренца $4\pi/3$. Результаты проведенных нами расчетов свидетельствуют о том, что увеличение волнового вектора в направлении (100) обратного пространства приводит к резкому уменьшению f_{Cu-Ox} . Из этого следует, что в случае больших смещений атомов меди из centrosymmetричных позиций (например, за счет тепловых колебаний) возможно образование цепочек ионов $Cu-O-Cu-O\dots$ с сильно скоррелированными смещениями [22]. Для образования таких цепочек необходимы резкая дисперсия частоты колебаний атомов в направлении (100) обратного пространства, постоянность частоты в большей части плоскости (100) этого же пространства, почти полная компенсация сил дальнего действия и ближнего действия для одного из атомов ячейки [23]. При этих условиях в диэлектриках при некоторой температуре возникает сегнетоэлектрическое (антисегнетоэлектрическое) упорядочение. В металлах при тех же условиях возможно спаривание электронов с векторами k_F и $-k_F$, принадлежащих плоскости (100).

Направления смещений атомов меди в плоскости xu определяются ангармонической частью потенциала межатомного взаимодействия. Последний формируется четырьмя основными вкладами: потенциалом короткодействующих сил; потенциалом электростатического поля, создаваемого заряженными ионами решетки; потенциалом поля поляризации; потенциалом вибронного взаимодействия. Первый минимален вдоль направления (110), два следующих — вдоль (100), последний в отличие от кубических ОСП мал по абсолютной величине и слабо зависит от направления смещения. Короткодействующие силы наиболее сильно зависят от межатомного расстояния, в связи с чем вероятными направлениями смещения атомов меди при низких температурах являются направления (110). Подобно этому в $BaTiO_3$ атомы титана смещаются в направлении (111) [11, 24, 25], в которых потенциал короткодействия относительно слаб. Отметим, что в $CaTiO_3$, имеющем меньший период решетки, происходят повороты октаэдров кислорода. В слоистых ОСП, по-видимому, имеет место промежуточная ситуация, когда ни смятие, ни смещения ато-

мов еще не происходят, но соответствующие моды являются мягкими. При увеличении периода решетки может быть заморожено смещение, а при уменьшении периода смятие.

Изолированности цепочек могут способствовать совместные с атомом меди смещения атомов O^y , которые приводят к компенсации электрического поля вдоль оси y . За счет смещения атомов O^z в противоположном направлении может происходить усиление электрического поля вдоль цепочки.

Скоррелированность смещений может иметь наряду с указанной и другую природу — вибронную [11]. Для оценки этого эффекта нами рассмотрен линейный кластер $Cu-O-Cu$. На атомах меди учтено $d_{x^2-y^2}$, а на атоме кислорода p_x -состояние, ориентированное вдоль кластера. Получено, что энергия корреляции смещений атомов меди, обусловленная изменением при смещениях атомов интегралов $(pd\sigma)$ -взаимодействия, может быть описана формулой

$$\epsilon_{\text{кор}} = - (3/32)^{1/2} n_{\sigma}^2 I_{\sigma} |V_{\sigma}| x_1 x_2 / R^2, \quad (21)$$

где I_{σ} — определенная в [3] степень ковалентности химической связи, которая при равенстве энергий d -уровня меди и p -уровня кислорода равна единице; x_1, x_2 — проекции на ось x векторов смещения атомов меди. Обращает на себя внимание острая направленность корреляции смещения.

Подстановка в (21) определенных выше параметров метода сильной связи дает величину $-7.7x_1x_2/R^2$ эВ, что при смещениях $5.2 \cdot 10^{-2}$ Å [26] вдоль оси x составляет -66 К. Это заметно меньше, но сравнимо с энергией корреляции, обусловленной электронной поляризацией.

Корреляцией смещений атомов меди в цепочках можно объяснить полосы диффузного рассеяния, наблюдаемые экспериментально при дифракции электронов на решетке $YBa_2Cu_3O_7$ [27]. К сожалению, пока не ясно, насколько этот эффект обусловлен динамикой решетки, а насколько — статическими смещениями, которые возможны, например, вблизи кислородных вакансий. Удвоение периода, наблюдаемое в [27], может быть связано с чередованием смещений атомов меди вдоль направлений (110) и (1—10).

Сильная поляризация атома кислорода при смещении атома меди в кристалле $YBa_2Cu_3O_7$ подтверждается результатами нашего расчета коэффициента $f_{Cu-O_{\sigma}}$, величина которого при поляризации вдоль направления (100) равна 83.1 (при усреднении по эквивалентным атомам ячейки коэффициент, рассчитанный для плоскости CuO_2^{σ} , уменьшится примерно вдвое). Это несколько меньше, чем в $La_{2-x}Ba_xCuO_4$, однако, учитывая разницу в объемах элементарных ячеек, можно показать, что величины локальных полей в этих кристаллах примерно одинаковы.

В заключение подчеркнем необходимость учета межзонных возбужденных электронов в оценках величины электронной поляризации кубических ОСП, а также учета низкоэнергетического плазменного возбуждения в металлических ОСП. Подчеркнем ту особенность ОСП, которая состоит в сильном отличии локального поля от среднего при смещениях переходных элементов из центросимметричных позиций либо при их замещении на сильно поляризуемые ионы. К сожалению, в последнем случае из-за большого размера иона вероятно смятие решетки.

Л и т е р а т у р а

- [1] Иона Ф., Шурале Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 555 с.
- [2] Bednorz J. G., Müller K. A. Z. Phys. B, 1986, vol. 64, N 22, p. 188—194.
- [3] Харрисон У. А. Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983, т. 2. 332 с.
- [4] Hanke W. R. Phys. Rev. B, 1973, vol. 8, N 10, p. 4585—4590.
- [5] Slater J. C. Phys. Rev., 1950, vol. 78, N 6, p. 748—761.
- [6] Просандеев С. А., Фисенко А. В., Винников Э. В. и др. УФЖ, 1985, т. 30, № 3, с. 465—471.
- [7] Phys. Sci. Data (ed. by S. Husinaga), 1984, vol. 16.

- [8] Достижения электронной теории металлов / Под ред. П. Цише и Г. Леманна. М.: Мир, 1984. 652 с.
- [9] *Volfram T., Ellialtioglu S.* Phys. Rev. B, 1982, vol. 25, N 4, p. 2697—2714.
- [10] *Просандеев С. А., Фисенко А. В., Саченко В. П., Куприянова Н. М.* УФЖ, 1987, т. 32, № 11, с. 1690—1698.
- [11] *Ведринский Р. В., Винников Э. В., Куприянов М. Ф., Просандеев С. А.* ФТТ, 1987, т. 29, № 1, с. 297—299.
- [12] *Саченко В. П., Гегузин И. И., Колесников В. В. и др.* ФММ, 1977, т. 44, № 6, с. 1127—1132.
- [13] *Jorgensen J. D., Schüttler H. B., Hinks D. G. et al.* Phys. Rev. Lett., 1987, vol. 58, N 10, p. 1024—1027.
- [14] *Mattheiss L. F.* Phys. Rev. Lett., 1987, vol. 58, N 10, p. 1028—1030.
- [15] *Просандеев С. А.* Изв. СКНЦ ВШ. Естественные науки, 1988, № 3, с. 50—60.
- [16] *Mattheiss L. F., Hamann D. R.* Sol. St. Commun., 1987, vol. 63, N 5, p. 395—399.
- [17] *Herman F.* Phys. Rev. B, 1987, vol. 36, N 13, p. 6904—6914.
- [18] *Тимошевский А. Н.* ФНТ, 1987, т. 13, № 8, с. 838—842.
- [19] *Радецки А. А., Смирнов Б. М.* Параметры атомов и атомных ионов. М.: Энергоатомиздат, 1986. 344 с.
- [20] *Александров А. С., Елесин В. Ф., Кабанов В. В.* ЖЭТФ, 1984, т. 86, № 5, с. 1937—1945.
- [21] *Ashkenazi J., Kuper C. G., Tук R.* Sol. St. Commun., 1987, vol. 63, N 12, p. 1145—1148.
- [22] *Просандеев С. А., Небогатиков Н. М., Фисенко А. В.* Тез. VII Междугосударственного семинара-выставки «Получение, исследование и применение прозрачной сегнетокерамики». Юрмала, 1988, с. 73—76.
- [23] Динамические свойства твердых тел и жидкостей / Под ред. С. Лавси и Т. Шпрингера. М.: Мир, 1980. 491 с.
- [24] *Берсукер Б. И., Везтер Б. Г.* ФТТ, 1967, т. 9, № 9, с. 2652—2660.
- [25] *Турик А. В., Хасабов А. Г.* ФТТ, 1985, т. 27, № 5, с. 2510—2515.
- [26] *Oyanagi H., Ihara H., Matsubara T. et al.* Jap. J. Appl. Phys., 1987, vol. 26, N 7, p. L1233—L1236.
- [27] *Tanaka M., Terayuchi M., Tsuda K., Ono A.* Jap. J. Appl. Phys., 1987, vol. 26, N 7, p. L1237—L1239.

Ростовский-на-Дону государственный
университет
НИИФ
Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию
5 ноября 1987 г.
В окончательной редакции
15 марта 1988 г.